

Univerzita Karlova v Praze
Matematicko-fyzikální fakulta



Michal Maixner

Studium interakčních a adhezních energií polyanilínových modelů s povrchy
vybraných materiálů metodami kvantové chemie

Katedra chemické fyziky a optiky

Vedoucí bakalářské práce:
prof. RNDr. Ing. Jaroslav Burda, DrSc.

Studijní program: Fyzika
Studijní obor: Obecná fyzika

Praha 2013

Ďakujem prof. Burdovi za čas a úsilie pri konzultáciách ohľadom tejto práce a za poskytnutú možnosť pracovať na tejto práci. Taktiež ďakujem zamestnancom MetaCentra za poskytnutý výpočtový priestor a mojím schopným kamarátom za poskytnutie pomoci pri riešení problémov pri práci s počítačom a jeho programami. V neposlednom rade ešte musím poďakovať kolegom z Ostravy za poskytnutie ich experimentálnych údajov z meranie spektier.

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracoval samostatně a výhradně s použitím citovaných pramenů, literatury a dalších odborných zdrojů.
Beru na vědomí, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorského zákona v platném znění, zejména skutečnost, že Univerzita Karlova v Praze má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona.

V Praze, 31.07. 2013

Michal Maixner

Názov práce: Štúdium interakčných a adhézných energií polyanilínových modelov s povrchmi vybraných materiálov metódami kvantovej chémie

Autor: Maixner Michal

Katedra: Katedra chemické fyziky a optiky, Ke Karlovu 3, 121 16
Praha 2

Vedúci: prof. RNDr. Ing. Jaroslav Burda, DrSc.

Abstrakt:

Táto práca sa zaoberá vlastnosťami polyanilínu na kremičitej podložke, konkrétne jeho adhéznou energiou a spektrami polyanilínu s rôznymi nábojmi, vypočítanými metódami kvantovej chémie. Vypočítané spektra boli porovnané s experimentálnymi. Na optimalizáciu komplexného modelu bola použitá metóda DFT ω -B97XD s bázou 3-21G a pre výpočet vibračných spektier bola použitá metóda DFT ω -B97XD s bázou 6-31G(d,p). Pre výpočet energie bola použitá metóda DFT ω -B97XD s bázou 6-31G*. Zistená adhézna energia interpoláciou pre nekonečne dlhý retiazok činila 1,9kcal/mol. Vypočítané Ramanové spektrá boli nafitované na experimentálne data. Takto zistené spektrum sa v hrubých rysoch zhodovalo s experimentálnym, aj keď pri detailnejšom pohľade bolo vidieť rozdiely spôsobené nezahrnutím prostredia a interakcií polyanilínových retiazkov medzi sebou.

Kľúčové slová: polyanilín, adhézna energia, infračervená spektroskopia, Ramanová spektroskopia, kvantová chémia

Title: Computational Study of the Interaction and adhesion energies of polyaniline models with surfaces of the selected materials

Author: Maixner Michal

Department: Department of Chemical Physics and Optics, Ke Karlovu 3,
121 16 Prague 2

Supervisor: prof. RNDr. Ing. Jaroslav Burda, DrSc.

Abstract:

This work is focused on the properties of polyaniline placed on the model of silicate surface, namely its adhesion energy and spectra of polyaniline with different charge, computed by means of quantum chemistry. Computed spectra were compared with experimental data. The DFT method ω -B97XD with 3-21G base was used for optimization of the complex model and for determination of vibrational spectra the DFT method ω -B97XD with 6-31G(d,p) base was used. Evaluation of the adhesion energy DFT method ω -B97XD with 6-31G* base was used. The adhesion energy computed by interpolation to infinite polymer was 1,9kcal/mol. Computed Raman spectra was fit to experimental data. Spectrum found by this method was similar to experimental in some approximation, but more detail look would reveal some differences caused by not including of environment and of interaction between polyaniline

Keywords: polyaniline, adhesion energy, infrared spectra, Raman spectra, quantum chemistry

Obsah

Úvod	1
1. Teoretický úvod	2
1.1 Približné metódy riešenia kvantovo-mechanistických výpočtov	2
1.1.1 Schrödingerova rovnica	2
1.1.2 Atómové jednotky	2
1.1.3 Bornova-Oppenheimerova aproximácia	3
1.1.4 Hartreeho-Fockove rovnice	3
1.1.5 Metóda LCAO a Roottanova verzia Hartreeho-Fockových rovníc	4
1.1.7 Metóda SCF	6
1.1.8 Metóda DFT	6
1.2 Vibračné spektrá systému	7
1.2.1 Normálne koordináty vibračnej úlohy a GF problém	8
1.2.2 Harmonický oscilátor	10
1.2.3 Ramanové spektrá	11
1.2.4 Druhy vibračných spektier	11
1.3 Parametre výpočtov	12
2 Výsledky	14
2.1 Geometria modelu polyanilínu	14
2.2 Geometria modelu podložky	15
2.3 Geometria modelu komplexu	17
2.4 Výpočet adhézne energie	18
2.5 Spektrá	20
2.5.1 Spektrá neutrálneho modelu polyanilínu	21
2.5.2 Spektrá nabitého modelu polyanilínu	23
2.5.3 Porovnanie vypočítaných Ramanových spektier s experimentálnym	27
Záver	31
Zoznam tabuliek	32
Citovaná literatúra	33

Úvod

Štúdium vodivých polymérov patrí k rozšíreným témam vedeckého výskumu za posledných 20 rokov. Ich vlastnosti ako ľahká produkcia, rozdielnosť zmeny ich vodivosti v prítomnosti rôznych chemických látok, schopnosť správať sa ako polovodiče, rôzne optické vlastnosti ako závislosť farebnosti na elektrochemických podmienkach, chemické vlastnosti ako schopnosť oxidácie a redukcie či rôzne mechanické vlastnosti vedú na početné praktické aplikácie. Vodivé polyméry sa používajú napríklad v senzoch zisťujúcich prítomnosť rôznych chemikálií, v elektronických zariadeniach schopných prispôbovať svoj tvar (ako klávesnica s možnosťou zrolovania), rôzne bezkontaktné karty, užitie pri vývoji „neviditeľných“ lietadiel, ktoré môžu meniť svoje sfarbenie v závislosti na okolí, či rôzne náterové hmoty.

Použitie vodivých polymérov na kremičitých vrstvách umožňuje získanie užitočných materiálov s výnimočnými fyzikálno-chemickými a optickými vlastnosťami ako zvýšená tepelná vodivosť, pevnosť či závislosť elektrickej vodivosti na teplote.

V tejto práci bola študovaná adhézna energia polyanilínu na kremičitej podložke a jeho infračervené a Ramanové spektrá. Keďže spektrá polyanilínu na kremičitej podložke sú ovplyvnené rôznym prostredím, vypočítané Ramanové spektrá boli porovnané s experimentom.

1 Teoretický úvod

1.1 Približné metódy riešenia kvantovo-mechanistických výpočtov

1.1.1 Schrödingerova rovnica

Výpočty kvantovo-mechanistických systémov popisuje Schrödingerova rovnica, ktorej tvar vyzerá ako:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi = \hat{H} \psi \quad (1)$$

pre neznámu funkciu ψ nazývanou vlnová funkcia. Parametre systému sú zahrnuté v operátore H nazývanom hamiltonián.

Pre kvantovú chémiu je však dôležitý skôr stacionárny stav molekuly. Ten je popísaný nečasovou Schrödingerovou rovnicou, ktorá sa dostane zo Schrödingerovej rovnice separovaním vlnovej funkcie na priestorovú a časovú závislosť. Priestorová časť vlnovej funkcie (ψ') potom spĺňa rovnicu:

$$E\psi' = \hat{H}\psi' \quad (2)$$

kde E je konštanta predstavujúca vlastné čísla hamiltoniánu, občas nazývaná vlastná energia.

Pre dostatočne zložité systémy je rovnica (2) prakticky neriešiteľná, preto je potrebné použiť približné metódy a numerické výpočty. Systémy počítané v tejto práci túto zložitosť spĺňajú.

1.1.2 Atómové jednotky

Keďže štandardné jednotky (meter, joule ...) sú optimalizované pre použitie v bežných životných podmienkach, bude zrejme vhodné pre popisovanie mikrosystémov zadefinovať iné jednotky. Vhodným výberom sa taktiež môžeme zbaviť množstva konštánt, ktoré budeme môcť z rovníc odstrániť.

Pre jednotku dĺžky preto zavedieme *Bohrov polomer* definovaný vzťahom:

$$a_0 = \frac{4\pi\hbar^2 \epsilon_0}{m_e e} \quad (3)$$

kde ϵ_0 je permitivita vákua, m_e a e sú hmotnosť a náboj elektrónu. Veľkosť Bohrovho polomeru je $5,2918 \cdot 10^{-11} m$. Vo fyzike táto hodnota predstavuje najpravdepodobnejšiu vzdialenosť elektrónu od jadra vodíku. Pre jednotku dĺžky je tiež používaná jednotka angstrom (\AA), ktorej veľkosť je $10^{-10} m$.

Pre jednotku energie je používaná jednotka hartree s definíciou:

$$E_0 = \frac{e^2}{4\pi a_0 \epsilon_0} \quad (4)$$

a veľkosťou $4,3598 \cdot 10^{-18} \text{J}$. Vo fyzike táto hodnota popisuje elektrostatickú potenciálnu energiu základného stavu atómu vodíku. V chémii sa tiež používa jednotka kilokalórie na mol s hodnotou $1 \text{ kcal/mol} = 4,184 \text{ kJ/mol}$.

Pre hmotnosť a náboj sa používajú hodnoty elektrónu, tj. $m_e = 9,1095 \cdot 10^{-31} \text{kg}$, $e = 1,6022 \cdot 10^{-19} \text{C}$. Vzťahy v nasledujúcich oddieloch už budú pracovať s týmito jednotkami.

1.1.3 Bornova-Oppenheimerova aproximácia

Pre molekulu vo vákuu môžeme previesť hamiltonián do tvaru:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \frac{\Delta_i}{M_i} - \frac{1}{2} \sum_{j=1}^m \Delta_j - \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n \frac{Z_j}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|} + \sum_{i=1}^m \sum_{j>i}^m \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \quad (5)$$

kde R_i sú polohy jednotlivých jadier, M_i ich hmotnosti, Z_i ich protónové čísla, a r_i polohy elektrónov. Prvý člen v hamiltoniáne predstavuje kinetickú energiu jadier, druhý elektrónov, tretí interakciu medzi elektrónmi a jadrami, štvrtý medzi elektrónmi a posledný medzi jadrami. Keďže jadrá sú omnoho ťažšie než elektróny, ich pohyb takmer nereaguje na pohyb elektrónov, preto prvý člen je možné zanedbať a odstrániť prechodom do sústavy spojennej s jadrami. Posledný člen ostáva konštantný, keďže zanedbávame pohyb jadier.

1.1.4 Hartreeho-Fockove rovnice

Keďže všetky častice, z ktorých sa systém skladá sú fermióny, musí byť vlnová funkcia antisymetrická. To sa dá zabezpečiť (alebo využiť) hľadaním riešenia tvaru:

$$\psi''(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_m) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \sum_p (-1)^{\text{sgn } p} P(\chi_1(\vec{r}_1), \dots, \chi_n(\vec{r}_n)) \quad (6)$$

nazývaného Slaterov determinant. Suma naznačuje sčítanie cez všetky permutácie daných elektrónov v spinorbitáloch χ_1, \dots, χ_n .

Pre celkovú energiu platí:

$$E[\psi] = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle \quad (7)$$

Ak si zavediem coulombický (J_i) a výmenný (K_i) operátor tvaru:

$$J_i = \int \frac{\chi_i^*(\vec{r}_2) \chi_i(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_2 \quad (8)$$

$$K_i = \int \frac{\chi_i^*(\vec{r}_2) P_{12} \chi_i(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_2 \quad (9)$$

môžem zaviesť fockov operátor v tvare:

$$\hat{F}_i = \hat{H}_i^{core} + \sum_{j=1}^m (J_j - K_j) \quad (10)$$

kde

$$\hat{H}_i^{core} = -\frac{\Delta_i}{2} - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} \quad (11)$$

potom z minimalizácie energie (7) môžem z variačného princípu odvodiť Hartreeho-Fockove rovnice v tvare:

$$\hat{F}_i \chi_k(\vec{x}_i) = \varepsilon_i \chi_k(\vec{x}_i) \quad (12)$$

kde fockov operátor pôsobí na elektrón i v spinorbitále k. Členy (9) a (8) v rovnici (12) spôsobujú jej nelineárnosť a je preto nutné rovnicu riešiť iteratívne.

Celkovú energiu systému je možno počítať pomocou vlastných čísel fockovho operátoru:

$$E = \frac{1}{2} \sum_i^{occ} (\varepsilon_i + H_{ii}) \quad (13)$$

kde occ naznačuje, že sa sčíta cez všetky obsadené spinorbitáli a pre H_{ii} platí:

$$H_{ii} = \left\langle \chi_i \left| \hat{H}_i^{core} \right| \chi_i \right\rangle \quad (14)$$

1.1.5 Metóda LCAO a Roothanova verzia Hartreeho-Fockových rovníc

Vlnová funkcia v Schrödingerovej rovnici sa hľadá na hilbertovom priestore. Keďže sa jedná o nekonečnedimenzionálny priestor, rozklad vlnovej funkcie do bázy je prakticky nemožný. Preto sa pri výpočtoch berie do úvahy len určitý počet báзовých funkcií. Zrejme platí, že čím viac báзовých funkcií zoberiem v úvahu, tým presnejší výsledok dostanem, no výpočet bude náročnejší. V metóde LCAO pracujem s ortonormalizovanými báзовými funkciami popisujúcimi atómové orbitály. Pri tejto metóde sa riešenie Schrödingerovej rovnice zjednoduší na hľadanie koeficientov rozkladu vlnovej funkcie do bázy.

Pre ich príjemné matematické vlastnosti sa ako bázové funkcie často berú Gaussove (15) funkcie, prípadne ich vyjadrenie pomocou guľových funkcií (16), (kde sa polohový vektor vyjadri v polárnych súradniciach):

$$g(\alpha, n, l, m, \vec{R}, \vec{r}) = N(\alpha, n, l, m) (r_x - R_x)^n (r_y - R_y)^l (r_z - R_z)^m e^{-\alpha(\vec{r}-\vec{R})^2} \quad (15)$$

$$g(\alpha, n, l, \vec{R}, \vec{r}) = N(\alpha, n, l) Y_{ln}(\varphi, \theta) r^l e^{-\alpha(\vec{r}-\vec{R})^2} \quad (16)$$

Výhodou ich použitia je jednoduchosť výpočtu koeficientov rozkladu, no ich presnosť je nižšia než voľba Slaterových orbitálov:.

$$s(\zeta, n, \vec{R}, \vec{r}) = N_s(\zeta, n) |\vec{r} - \vec{R}|^{n-1} e^{-\zeta|\vec{r}-\vec{R}|} \quad (17)$$

Pri voľbe Slaterových orbitálov je na výpočty náročné počítanie integrálov. Problémy sa dajú zmierniť voľbou kontrahovaných Gaussových funkcií:

$$G_i(n, l, m, \vec{R}, \vec{r}) = \sum_{j=1}^d a_j^i g_j(\alpha_j^i, n, l, m, \vec{R}, \vec{r}) \quad (18)$$

kde sa koeficienty a_j^i , α_j^i zväčša optimalizujú na Slaterové orbitály a d udáva dĺžku kontrakcie.

Ak si do Hartreeho-Fockových rovníc dosadím rozklad spinorbitálov (χ_i) do mnou zvolenej bázy (ϕ_j), najčastejšie sa volia funkcie (15)-(18):

$$\chi_i = \sum_{j=1}^K c_j^i \phi_j \quad (19)$$

a predpokladám, že všetky priestorové orbitály sú plne obsadené elektrónmi (tj. ich celkový spin je 0) dostanem Roothanové rovnice:

$$\sum_{\nu=1}^K \left(H_{i\mu\nu}^{core} + \sum_{\lambda=1}^K \sum_{\delta=1}^K P_{\lambda\delta} \left((\mu\nu|\delta\lambda) - \frac{1}{2}(\mu\lambda|\delta\nu) \right) \right) c_\nu^i = \sum_{\nu=1}^K \epsilon_i S_{\mu\nu} c_\nu^i \quad (20)$$

kde K ide 0 do $N/2$ (N =počet elektrónov systému) a:

$$H_{i\mu\nu}^{core} = \langle \phi_\mu | H_i^{core} | \phi_\nu \rangle \quad (21)$$

$$P_{\lambda\delta} = 2 \sum_{i=1}^K c_\lambda^i c_\delta^{i*} \quad (22)$$

$$(\mu\nu|\delta\lambda) = \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 \phi_\mu^*(\vec{r}_1) \phi_\nu(\vec{r}_1) r_{12}^{-1} \phi_\delta^*(\vec{r}_2) \phi_\lambda(\vec{r}_2) \quad (23)$$

$$S_{\mu\nu} = \int d\vec{r} \phi_\mu^*(\vec{r}) \phi_\nu(\vec{r}) \quad (24)$$

rovnica (19) sa dá prepísať ako maticová Roothanova verzia Hartreeho-Fockových rovníc:

$$FC = SC\varepsilon \quad (25)$$

kde S sa nazýva prekrivova matica.

Energiu systému dostanem v tvare:

$$E = \sum_{\mu=1}^K \sum_{\nu=1}^K \left(P_{\nu\mu} H_{\mu\nu} + \frac{1}{2} \sum_{\lambda=1}^K \sum_{\delta=1}^K P_{\nu\mu} P_{\lambda\delta} \left((\mu\nu|\delta\lambda) - \frac{1}{2} (\mu\lambda|\delta\nu) \right) \right) \quad (26)$$

1.1.7 Metóda SCF

Pre numerické výpočty sa hľadá riešenie Roothaanovej verzie Hartreeho-Fockových rovníc metódou SCF skladajúcou sa z nasledujúcich krokov:

1.Špecifikovanie molekuly (sada atómových čísel Z_A a jadrových koordinát \mathbf{R}_A) a sady bázových funkcií

2.Vypočítanie $(\mu\nu|\delta\lambda)$ a maticových elementov H^{core} a S

3.Diagonalizovanie matice S a získanie transformačnej matice X .

4.Odhadnutie matice hustoty P

5.Spočítanie matice F

6.Transformovanie matice F pomocou X : $F' = X^+ F X$

7.Diagonalizovanie F' na získanie C' a ε

8.Vypočítanie $C = X C'$

9.Sformovanie novej matice P pomocou nového C

10.Zistenie, či procedúra skonvergovala (tj. či nová matica hustoty je v určenej miere rovnaká než pôvodná). Ak nie, pokračovanie krokom 5 s novou maticou P inak polozenie predošlej matice C a ε za výsledok výpočtu.

Ako kritérium konvergenie sa používa veľkosť smerodajná, príp. absolútnej odchýlky elementov matice hustoty.

1.1.8 Metóda DFT

Keďže Hartreeho-Fockove rovnice zanedbávajú korelačnú energiu používa sa v poslednej dobe výpočet energie metóda DFT. Táto metóda využíva Hohenbergových-Kohnových teorémov, z ktorých prvý hovorí, že celková energia systému je jednoznačne určená rozložením hustoty elektrónov a druhý tvrdí, že na výpočet základného stavu systému je možné použiť variačný princíp daný vzťahom:

$$E_0 \leq E[\rho] = \int \rho(\vec{r}) v(\vec{r}) d\vec{r} + F[\rho] \quad (27)$$

za podmienky

$$N = \int \rho(\vec{r}') d\vec{r}' \quad (28)$$

kde v je vonkajší potenciál, F je tzv. univerzálny potenciál (keďže nezávisí na usporiadaní jadier v systéme), ktorý sa dá za použitia funkcionálu kinetickej energie a funkcionálu elektrón-elektrónovej interakcie rozpísať ako:

$$F[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (29)$$

kde $T_s[\rho]$ je funkcionál kinetickej energie neinteragujúcich elektrónov, $J[\rho]$ je funkcionál coulombickej repulzie elektrónov a $E_{xc}[\rho]$ je funkcionál výmennej, korelačnej a kinetickej energie jadrá a elektrónov:

$$E_{xc}[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho] + V^{ee}[\rho] - J[\rho] \quad (30)$$

Keďže tvar funkcionálu (30) nepoznáme, je potrebné ho aproximovať. Užitím variačného princípu sa dajú odvodiť Kohnove-Shamove rovnice .

$$\left(-\frac{\Delta}{2} + v_{eff} \right) f_i = \epsilon_i f_i \quad (31)$$

kde v_{eff} je Kohnov-Shamov efektívny potenciál tvaru:

$$v_{eff}(\vec{r}) = v(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + v_{ve}(\vec{r}) \quad (32)$$

v ktorom v_{ve} vystupuje ako symbol pre potenciál výmennej energie tvaru:

$$v_{ev}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (33)$$

pričom najťažšia časť tejto metódy je zistenie konkrétneho tvaru E_{xc}

1.2 Vibračné spektrá systému

Keďže každý kvantový stav systému má jednoznačne určenú energiu a prechod z jedného stavu do druhého môže viesť k emisii alebo absorpcii svetla o časovej frekvencii:

$$\nu = \frac{E_m - E_n}{h} \quad (34)$$

prípadne priestorovej frekvencii:

$$\tilde{\nu} = \frac{E_m - E_n}{hc} \quad (35)$$

kde E_m , E_n sú energie stavu m a n , h je plancková konštanta a c je rýchlosť svetla.

Pokiaľ sa jedná o prechod medzi vibračnými stupňami voľnosti systému, frekvencia absorbovaného/emitovaného fotónu môže byť v oblasti infračervenej (zhruba $5000\text{-}25\text{ cm}^{-1}$).

1.2.1 Normálne koordináty vibračnej úlohy a GF problém

Ak si zadefinujem súradnice systému ako:

$$\rho_k = \sqrt{m_i} d_{ij} \quad (36)$$

kde m_i je hmotnosť atómového jadra a d_{ij} je j-tá zložka vzdialenosti i-tej častice od jej referenčnej polohy, (pre ktorú je systém v rovnovážnej polohe), môžem pre kinetickú energiu (T) systému písať:

$$2T = \sum_{i=1}^{3N} \dot{\rho}_i^2 \quad (37)$$

kde N je počet atómov v systéme.

Potenciálna energia V bude daná vzájomnými vzdialenosťami jednotlivých atómov. Pokiaľ sa systém nachádza v minime potenciálnej energie a pokiaľ je toto minimum dostatočne výrazné a hlboké, molekula vibruje len v okolí tohto minima a potenciálnu energiu je možné rozložiť do Taylorovej rady:

$$V = V_0 + \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial V}{\partial \rho_i} \right)_0 \rho_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{3N} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial \rho_i \partial \rho_j} \right)_0 \rho_i \rho_j + \dots \quad (38)$$

Ak vložím počiatok potenciálnej energie do minima, bude $V_0=0$ a keďže sme v minime, bude taktiež druhý člen v (38) nulový. Ak teda zanedbám tretí a vyšší rád v ρ , môžem pre potenciál písať:

$$2V = \sum_{i,j=1}^{3N} f_{ij} \rho_i \rho_j \quad (39)$$

Kde f_{ij} je príslušná konštanta vzniknutá z druhej derivácie v (38). Ak transformujem súradnice d_{ij} na súradnice vyjadrujúce nezávislé vibračné stupne voľnosti (r) a ďalších 6 súradníc dopĺňujúcich r a daných vzťahmi:

$$T_\alpha = \frac{\sum_{j=1}^N m_j d_{j\alpha}}{\sqrt{\sum_{j=1}^N m_j}}; \alpha = 1, 2, 3 \quad (40)$$

$$\tilde{\mathbf{L}}\mathbf{G}^{-1}\mathbf{L} = \mathbf{E} \quad (48)$$

$$\tilde{\mathbf{L}}\mathbf{F}\mathbf{L} = \Lambda \quad (49)$$

kde Λ je diagonálna matica a \mathbf{E} je jednotková matica, bude v súradniciach \mathbf{Q} daných vzťahom:

$$\mathbf{r} = \mathbf{L}\mathbf{Q} \quad (50)$$

platí:

$$2T = \tilde{\mathbf{Q}}\dot{\mathbf{Q}} \quad (51)$$

$$2V = \tilde{\mathbf{Q}}\Lambda\mathbf{Q} \quad (52)$$

a platí:

$$\mathbf{L}^{-1}\mathbf{G}\mathbf{F}\mathbf{L} = \Lambda \quad (53)$$

a teda Λ je diagonálna matica vlastných hodnôt (λ_k) matice \mathbf{GF} a \mathbf{L} je matica im prislúchajúcich vlastných vektorov. Elementy L_{ik} matice \mathbf{L} vyjadrujú normalizovanú amplitúdu vibračných koordinát r_i v k -tom normálnom vibračnom móde s frekvenciou:

$$v_k = \frac{\sqrt{\lambda_k}}{2\pi} \quad (54)$$

Ak miesto súradníc r chcem pracovať v súradniciach ρ , potrebujem nájsť transformačnú maticu medzi ρ a \mathbf{Q} (\mathbf{l}_v), ktorú je možné spočítať vzťahom:

$$\mathbf{l}_v = \mathbf{M}^{-1/2}\tilde{\mathbf{B}}_v\mathbf{F}\mathbf{L}\Lambda^{-1} \quad (55)$$

s koeficientami $l_{ia,k}$.

1.2.2 Harmonický oscilátor

Za predpokladu Bornovej-Oppenheimerovej aproximácie, využitím šperácie vlnovej funkcie a aproximácii vychádzajúcich z toho, že vibračné pohyby sa dejú len v malom regióne okolo rovnovážnej polohy možno hamiltonián seprovať podľa jednotlivých koordinát Q_k a tým dostať klasickú rovnicu harmonického oscilátoru s vlastnými energiami tvaru:

$$E_v^k = h\nu_k \left(n_k + \frac{N_k}{2} \right) \quad (56)$$

kde n_k nadobúda hodnoty $1,2,\dots$ a N_k je stupeň degenerácie normálnej vibrácie (jednej frekvencií prislúchajú viaceré nezávislé normálne módy opísané súradnicami q_k)

1.2.3 Ramanové spektrá

Infračervené spektrá je možné merať pomocou absorpcie alebo emisie infračerveného žiarenia molekulou. Spektroskopické štúdium látky sa dá však robiť aj iným spôsobom, definujúcim Ramanovú spektroskopiu.

Pri interakcií molekuly so svetlom môže dôjsť k zmene energetického stavu molekuly. Pokiaľ k zmene nedôjde, rozptýlené svetlo bude s rovnakou frekvenciou (Rayleighov rozptyl) ako vstupujúce, pokiaľ však molekula prejde na inú energetickú hladinu, frekvencia rozptýleného svetla sa zmení o $\Delta E/h$, kde ΔE je rozdiel medzi konečnou a pôvodnou energetickou hladinou. V spektre rozptýleného svetla sa tak okrem excitačnej línie nachádza aj línia s frekvenciou $\nu_0 + \Delta E/h$.

Absolútne hodnoty rozdielu medzi frekvenciou excitačnej línie a posunutej línie, tj $\nu_r = \Delta E/h$ sa nazývajú Ramanové frekvencie. Línie posunuté od excitačnej línie smerom k väčším vlnovým dĺžkam sa nazývajú Stokesové línie a smerom k menším anti-Stokesove línie.

1.2.4 Druhy vibračných spektier

Pri popise infračervených a Ramanových spektier budem používať niektoré názvy druhov vibrácií, ktoré v tejto kapitole popíšem.

Valenčná vibrácia: je to valenčná vibrácia medzi 2 atómami

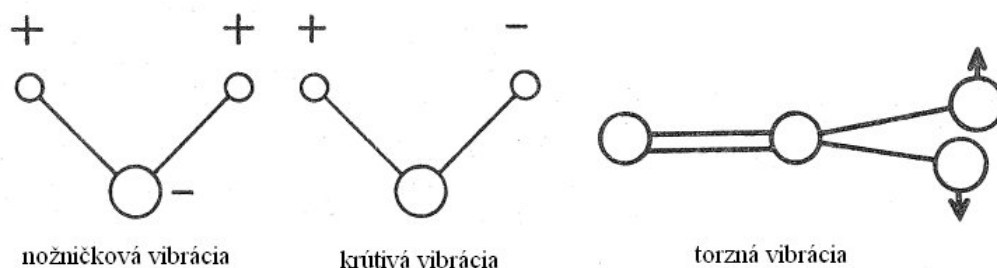
Nožničková vibrácia: je vyobrazená na obrázku 1. + značí pohyb smerom k čitateľovi v rovine kolmej na rovinu obrázku, - znamená pohyb opačný.

Krúživá vibrácia: je vyobrazená na obrázku 1. + značí pohyb smerom k čitateľovi v rovine kolmej na rovinu obrázku

Torzná vibrácia: je vyobrazená na obrázku 1. Dvojitá väzba značí, že za atómom úplne vľavo je ešte ďalší a tieto tri spoločne udávajú nehybnú rovinu.

Rovinná vibrácia: je to vibrácia pri ktorej kmity prebiehajú v rovine danej určitou skupinou atómov (v prípade tejto práce sú to vibrácie vodíkov v rovine uhlíkového kruhu).

Mimorovinná vibrácia: je to vibrácia, kde kmity prebiehajú mimo roviny danej vyššie.



Obr. 1: vyobrazuje vybrané druhy vibrácií. + značí pohyb smerom k čitateľovi v rovine kolmej na rovinu obrázku, - znamená pohyb opačný, dvojitá väzba značí, že za atómom úplne vľavo je ešte ďalší a tieto tri spoločne udávajú nehybnú rovinu.

1.3 Parametre výpočtov

Na optimalizáciu a ďalšie kvantovo-mechanistické výpočty som použil program Gaussian.

Na výpočty boli použité metódy DFT: B3LYP a ω -B97XD, ktoré udávajú presný tvar funkcionálu E_{xc} z rovnice (33):

ω -B97XD [1] – Najposlednejší funkcionál od Head-Gordon a spolupracovníkov, ktorý obsahuje empirickú disperziu. Jeho tvar sa dá vyjadriť ako:

$$E_x^{LR-HF} + c_X E_x^{SR-HF} + E_x^{SR-Becke} + E_C^{Becke} - \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=1}^N \frac{C_6^{ij}}{R_{ij}^6} \frac{1}{1 + a(R_{ij}/R_r)^{-12}} \quad (57)$$

kde c_X je malé číslo (typicky 0,2-0,6), N je počet atómov, R_{ij} sú medziatomárne vzdialenosti, C_6^{ij} sú disperzné koeficienty pre atómove páry ij , parameter a kontroluje veľkosť disperznej korekcie, R_r je súčet Van der Waalsových polomerov, E_x^{LR-HF} a E_x^{SR-HF} sú tradičné výmenné operátory kde miesto $1/r_{12}$ sa vezme postupne $\text{erf}(\omega r_{12}/r_{12})$ a $\text{erfc}(\omega r_{12}/r_{12})$, $E_x^{SR-Becke}$ je modifikovaný B97 výmenný funkcionál kde sa opäť použije miesto r_{12} $\text{erfc}(\omega r_{12}/r_{12})$ a E_C^{Becke} je B97 korelačný funkcionál [6]

B3LYP [2] – tento hybridný funkcionál (funkcionál ktorý kombinuje Hartreeho-Fockovú výmenu s DFT výmennou koreláciou) je daný vzťahom

$$A E_x^{Slater} + (1-A) E_x^{HF} + B \Delta E_x^{Becke} + E_C^{VWN} + C \Delta E_C^{nelokálna} \quad (58)$$

kde koeficienty $A=0,20$, $B=0,72$, $C=0,81$ sú určené Beckem pomocou optimalizácie, E_x^{Slater} je korelačný funkcionál Lee, Yanga a Parra [7], E_x^{HF} je

tradičná výmenná korelácia, $\Delta E_X^{\text{Becke}}$ je Beckeho 1988 gradientovo korelovaný výmenný člen [8], E_C^{VWN} je Voskov, Wilkov a Nusairov korelačný funkcionál [9], $\Delta E_C^{\text{nelokálna}}$ je korekcia gradientu pre koreláciu Perdew a Wanga [10] .

Použité báze boli STO-3G, 3-21G, 6-31G*, 6-31G(d,p) definované nasledovne:

STO-3G – táto báza vznikne fitovaním 3 kontrahovaných Gaussových funkcií na Slaterove orbitály s exponentom $\zeta=1,24$:

$$G_i^{\text{STO-3G}} = a_1^i g_1(\alpha_1^i) + a_2^i g_2(\alpha_2^i) + a_3^i g_3(\alpha_j^i) \quad (59)$$

kde koeficienty a_j^i , α_j^i sú parametre určené z fitovania a parameter i určuje typ orbitálu (1s,2s,2p,...).

3-21G [5] – táto báza vznikne zo súboru kontrahovaných Gaussových funkcií, konkrétne pre 1s orbitál s dĺžkou 3 pre 2s a 2p orbitál sú to dve funkcie s dĺžkou 2 a 1.

6-31G* [4] – táto báza vznikne pridaním polarizačných funkcií (vznikne pridaním funkcií s vyššími číslami momentu hybnosti ako sú nevyhnutné pre základný stav molekuly) k báze 6-31G.

6-31G(d,p) [4] – táto báza sa líši od 6-31G* len pridaním polarizačných funkcií typu p k vodíkovým atómom.

6-31G [5] – táto báza vznikne zo súboru kontrahovaných Gaussových funkcií, konkrétne pre 1s orbitál s dĺžkou 6, pre 2s a 2p orbitál sú to dve funkcie s dĺžkou 3 a 1.

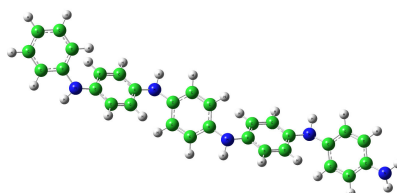
2 Výsledky

Na získanie adhézne energie polyanilínu na skle je prakticky nemožné počítať s mnohoretiazkovým systémom s metódami, aké som pri výpočtoch použil. Preto som adhéznú energiu spočítal len pre mono-, di-, tri-, tetra-, penta, hepta-, okta- a deka- mér a výslednú adhéznú energiu určil z trendu. Pre každý model bolo potrebné získať geometriu molekúl. Najskôr som optimalizoval zvlášť sklo aj polyanilín, (ktoré som si sám pripravil približným odhadom polôh molekúl) a následne nechal kĺzať polyanilín po podložke s nemennou vlastnou geometriou každej časti tohto komplexu. Nakoniec som spočítal energiu takéhoto komplexu, rozdelil produkt na sklo a polyanilín a spočítal ich energie. Z rozdielu som dostal jednotlivé adhézne energie.

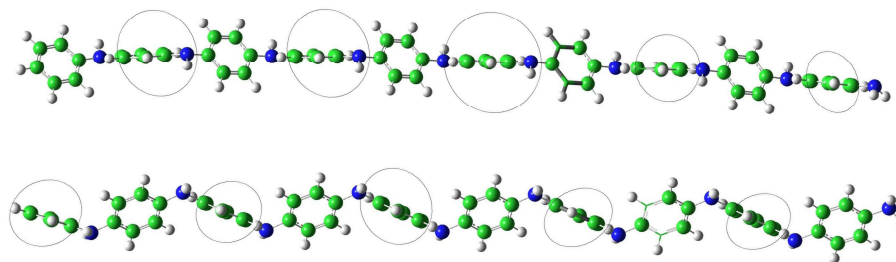
Na zistenie spektier týchto produktov bolo potrebné nechať komplex opäť zoptimalizovať, no tentoraz s voľným polyanilínom a fixovaným sklom. Následne som spočítal spektra, určil druhy vibrácií prislúchajúcich jednotlivým frekvenciám a výsledky nafitoval na experimentálne dáta.

2.1 Geometria modelu polyanilínu

Ako prvé som si v programe Molden pripravil model pentamerného polyanilínu odhadom polôh atómov (obr.2) a následne dal optimalizovať túto štruktúru. Snaha bola získať usporiadanie polyanilínu, pri ktorom sú každé dva články oddelené od seba jedným článkom navzájom paralelné (obr. 3). Optimalizáciu som realizoval v báze STO-3G s nastaveným maximálnym optimalizačným krokom 0,01 Bohrov alebo radiánov. Následne som z takto zoptimalizovanej štruktúry odrezal jednotlivé články, aby som dostal nižšie polyméry (mono-, di-, tri-, tetra-) a pridal ďalšie, aby som získal vyššie polyméry (hepta-, okta-, deka-). Zoptimalizovaný dekamerný anilín je vyobrazený na obr. 3.



obr. 2 – mnou pripravený model pentamérneho anilínu.

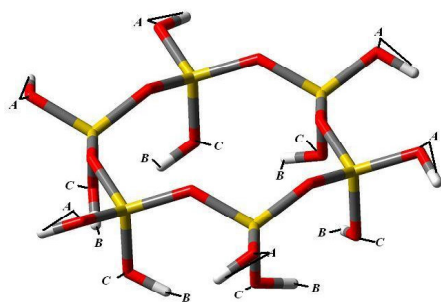


obr. 3 – Na zoptimalizovanom dekamérom anilíne je vyobrazená paralelnosť zakrúžkovaných článkov, pričom spodný náhľad vznikol pootočením horného náhľadu podľa osi danej spojnicou jednotlivých článkov.

2.2 Geometria modelu podložky

Model skla som si opäť pripravil v moldene odhadom polôh (obr. 4). Zvyšné polyméry vznikli pridaním ďalších článkov k zobrazenému monoméru. Keďže táto podložka nezachovávala pri voľnej optimalizácii vhodný lineárny tvar, na jej optimalizáciu som musel použiť iný prístup. Najskôr som štruktúru optimalizoval pre zmrazené horné ramená Si (Si na obrázkoch vyobrazené žltou farbou) (ozn. A na obr.4). Následná optimalizácia (obr.5) prebiehala v štyroch iteračných krokoch, kde pri každom kroku som najskôr nechal zamrznúť na dolných ramenách Si vodíky (ozn. C na obr.4) a následne nechal zamrznúť im prislúchajúce kyslíky (ozn. B na obr.4). Na optimalizáciu som využil bázu STO-3G s nastaveným maximálnym optimalizačným krokom 0,01 Bohrov alebo radiánov.

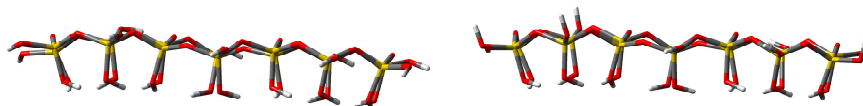
Pri optimalizácii mali veľký vplyv na geometriu štruktúry hlavne prvé dva kroky, ako možno vidieť na obrázkoch 5a a 5b. Zvyšných 7 krokov už geometriu menilo len nepatrne. Problémom pri optimalizácii bolo natočenie vodíkov dohora pri druhom optimalizačnom kroku (obr. 5b), kedy som povolil pohyb horných ramien Si. Toto usporiadanie je nevhodné pre výpočet adhézneho energie, keďže v praxi je podložka nie lineárna ako mnou počítané systémy ale plošná (obr. 6,7), takže na nej nie sú „výčnelky“, ktoré by mohli ovplyvňovať uloženie polyanilínu. Z toho dôvodu som po zoptimalizovaní štruktúr výčnelky otočil ako je vyobrazené na obr. 5d. Chyba takéhoto zásahu do štruktúry podložky by však mala byť rovnakého rádu ako zanedbanie „rovinného“ usporiadanie podložky a nahradenie „lineárnym“ usporiadaním.



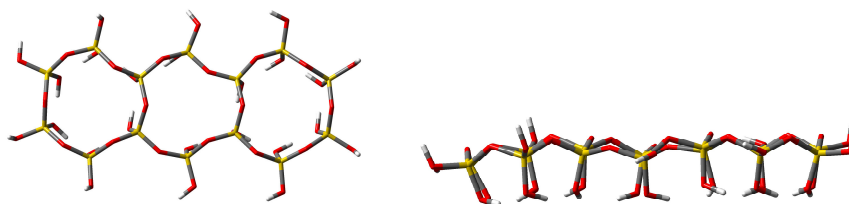
obr. 4 – vyobrazenie atómov, ktoré som nechával pri jednotlivých iteračných krokoch zmrznúť: A –horné ramená Si, B – vodíky na dolných ramenách Si, C – kyslíky na dolných ramenách Si



obr. 5a – Na obrázku je vyobrazená prvá optimalizácia trimérnej podložky pri zmrznutých atómoch s označením A na obr.5 pričom hore je uvedená pôvodná štruktúra a dole zoptimalizovaná.



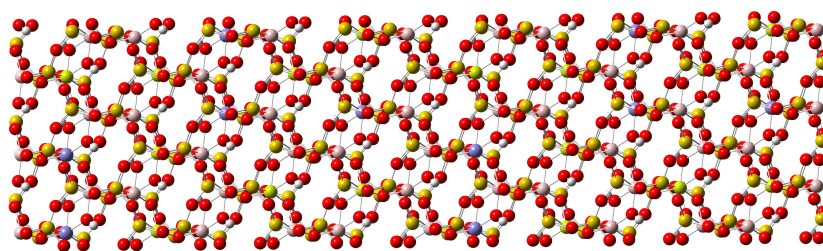
obr. 5b – Na obrázku je vyobrazená druhá optimalizácia trimérnej podložky so zmrznutými atómami označenými písmenom C na obr. 5.



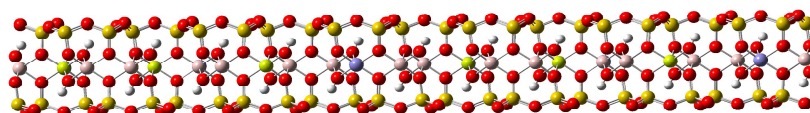
obr. 5c – Na obrázku je vyobrazená výsledná štruktúra trimérnej podložky pri pohľade z vrchu a z boku



obr. 5d – vyobrazenie otočenia vyčnievajúcich vodíkov trimérnej podložky



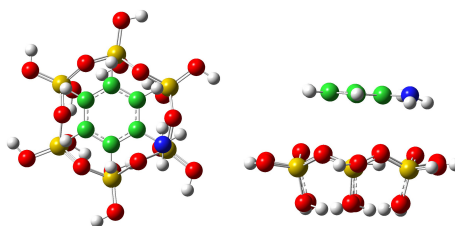
obr. 6 – vyobrazenie výrezu kremičitej podložky, pohľad zvrchu



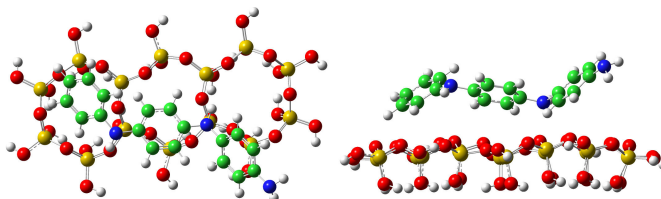
obr. 7 – vyobrazenie výrezu kremičitej podložky, pohľad zospodu

2.3 Geometria modelu komplexu

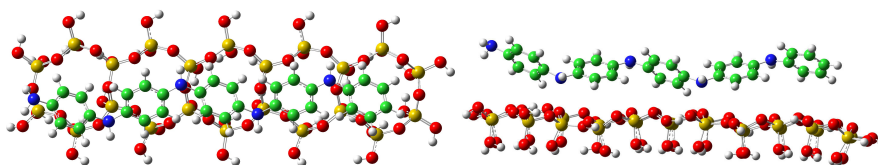
Po pripravení podložky som naň položil príslušný polyanilín a následne dal optimalizovať tak, aby jediné voľné stupne voľnosti prislúchali vzájomnej polohe podložky a polyanilínu pomocou metódy ω -B97XD v bázi 3-21G a nastaveným maximálnym optimalizačným krokom 0,05 Bohrov alebo radiánov. Celý proces som zopakoval pre rôzne počiatočné polohy polyanilínu vzhľadom na podložku (tri pre mono- až penta- mér a dve rôzne počiatočné polohy pre heptamér oktamér a dekamér). Vybrané výsledné štruktúry sú vyobrazené na obr. 8.



obr 8a – zoptimalizovaný monomérený komplex podložky a anilínu, pohľad zvrchu a z boku



obr 8b – zoptimalizovaný trimérený komplex podložky a polyanilínu, pohľad zvrchu a z boku



obr. 8c – zoptimalizovaný pentamérny komplex podložky a polyanilínu, pohľad zvrchu a z boku

2.4 Výpočet adhéznej energie

Pre zoptimalizované modely som v ďalšom kroku spočítal energiu. Štruktúru podložky a polyanilínu som získal zo zoptimalizovanej komplexnej štruktúry odstránením druhej zložky. Na výpočet energie som použil metódu B3LYP s bázou 6-31G*. Z nich som vybral model s najnižšou energiou, pretože ten najlepšie vystihuje základný stav. Výsledné adhézne energie sú uvedené v tabuľke 1.

Stupeň Polyméru (N)	ΔE 10^{-3}Hartree	$\Delta E/N$ 10^{-3}Hartree/N
Mono	5,07	5,07
Di	7,93	3,97
Tri	9,38	3,13
Tetra	9,72	2,43
Penta	14,91	2,98
Hepta	23,31	3,33
Okta	26,93	3,37
Deka	29,67	2,97

Tabuľka 1.: Adhézne energie počítaných štruktúr – celková a prepočítaná na jeden článok.

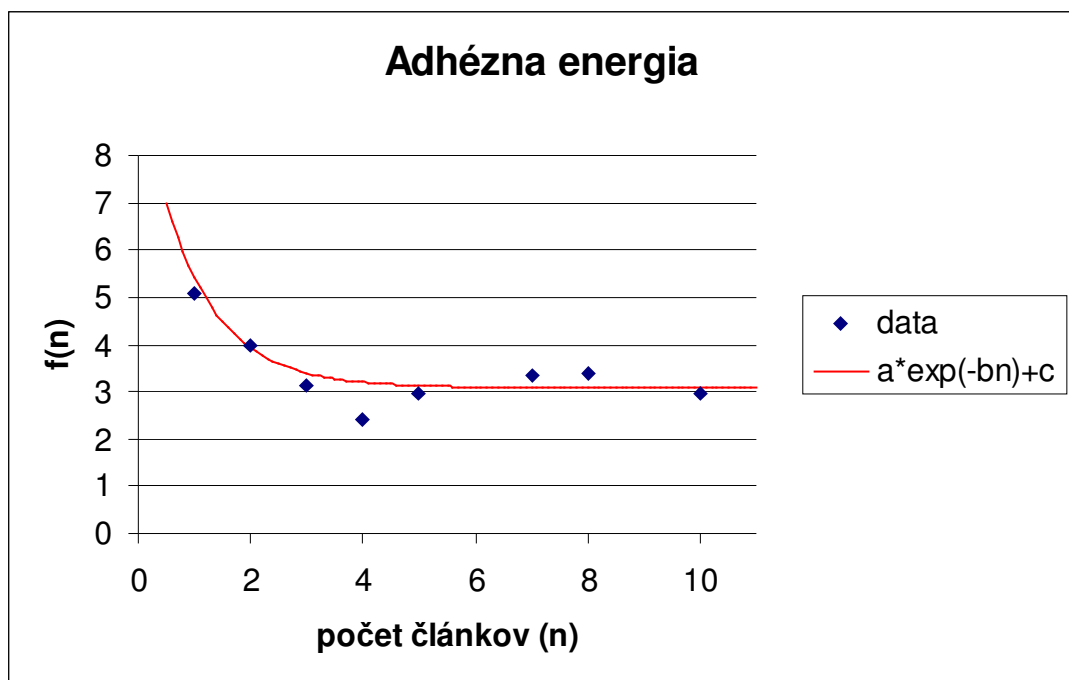
Aby som odhadol z hodnôt z tabuľky 1 adhéznu energiu, je potrebné zistiť závislosť veľkosti adhéznej energie na počte článkov. Táto závislosť by mala mať charakter exponenciálneho poklesu tvaru:

$$f(N) = ae^{-bN} + c \quad (60)$$

Pomocou metódy najmenších štvorcov som zistil hodnotu koeficientov a, b, c, ktoré najlepšie sedia na vypočítané dáta z tabuľky 1. Koeficienty sú uvedené v tabuľke 2 a vypočítané dáta spolu s funkciou (60) s príslušnými koeficientmi sú uvedené v grafe 1.

koeficient	veľkosť	chyba	Percentuálna chyba
a	6,54	4,03	62%
b	1,13	0,58	51%
c	3,02	0,19	6%

Tabuľka 2: Nafitované hodnoty koeficientov na funkciu (34)



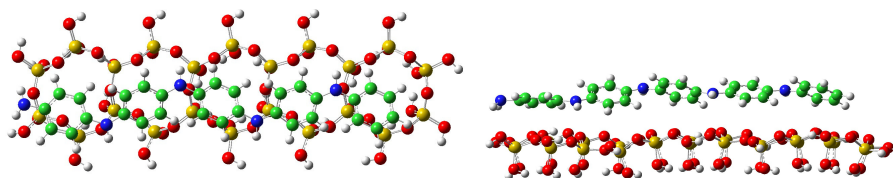
Graf 1: Vyobrazenie dát z tabuľky 1 a nafitovaná závislosť (60)

Pre nekonečné množstvo článkov teda dostávam adhéziu energiu zodpovedajúcu hodnote c, čiže:

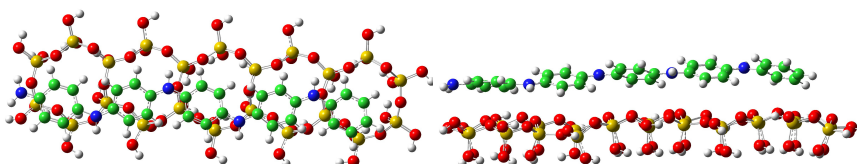
$$\Delta E = (1,90 \pm 0,12) \frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \quad (61)$$

2.5 Spektrá

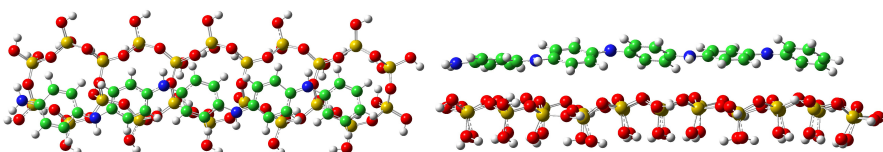
Na výpočet spektier bolo potrebné znovu zoptimalizovať štruktúry počítané v predchádzajúcej časti, no tentoraz so zmrznutou len podložkou a polyanilínom voľným. Toto som urobil pomocou metódy ω -B97XD v bázy 6-31G(d,p) s nastaveným maximálnym optimalizačným krokom 0,02 Bohr alebo radiánov. Výpočet som urobil pre rôzne hodnoty náboja: konkrétne pre monomér len neutrálnu molekulu, di- až tetra- mér len molekulu s nábojom 0e a 2e, pre pentamér, heptamér a oktamér 0e, 2e, 4e a pre dekamér som použil náboje 2e, 4e a 6e. Neutrálny výpočet pre dekamér som z časových dôvodov nerobil pomocou bázy 6-31G(d,p), ale použil som bázu 3-21G. Z optimalizácie som vybral len energeticky najstabilnejšie systémy do ďalšej analýzy. Zoptimalizované pentamérne štruktúry sú vyobrazené na obrázku 9.



Obr.9a – zoptimalizovaná pentamérna štruktúra s voľným polyanilínom s nábojom 0 zo štruktúry s označením 5_2. Pohľad zvrchu a z boku.

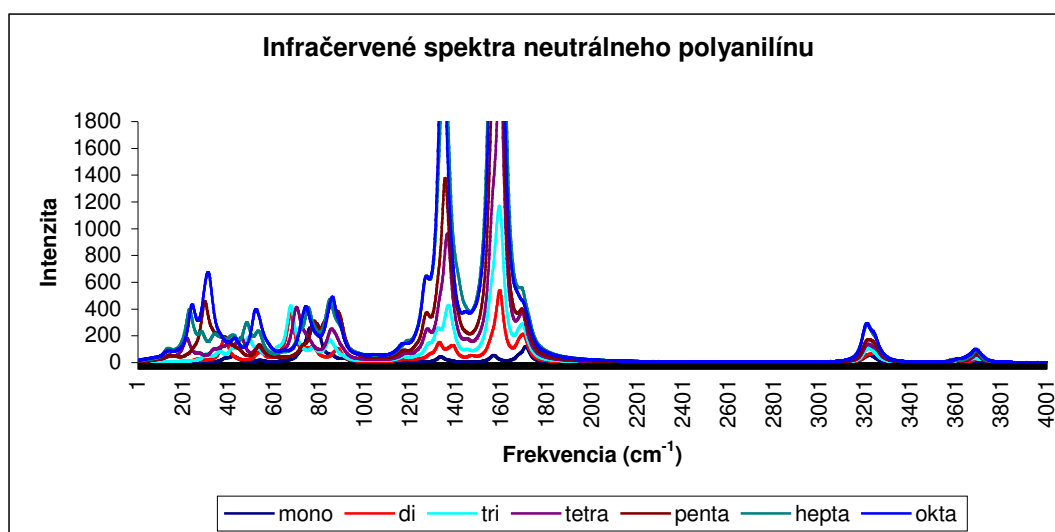


Obr.9b – zoptimalizovaná pentamérna štruktúra s voľným polyanilínom s nábojom 2e zo štruktúry s označením 5_3. Pohľad zvrchu a boku.



Obr.9c – zoptimalizovaná pentamérna štruktúra s voľným polyanilínom s nábojom 4e zo štruktúry s označením 5_3. Pohľad zvrchu a z boku.

2.5.1 Spektrá neutrálneho modelu polyanilínu



Graf 2: V grafe sú vyobrazené infračervené spektrá neutrálneho polyanilínu.

Infračervené spektrá:

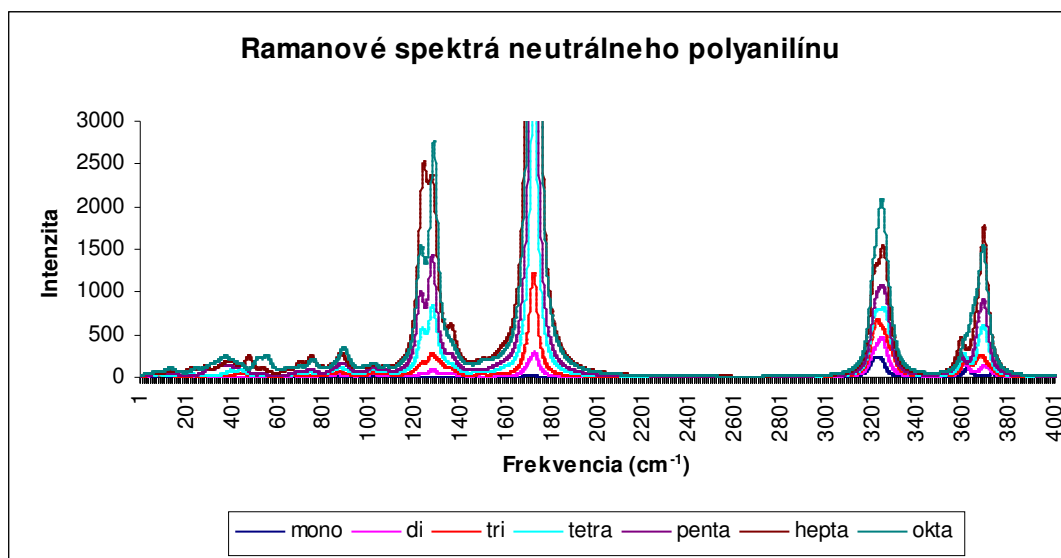
Z grafu 2 možno vidieť silné oddelenie medzi oblasťami 0-2000 cm⁻¹ a 3000-4000 cm⁻¹ kde sa nenachádzajú žiadne vibračné frekvencie polyanilínu. Toto oddelenie bude viditeľné vo všetkých spektrách prezentovaných v tejto práci. Taktiež je možné pozorovať dve výrazné maximá v okolí 1350 a 1600 cm⁻¹. Obe maximá sú spôsobené valenčnou vibráciou C-C a C-N a taktiež rovinnou vibráciou H v rovine danej uhlíkovým kruhom. Oblasť týchto vibrácií sa nachádza zhruba medzi 1200 až 1700 cm⁻¹.

Podľa grafu 2 možno pozorovať 2 zvýšenia intenzity spektra v oblasti 3200 a 3700 cm⁻¹. Prvá oblasť je dôsledkom valenčných vibrácií C-H a jej rozpätie je približne 3150-3300 cm⁻¹. Za ňou nasleduje oblasť o šírke približne 300 cm⁻¹ bez vibrácií a potom sa nachádza malé maximum, ktoré je dôsledkom valenčných vibrácií NH₂ (symetrická, 3600 cm⁻¹) a väčšie maximum spôsobené valenčnými vibráciami NH aj NH₂ (symetrická) o frekvencii približne 3700 cm⁻¹.

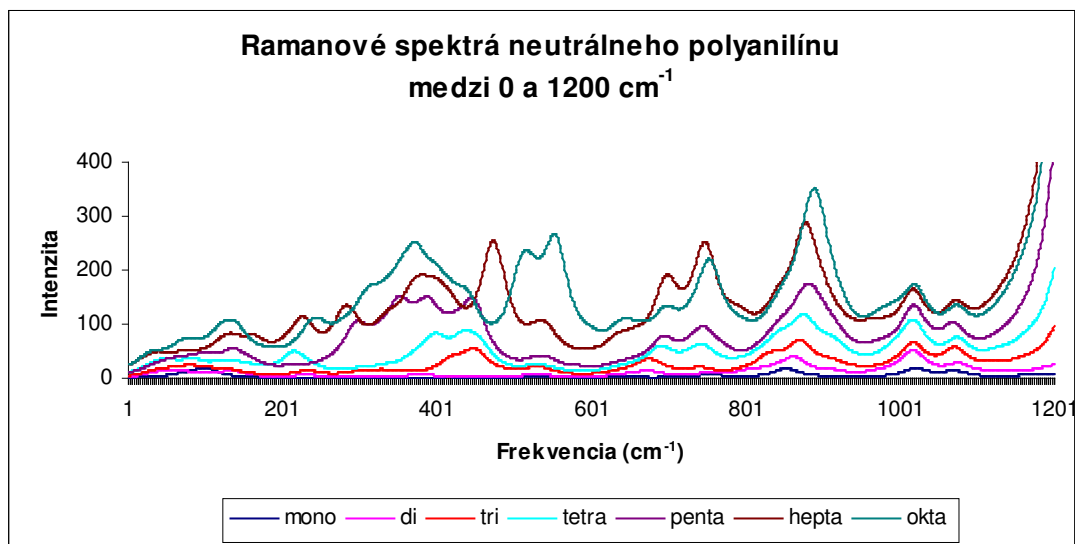
Z grafu 2 možno vidieť, že v oblasti od 950-1150 cm⁻¹ sa nenachádzajú výrazné vibrácie a nižšie sa nachádza jedno spoločné maximum zhruba na frekvencii 850 cm⁻¹. Pred ním nasleduje maximum, ktoré je pre rôzne polyméry rôzne posunuté nachádzajúce sa v okolí 720 cm⁻¹ (rozptyl približne 50cm⁻¹). Prvé maximum (850 cm⁻¹) je spôsobené mimorovinnými vibráciami vodíkov prislúchajúcich uhlíkom a deformáciami uhlíkového kruhu vybočujúceho z jeho roviny. To pretrváva až do

začiatku piky popisujúceho nasledujúce maximum (okolie 720 cm^{-1}), kedy sa k týmto vibráciám pridá kývavá vibrácia NH_2 trvajúca len do konca piky. Pred týmto maximom nasleduje oblasť maxím medzi $480\text{-}530\text{ cm}^{-1}$ kde spektrum je dané symetrickými mimorovinnými vibráciami vodíkov prislúchajúcich uhlíkom pripomínajúce trepotanie motýlích krídel.

Ramanové spektrá:



Graf 3a: V grafe sú vyobrazené Ramanové spektrá neutrálneho polyanilínu.



Graf 3b: V grafe sú vyobrazené Ramanové spektrá neutrálneho polyanilínu pre frekvencie nižšie ako 1200 cm^{-1} .

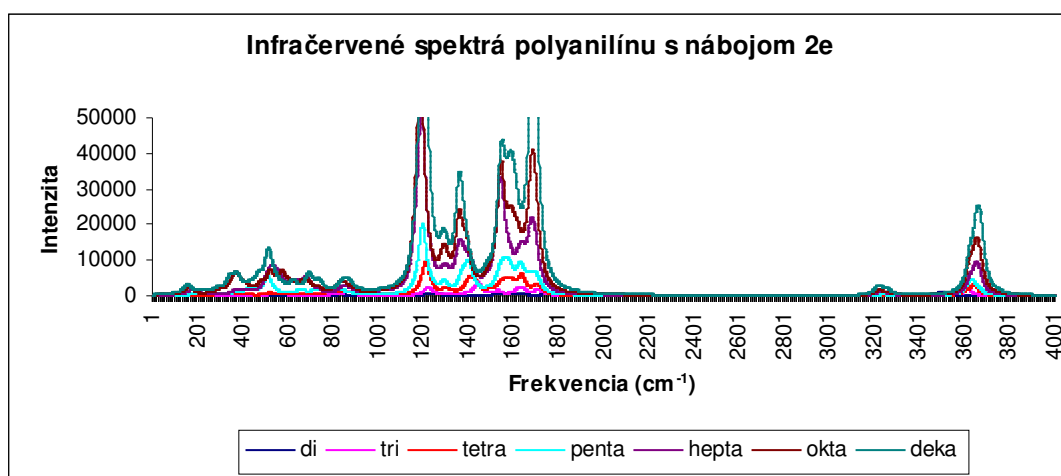
Z grafu 3.a možno vidieť, že priebeh spektier je podobný infračerveným, predovšetkým je vidieť malé oscilácie do 1200 cm^{-1} následne 2 silná maximá na 1300 a 1700 cm^{-1} nasledované oblasťou bez vibrácií až do zhruba 3100 cm^{-1} a ďalej nasledujúce 2 výrazné maximá. Rozdiel oproti infračerveným je možné pozorovať vo zvýšenej intenzite uvedených maxim a rozpad prvého (1300 cm^{-1}) na dve rovnako intenzívne maximá, ktoré v infračervenom spektre má tvar len pridruženého ramena.

Typy vibrácie, ktoré prislúchajú oblasti nad 1200 cm^{-1} sú rovnaké ako vibrácie opisované pre infračervené spektrá.

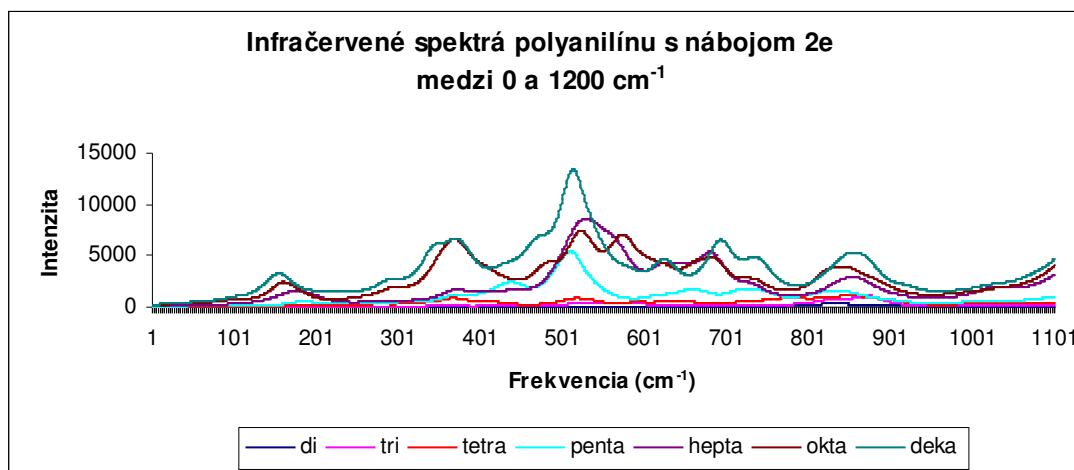
Z grafu 3.b si možno všimnúť, že Ramanové spektrá v rozsahu $0\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ sa dajú rozdeliť na 3 oblasti, v ktorých sa nachádzajú najväčšie maximá intenzity ($200\text{-}600\text{ cm}^{-1}$; $600\text{-}800\text{ cm}^{-1}$; $800\text{-}950\text{ cm}^{-1}$) nasledované dvoma jemnejšími osciláciami medzi 950 a 1150 cm^{-1} . Druhá oscilácia na 1070 cm^{-1} je daná rovinnými vibráciami vodíkov prislúchajúcich uhlíkom na krajnom uhlíkovom kruhu, zatiaľ čo prvá na 1020 cm^{-1} je daná mimorovinnými vibráciami vodíkov na rovnakom mieste. Nasledujúce 2 oblasti medzi $600\text{-}950\text{ cm}^{-1}$ sú popísané rovnako ako 2 oblasti maxim z infračervených spektier v rovnakom rozmedzí frekvencií. V oblasti okolo 530 cm^{-1} je daná rovnako ako v infračervených spektrách symetrickými mimorovinnými vibráciami vodíkov prislúchajúcich uhlíkom pripomínajúce trepotanie motýľích krídel, aj keď pre penta- a nižšie polyméry je toto maximum nevýrazné.

3.5.2 Spektrá nabitého modelu polyanilínu

Infračervené spektrá polyanilínu s nábojom 2e:



Graf 4.a: V grafe sú vyobrazené infračervené spektrá polyanilínu s nábojom 2e.



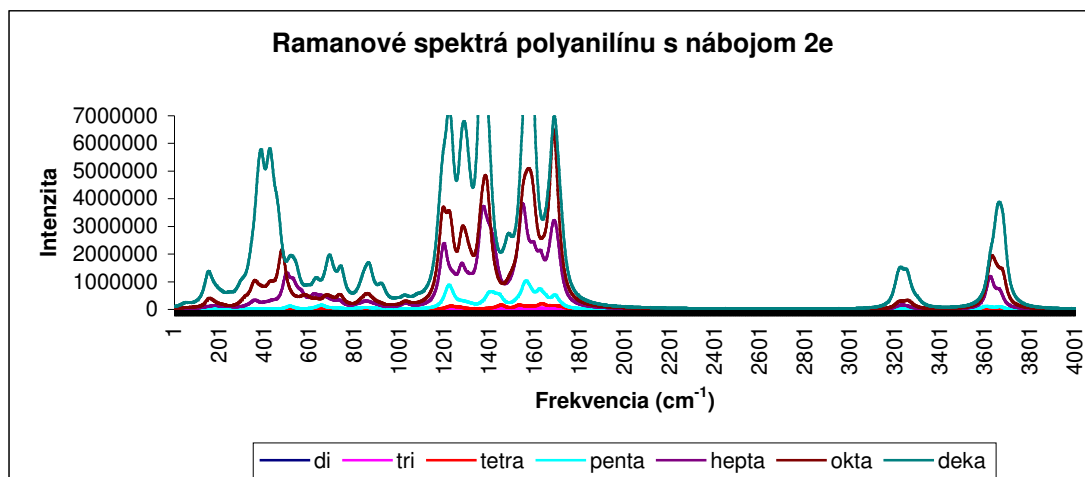
Graf 4.b: V grafe sú vyobrazené infračervené spektrá polyanilínu s nábojom 2e s frekvenciami nižšími ako 1100cm⁻¹.

Zo spektra je vidieť, že v oblasti 1200 – 1800 cm⁻¹ sa nachádza namiesto 2 výrazných maxím a jedného malého ramena oproti spektrám neutrálneho polyanilínu 6 maxím. To je dané tým, že náboj spôsobí rozpad uhlíkového kruhu a jeho nahradenie chinónovou väzbou (čo spôsobí, že na rozdiel od jednotnej väzby medzi uhlíkmi u uhlíkového kruhu, sa väzby medzi uhlíkmi rozdelia na dvojité a jednoduché). V celej tejto oblasti je možné pozorovať tak ako u nasýtených spektier valenčná C-C a C-N vibrácia a taktiež rovinná vibrácia vodíkov v rovine uhlíkových kruhov.

Popis vibrácií v rozsahu 3000 – 4000 cm⁻¹ je rovnaký ako u neutrálneho polyanilínu s rozdielom, že posledné dve maximá popisované u nasýtených spektier splynú do jedného a že vibrácia s najvyššou frekvenciou je nesymetrická valenčná NH₂ (cca 3750 cm⁻¹).

V rozsahu do 1200 cm⁻¹ je rozloženie druhov vibrácií podobné neutrálnemu polyanilínu, ale jednotlivé oblasti nie sú tak dobre viditeľné. Pri lepšom prezretí však možno vidieť, že oblasti približne kopírujú tie z nasýtených spektier.

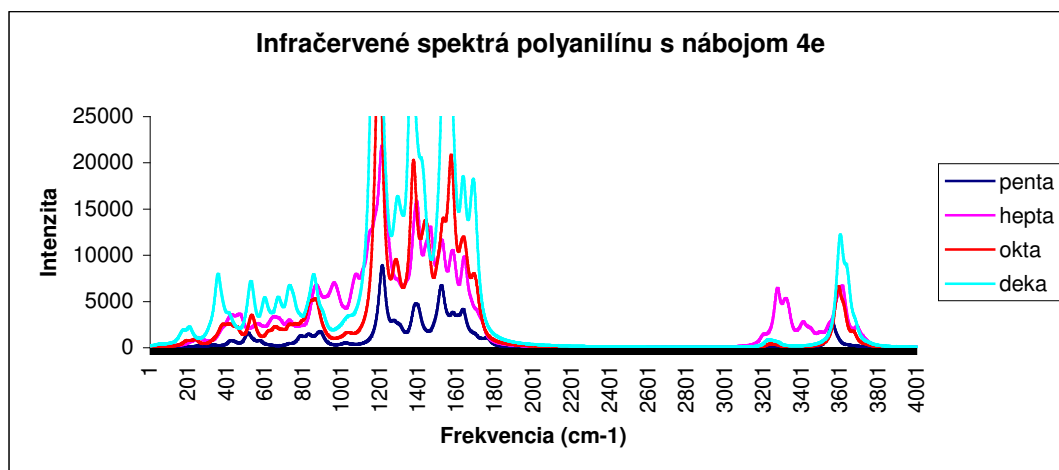
Ramanové spektrá polyanilínu s nábojom 2e:



Graf 5: V grafe sú vyobrazené Ramanové spektrá polyanilínu s nábojom 2e.

Popis týchto spektier (priradenie druhov vibrácií rôznym oblastiam frekvencií a maxim intenzity) je rovnaký ako popis infračervených spektier, preto čitateľa odkazujem vyššie. Rozdiel však možno pozorovať pre maximum o frekvencii 1600cm⁻¹, ktoré je u infračervených rozštiepené na 2 maxima.

Infračervené spektrá polyanilínu s nábojom 4e:

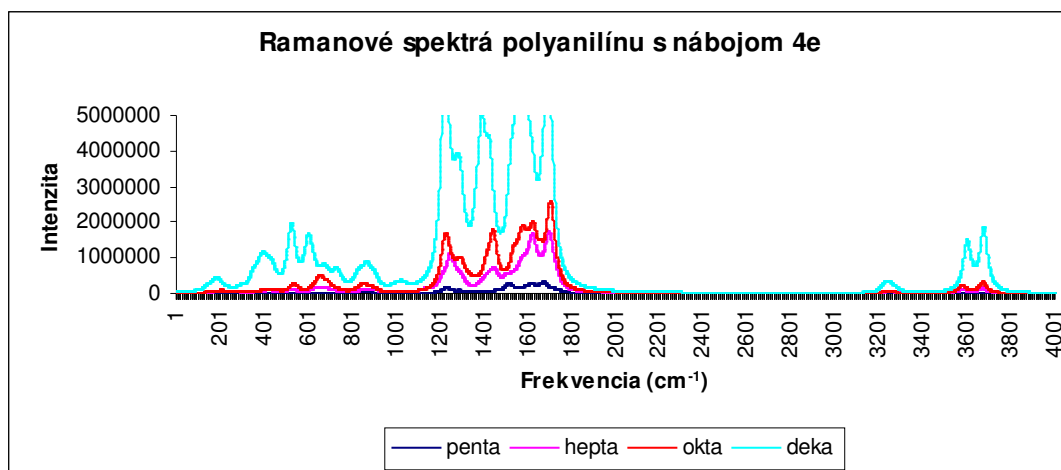


Graf 6: V grafe sú vyobrazené infračervené spektrá polyanilínu s nábojom 4e.

Vo frekvenciách vyšších ako 3000cm⁻¹ je popis vibrácií rovnaký ako pre polyanilín s nábojom 2e. Rovnako popis spektier do frekvencií 2000 cm⁻¹ je podobný ako popis infračervených spektier s nábojom 2e. Možno však pozorovať rozdiel medzi dekamérom a zvyšnými polymérmi v oblasti 300 – 1000 cm⁻¹, kde pre

dekamér sú oscilácie intenzity výraznejšie než pri nižších. Ich priradenie druhom vibrácií však ostáva rovnaké ako v infračervenom spektre pre polyanilín s nábojom 2e. Ďalší rozdiel je možno pozorovať medzi heptamérom a zvyšnými polymermi v oblasti okolo frekvencie 3300 cm^{-1} kde je maximum omnoho výraznejšie než u ostatných.

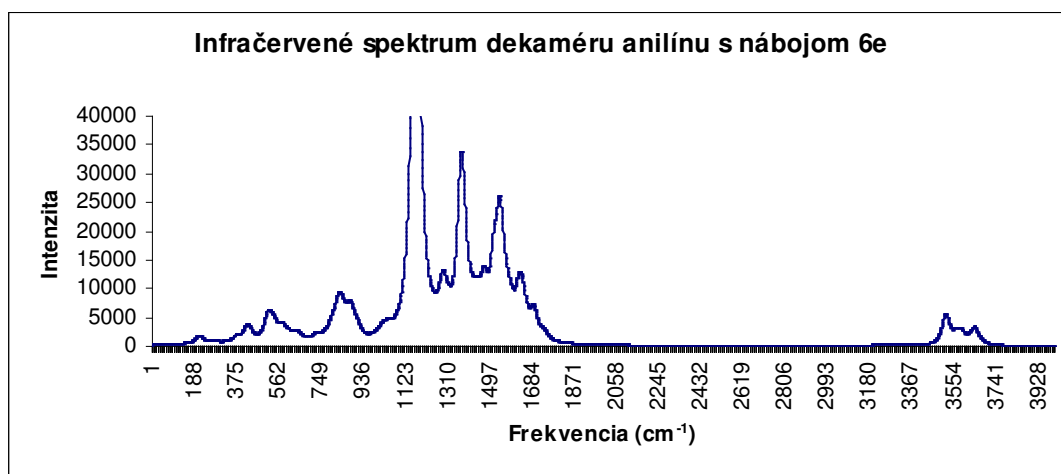
Ramanové spektrum polyanilínu s nábojom 4e:



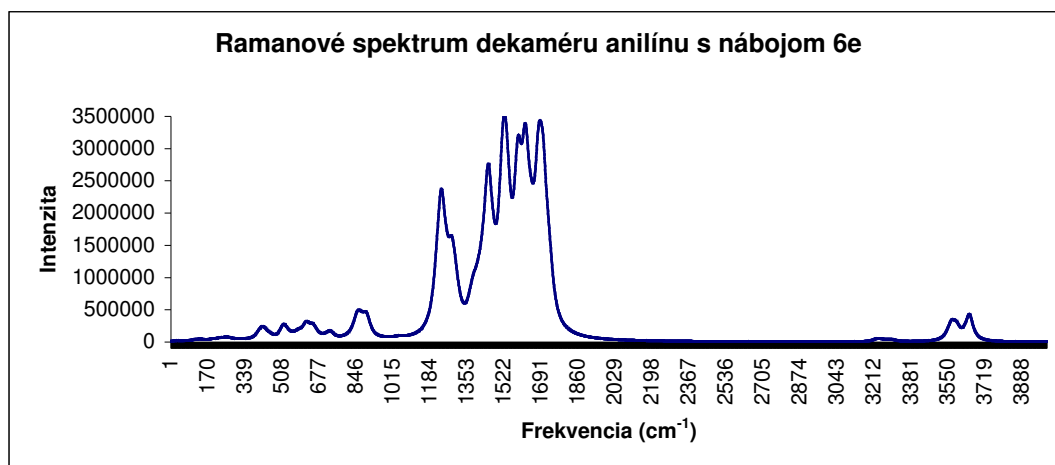
Graf 7: V grafe sú vyobrazené Ramanové spektrá polyanilínu s nábojom 4e.

Priradenie frekvencií k druhom vibrácií je podobné tomu pre polyanilín s nábojom 2e. Možno však pozorovať rozdiel v tvare opäť v dôsledku chinónových väzieb uhlíkov.

Infračervené a Ramanové spektrum polyanilínu s nábojom 6e:



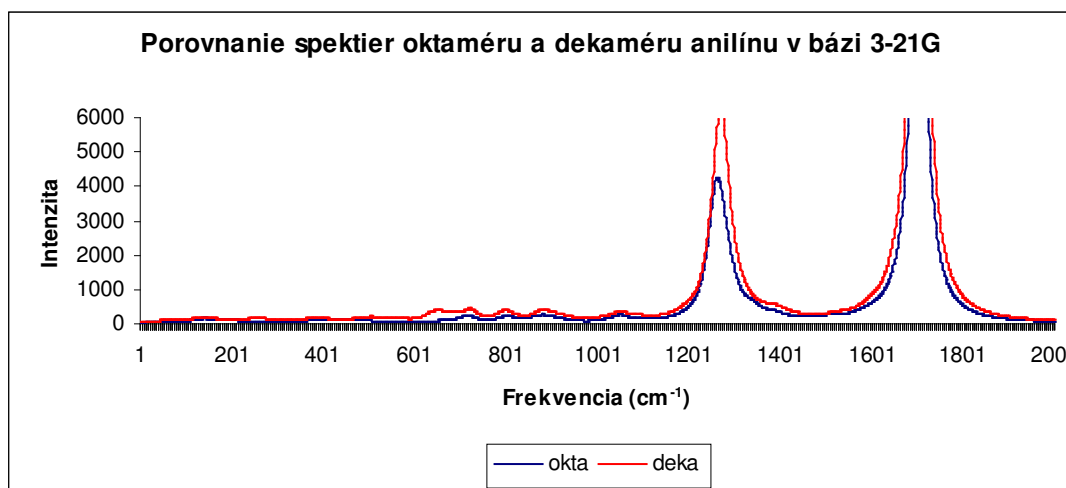
Graf 8.a: V grafe je vyobrazené infračervené spektrum dekaméru anilínu s nábojom 6e.



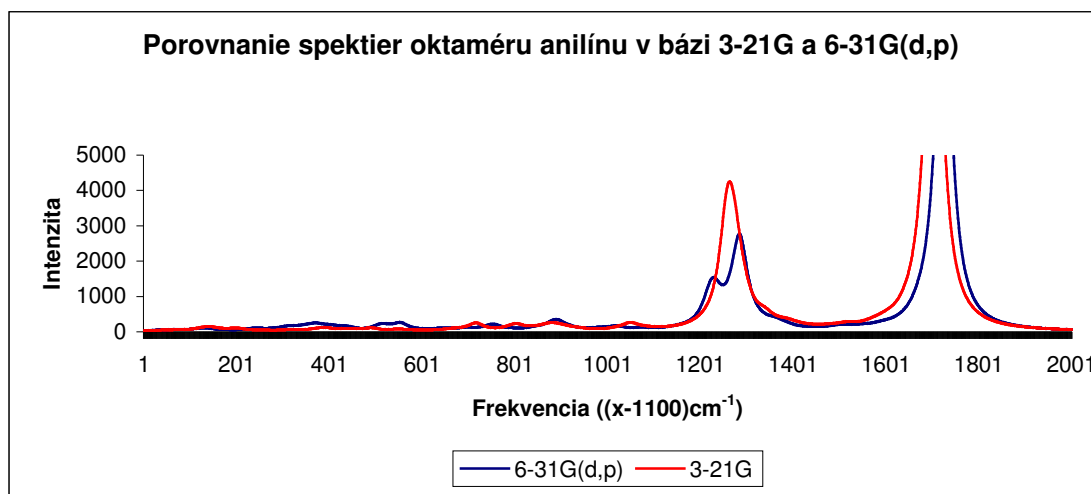
Graf 8.b: V grafoch je vyobrazené Ramanové spektrum dekaméru anilínu s nábojom 6e.

Priradenie rôznych druhov vibrácií frekvenciám u týchto dvoch spektier je opäť podobné tým s polyanilínom s nábojom 4e a výraznejší rozdiel možno pozorovať len v tvare zapríčinených chinónovými väzbami.

2.5.3 Porovnanie vypočítaných Ramanových spektier s experimentálnym



Graf 9: V grafe je vyobrazené Ramanové spektrum neutrálneho oktaméru a dekaméru anilínu v bázi 3-21G.



Graf 10.: V grafe je vyobrazené Ramanové spektrum neutrálneho oktaméru anilínu v bázi 3-21G a 6-31G(d,p).

Z grafu 9 môžem vidieť, že Ramanové spektrum oktaméru a dekaméru anilínu sa líši len málo, no rozdiely medzi oktamérom spočítaným v bázy 6-31G(d,p) a 3-21G (graf 10) sú výraznejšie. Preto je lepšie použiť do porovnania miesto dekaméru spočítaného v 3-21G oktamér spočítaný v 6-31G(d,p). Z grafu 4 taktiež možno vidieť, že všetky polyméry majú veľmi podobné spektrum, preto rozdiel medzi oktamérom a dekamérom by nemal byť veľmi výrazný. Zároveň je najlepšie brať do analýzy čo najväčší polymér, keďže experimentálne dáta boli získané na veľmi dlhých polyméroch.

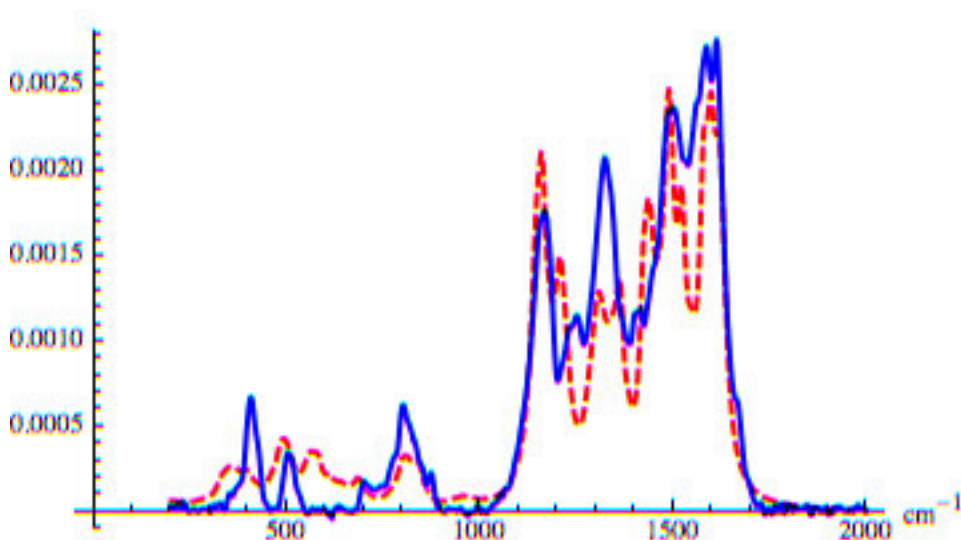
Pre porovnanie Ramanového spektra získaného experimentom som fitoval mnou vypočítané experimentálne spektra dekaméru pre rôzne náboje (pre neutrálny polyanilín som použil oktamér). To som robil metódou najmenších štvorcov, kde som porovnával rozdiel môjho a experimentálneho spektra bod po bode. Všetky spektrá som tiež v oblasti 0 až 2000 cm⁻¹ normalizoval na jednotkovú plochu pod ich grafom a fit som robil s obmedzením, aby výsledný graf mal opäť jednotkovú plochu. Pre výpočty spektier použitými metódami je známe, že aproximácie vytvárajú posúvanie spektier, takže experimentálne dáta bolo potrebné preškálovať. Faktor škálovania som zistil fitovaním spoločne so zvyšnými parametrami a jeho hodnota vyšla 1,06. [14]

Výsledok fitovania vyšiel následovne (Tabuľka 3):

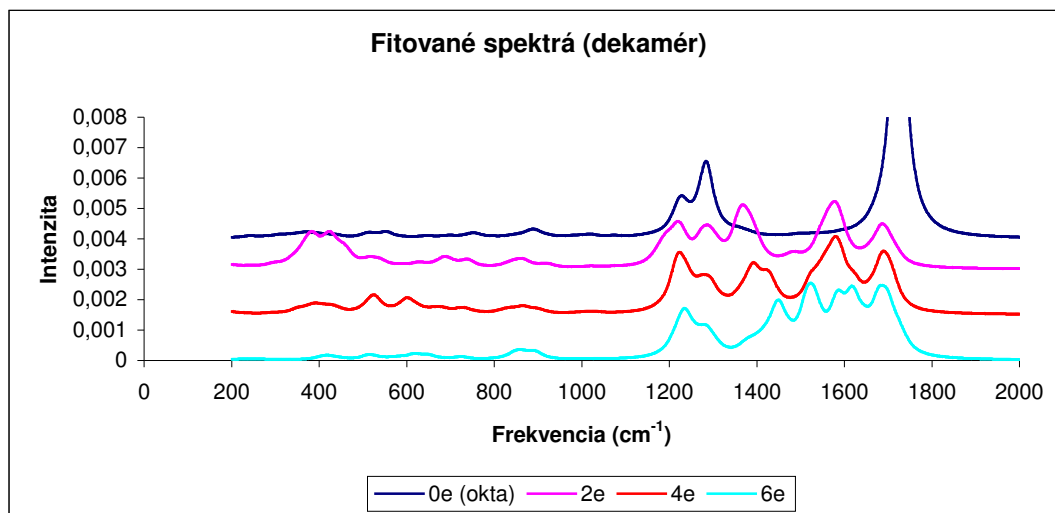
náboj	0e (okta)	2e	4e	6e
zastúpenie	0,13	0,02	0,54	0,31

Tabuľka 3: Nafitované pomerné zastúpenie nábojov v experimentálnom spektre

A nafitované spektrum spolu s experimentálnym je vyobrazené v grafe 11a:



Graf 11.a: V grafe je vyobrazené experimentálne (preškálované faktorom 1,06; modré) a nafitované (červené) spektrum polyanilínu. Spektrá sú normalizované na jednotkovú plochu.



Graf 11.b.: V grafe sú vyobrazené fitované spektrá, tj. spektrum dekaméru s nábojom 2e, 4e a 6e a spektrum neutrálneho oktaméru. Spektrá sú pre prehľadnosť posunuté. Všetky spektrá sú normalizované na jednotkovú plochu.

Z grafu 11.a možno vidieť, že v oblasti $700\text{-}2000\text{cm}^{-1}$ sú si spektrá podobné. Hlavné rozdiely možno pozorovať pre maximum o frekvencii 1350 cm^{-1} , kde fitované na rozdiel od experimentálneho má omnoho nižšiu intenzitu a je rozdelené na dve maxima. Taktiež dve malé maxima o frekvencii 1220 a 1420 cm^{-1} sú na nafitovanom spektre výraznejšie a mierne posunuté. V oblasti $200 - 700\text{ cm}^{-1}$ sa pridáva v nafitovanom spektre jedno maximum o frekvencii 580 cm^{-1} navyše a maximum o frekvencii 400 cm^{-1} je v nafitovanom spektre menej výrazné.

Z porovnania možno vidieť, že približný tvar spektier môže byť použitými metódami dostatočne určený a detailnejšie rozdiely môžu byť opravené zahrnutím prostredia a vzájomnej interakcie molekúl polyanilínu.

Záver

V práci bola vypočítaná adhézna energia polyanilínu na kremičitej podložke s hodnotou:

$$\Delta E = (1,90 \pm 0,12) \frac{kcal}{mol}$$

V druhej časti boli vypočítané a popísané infračervené a Ramanové spektrá polyanilínu na kremičitej podložke s rôznymi nábojmi. pre monomér len neutrálnu molekulu, di- až tetra- mér len molekulu s nábojom 0e a 2e, pre pentamér, heptamér a oktamér 0e, 2e, 4e a pre dekamér som použil náboje 2e, 4e a 6e. Na výpočet neutrálneho dekaméru som použil bázu 3-21G na rozdiel od zvyšných (kde som použil bázu 6-31G). V spektrách som určil oblasti frekvencií s určitým typom vibrácii (kapitola 3.5.1,2) a výsledky spektier porovnal s experimentálnym (graf 11.a, tabuľka 3)

Zoznam tabuliek

Tabuľka 1 – Adhézne energie počítaných štruktúr – 19

Tabuľka 2 – Nafitované hodnoty koeficientov poklesu adhéznej energie na jeden článok pri rastúcom počte článkov – 20

Tabuľka 3 – Nafitované zastúpenie nábojov v experimentálnom spektre – 30

Zoznam použitej literatúry

- [1] **Chai, Jeng-Da. Head-Gordon, Martin.** *Long-Range Corrected Hybrid Density Functionals with Damped Atom-Atom Dispersion Corrections.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 128 (2008) 084106
- [2] **Becke, Axel D.** Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange, *J. Chem. Phys.*, 98 (1993) 5648
- [3] **Szabo, Attila a Ostlund, Neil.** *Modern Quantum Chemistry - Introduction to Advanced Electronic Structure Theory.* New York : Dover Publications Inc., 1996.
- [4] **M. Francl, Michelle. Pietro, William J. Hehre, Warren J. Binkley, J. Stephen. Gordon, Mark S.,** *Selfconsistent molecular orbital methods. XXIII. A polarization type basis set for second row elements*, *J. Chem. Phys.*, 77 (1982) 3654
- [5] **Hehre, W. J. Ditchfield, R. Pople J. A.,** *Self—Consistent Molecular Orbital Methods. XII. Further Extensions of Gaussian—Type Basis Sets for Use in Molecular Orbital Studies of Organic Molecules*, *J. Chem. Phys.*, 56 (1972) 2257
- [6] **Becke, A. D.,** *Density-functional thermochemistry. V. Systematic optimization of exchange-correlation functionals*, *J. Chem. Phys.*, 107 (1997) 8554-60
- [7] **Lee, C. Yang, W. Parr, R. G.** *Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density*, *Phys. Rev. B*, 37 (1988) 785-89
- [8] **Becke, A. D.,** *The Challenge of d and f Electrons*, *Phys. Rev. A* 38 (1988) 3098
- [9] **Vosko, S. H. Wilk, L. Nusair, M.,** *Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: A critical analysis*, *J. Phys.*, 58 (1980) 1200-11
- [10] **Perdew, J. P.,** *Electronic Structure of Solids*, *Phys. Rev. B* 46 (1992) 6671
- [11] **Papoušek, D. Alien, M. R.,** *Molekular Vibrational-Rotational Spectra – Theory and Application of High Resolution Infrared, Microwave and Raman Spectroscopy of Polyatomic Molecules*, Amsterdam – Oxford - New York, Elsevier Scientific Publishing Company, 1982
- [12] **Horák, M. Papoušek, D.,** *Infračervená spektra a struktura molekul /Použití vibrační spektroskopie při určování struktury molekul/*, Praha, Academia, 1976

[13] **Cramer, Christopher J.**, *Essentials of Computational Chemistry Second Edition Theories and Models*, Chichester, John Wiley & Sons, Ltd, 2004

[14] **Tokarský, J. Maixner, M. Peikertová, P. Kulhánková, L. Burda, J. V.**, *The IR and RAMAN spectra of polyaniline adsorbed on glass; comparison of experimental, empirical force field, and quantum chemical results.*, *Macromolecules*, submitted