



Politechnika Wroclawska
Instytut Chemii Fizycznej i Teoretycznej

Teoretyczne badania adsorpcji związków
toksycznych na powierzchniach modelowych
MgO i CaO oraz na strukturach węglowych

mgr inż. Wojciech Kołodziejczyk

Praca doktorska wykonana pod kierunkiem
Prof. dr hab. Szczepana Roszaka

Spis treści

Rozdział 1

Wstęp	4
-------------	---

Rozdział 2

Cel pracy.....	6
----------------	---

Rozdział 3

Metody Badawcze.....	8
----------------------	---

3.1 Metoda Hartree-Focka.....	8
-------------------------------	---

3.2 Metoda DFT	10
----------------------	----

3.3 Rachunek zaburzeń Møllera-Plesseta i metoda MP2	12
-----------------------------------------------------------	----

3.4 Energia oddziaływania i perturbacyjno-wariacyjna metoda dekompozycji energii	14
----------------------------------------------------------------------------------------	----

3.5 Metoda COSMO jako procedura uwzględnienia efektów rozpuszczalnikowych.....	16
--------------------------------------------------------------------------------	----

3.6 Bazy funkcyjne	17
--------------------------	----

3.7 Programy komputerowe.....	19
-------------------------------	----

3.7.1 Gaussian.....	19
---------------------	----

3.7.2 GaussView.....	20
----------------------	----

3.7.3 Origin.....	20
-------------------	----

3.7.4 Gamess.....	21
-------------------	----

Rozdział 4

Właściwości konformacyjne wybranych cząsteczek	22
------------------------------------------------------	----

4.1 Diizopropylofluorofosforan (DFP).....	24
-------------------------------------------	----

4.2 Cykloheksylo Sarin (GF).....	29
----------------------------------	----

4.3 {2-[di(prop-2-ylo)amino]etylosulfanylo}metylofosfinian etylu (VX).....	33
----------------------------------------------------------------------------	----

4.4 Acetylocholina.....	36
-------------------------	----

4.5 Konkluzje.....	38
--------------------	----

Rozdział 5

Adsorpcja związków fosforoorganicznych na powierzchniach tlenków metali.....	39
------------------------------------------------------------------------------	----

5.1 DFP	40
---------------	----

5.2 GF	47
--------------	----

5.3 VX.....	54
-------------	----

5.4 Konkluzje.....	60
--------------------	----

Rozdział 6

Struktury węglowe i ich oddziaływania ze związkami fosforoorganicznymi	62
------------------------------------------------------------------------------	----

6.1 Nanorurki	62
---------------------	----

6.1.1	DFP	62
6.1.2	VX	67
6.1.3	GF	71
6.2	Konkluzje	76
Rozdział 7		
Modyfikacja właściwości adsorbenta na przykładzie struktur węglowych podstawionych borem		77
7.1	Metodologia oraz obliczenia	78
7.2	Wyniki	83
7.2.1	Struktura wzbogaconych nanorurek węglowych	83
7.2.2	Energetyka	85
7.2.3	Charakterystyka spinowej gęstości elektronowej	88
7.2.4	Substytucja pojedynczym atomem boru	88
7.2.5	Podstawienie dwoma atomami boru	93
7.2.6	Wnioski	97
Rozdział 8		
Wybrane właściwości adsorbenta na przykładzie nanorurek węglowych		98
8.1	Wyniki i dyskusja	100
8.2	Wnioski	108
8.3	Detale obliczeniowe	108
Rozdział 9		
Podsumowanie i wnioski		110
Rozdział 10		
Streszczenie		112
Rozdział 11		
Spis literatury		113
Rozdział 12		
Wykaz publikacji i prezentacji konferencyjnych		121
12.1	Wykaz publikacji	121
12.2	Wystąpienia konferencyjne	121

Rozdział 1

Wstęp

XX wiek pozostawił w nauce oraz technologii jedno z największych osiągnięć ludzkości. Pozostawił też problemy zagrażające rozwojowi Ziemi w dniu dzisiejszym. Zamierzone lub nie, efekty działalności człowieka są szczególnie widoczne w ekologii. Szczególnie trudne jest usunięcie pozostałości po technologiach militarnych, których apogeum nastąpiło prawdopodobnie w okresie zimnej wojny. Wysoko reaktywne związki fosforoorganiczne takie jak sarin, soman, tabun czy DFP są ciągle obecne w magazynach wojskowych czy rdzewiejących beczkach na dnie morza i czekają na utylizację. Te stosunkowo łatwe do wyprodukowania substancje, są obecne nie tylko w swojej pasywnej formie ale są także łakomym kąskiem dla różnej maści szaleńców związanych z działalnością terrorystyczną. Wiadomo, że związki fosforoorganiczne są inhibitorami acetylocholinesterazy (AChE), która ma krytyczne znaczenie dla działania układu nerwowego (1). Blokowanie tego enzymu jest fatalne w skutkach dla żyjących organizmów, zaś zjawisko to jest podstawą działania broni chemicznej z grupy reagentów nerwowych (ang. Nerve-agents, NA). Pomimo już dziesiątków lat badań (2-13) ich działanie nie jest dokładnie znane. Istnieje także potrzeba ciągłego rozwoju detekcji i utylizacji tych bardzo szkodliwych substancji. Współczesne metody chemii teoretycznej są obiecującym narzędziem dla badania nieprzyjaznych połączeń chemicznych. Badania teoretyczne dają nadzieję na ograniczenie zakresu trudnych badań eksperymentalnych, będąc jednocześnie zupełnie nieszkodliwymi dla środowiska i bezpiecznymi.

W prezentowanej dysertacji przedstawiono wyniki badań teoretycznych dla związków fosforoorganicznych. Badania dotyczą dwóch wybranych właściwości: konformacyjnych oraz adsorpcyjnych połączeń zawierających wiązanie P=O. Jednym z podstawowych celów badawczych chemii kwantowej jest związanie ich aktywności biologicznych ze strukturą. Powszechnie znane reagenty nerwowe są związkami fosforoorganicznymi (14), a ich działanie polega na inhibicji AChE. Mechanizm ich toksycznego działania polega na blokowaniu hydrolizy cząsteczki neurotransmitera, którym jest acetylocholina (Ach) poprzez konkurencyjne wiązanie z centrum aktywnym AChE. Jako, że Ach przyjmuje

charakterystyczną konformację podczas wiązania się z centrum aktywnym AChE. Możliwym jest, że i reagenty nerwowe także przyjmują podobną konformację. Pospolite reagenty nerwowe nie mają struktury podobnej do Ach, ale teoretyczne badania sarinu (14) pokazują w jaki sposób cząsteczki te rywalizują z Ach podczas wiązania się z centrum aktywnym AChE.

Dostępne badania, zarówno eksperymentalne jak i teoretyczne, wskazują na rolę właściwości konformacyjnych związków fosforoorganicznych na inhibicję AChE. W niniejszej pracy przedstawiono wyniki obliczeń *ab initio* barier rotacyjnych acetylocholiny oraz związków fosforoorganicznych DFP, VX oraz GF. Teoretyczne badania nerwo-gazów są raczej rzadkie i ograniczone głównie do sarinu i somanu (14-18). Badane cząsteczki występują w różnych formach enancjomerycznych, które muszą być uwzględnione dla wyjaśnienia właściwości konformacyjnych oraz aktywności biologicznej. Analiza konformacyjna, DFP, VX i GF nie jest dostępna w literaturze i jest prezentowana po raz pierwszy w niniejszej dysertacji. Materiał badawczy przybliżył nas do odpowiedzi na pytanie „czy konformery o niskiej energii związków fosforoorganicznych rzeczywiście odpowiadają za inhibicję acetylocholinesterazy?”.

Na właściwości adsorpcyjne związków fosforoorganicznych ma wpływ rodzaj oraz budowa powierzchni, na której adsorbowany jest dany związek. W niniejszej dysertacji przedstawiono wyniki badań teoretycznych powierzchni węglowych takich jak nanorurki. Poprzez badania starano się odpowiedzieć na dwa podstawowe pytania: „Jaki wpływ na właściwości adsorpcyjne ma modyfikacja powierzchni?” oraz „W jaki sposób otrzymać konkretny rodzaj nanorurki?”. Domieszkowanie nanorurek może mieć różnoraki wpływ na całą charakterystykę (19) powierzchni węglowych w tym na mechanizm adsorpcji na ich powierzchniach. To natomiast ma wpływ na uzyskiwane widma Ramana oraz widma w podczerwieni wykorzystywane w tej dysertacji w celu detekcji związków fosforoorganicznych zaadsorbowanych na różnych powierzchniach.

Nanorurki węglowe mogą mieć charakter metaliczny, półmetaliczny lub półprzewodzący oraz godne uwagi właściwości mechaniczne, termiczne, optyczne lub elektronowe (20-25). W dalszej części dysertacji przedstawiono teoretyczne badania energetyki nanorurek węglowych w celu uzyskania odpowiedzi na pytania dotyczące sposobu otrzymywania nanorurek o wybranych właściwościach fizycznych i chemicznych. Wyniki w prosty sposób odpowiadają na zadane tu pytania.

Rozdział 2

Cel pracy

W czasach wielkiego zagrożenia terroryzmem trzeba zadać sobie pytanie czy jesteśmy przygotowani na wszystkie zagrożenia jakie mogą się pojawić. W wypadku jakiegokolwiek ataku należy szybko i sprawnie umieć określić rodzaj związku jaki został użyty. Jednym z celów niniejszej dysertacji jest znalezienie sposobu detekcji toksycznych związków organicznych. Związki te, ze względu na dość łatwy i tani sposób syntezy „w kuchni” oraz bardzo szybkie, toksyczne działanie na organizmy żywe coraz bardziej zwracają uwagę terrorystów. Pomimo wielu lat badań istnieje potrzeba znalezienia dobrej i szybkiej metody detekcji oraz utylizacji związków tego typu (2-10). W wyniku adsorpcji tych związków na powierzchniach następuje wzmocnienie pasm w widmach w podczerwieni oraz Ramana. Właściwości te można by wykorzystać w celu ich detekcji. W swojej pracy zbadałem adsorpcję fosforoorganicznych związków toksycznych na powierzchniach tlenków metali ziem rzadkich (MgO, CaO) oraz na powierzchniach nanorurek. W pracy zostały obliczone widma w podczerwieni oraz Ramana. Wyniki tych obliczeń prezentowane są w rozdziałach 5 oraz 6.

Toksyczne działanie związków fosforoorganicznych polega na nieodwracalnej inhbicji acetylocholinesterazy (AChE). W wyniku reakcji acetylocholinesteraza nie ma możliwości rozłożenia acetylocholiny (ACh), co prowadzi do przesylenia synapsy i zablokowania dalszego przesyłu sygnału. Wierzy się również, że reaktywność tych związków oraz sposób ich wiązania z AChE silnie zależy od konformacji (1). Konformacja winna być zbliżona do konformacji acetylocholiny, która jest naturalnym, odwracalnym inhibitorem acetylocholinesterazy i odgrywa znaczną rolę w procesie przesyłania sygnału nerwowego. W niniejszej dysertacji przebadalem trzy związki fosforoorganiczne w celu znalezienia struktur zbliżonych do struktur konformacyjnych acetylocholiny. Znaleziono zostały również rotacyjne stany przejściowe gdyż ich struktura zależy od dwóch, czasem czterech kątów torsyjnych, względem których struktura uzyskuje daną konformację. Wiedza ta mogłaby być użyta w badaniach reaktywności tych związków. Wyniki badań zostały zestawione w rozdziale 4.

Modyfikacja powierzchni, na których adsorbują się fosforoorganiczne związki toksyczne mają wpływ nie tylko na samą adsorpcję ale także na właściwości chemiczne, mechaniczne, elektronowe oraz magnetyczne samych powierzchni. W rozdziale 7 przedstawiono wpływ wzbogacania struktur nanowęglowych atomami boru. Badania te wykonano aby sprawdzić jakie właściwości nanorurek zmieniają się w wyniku modyfikacji struktury. Wyniki tych badań zostały wykorzystane w rozdziale 6.

W rozdziale 8 przebadano wpływ budowy nanorurek węglowych na ich właściwości, a także zastanowiono się nad sposobami otrzymywania kontrolowanego wzrostu nanorurek o określonej budowie i właściwościach.

Rozdział 3

Metody Badawcze

3.1 Metoda Hartree-Focka

Jest to jedna z metod przybliżonego rozwiązywania równania Schrödingera oraz podstawowa metoda obliczeniowa metodami *ab initio*. W tej metodzie energia oraz funkcja stanu podstawowego układu wielu ciał obliczana jest w oparciu o model cząstek niezależnych. Model ten w przypadku elektronów zwany jest przybliżeniem jednoelektronowym. Metoda Hartree-Focka opiera się o zasadę wariacyjną, która mówi, że energia stanu obliczona jako wartość oczekiwana z wykorzystaniem dowolnej funkcji falowej jest zawsze większa bądź równa energii będącej dokładnym rozwiązaniem równania Schrödingera

$$E = \int \phi^* \hat{H} \phi d\tau \quad (1)$$

W metodzie tej zakłada się, że funkcja falowa ma postać wyznacznika Slatera, który zapewnia antysymetryczność względem permutacji elektronów

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_1(2) & \dots & \phi_1(n) \\ \phi_2(1) & \phi_2(2) & \dots & \phi_2(n) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_n(1) & \phi_n(2) & \dots & \phi_n(n) \end{vmatrix} \quad (2)$$

gdzie ϕ_n reprezentują spinorbitale czyli funkcje zależne od współrzędnych poszczególnych cząstek. Metoda Hartree-Focka polega na iteracyjnym minimalizowaniu energii układu, liczonej jako wartość oczekiwana Hamiltonianu, poprzez zmianę postaci spinorbitali. Spinorbital konstruuje się jako iloczyn funkcji spinowej i funkcji orbitalnej.

Operator Hamiltona dla układu molekularnego ma postać:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \hat{H}(i) + \sum_{i>j=1}^N \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (3)$$

gdzie

$$\hat{H}(i) = \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i - \sum_{a=1}^A \frac{Z_a e^2}{r_{ia}} \quad (4)$$

jest operatorem jednoelektronowym, składającym się z operatora energii kinetycznej i-tego elektronu i operatora energii potencjalnej oddziaływania i-tego elektronu z jądrami atomowymi. Jeżeli znamy postać funkcji falowej i operatora Hamiltona możemy wyprowadzić wzór na energię układu

$$E = \sum_{i=1}^N I_i + \sum_{i>j=1}^N (J_{ij} - K_{ij}) \quad (5)$$

gdzie J_{ij} oznacza dwuelektronową całkę kolumbowską, a K_{ij} jest całką wymiany.

$$I_i = \int \psi_i^*(k) \hat{h} \phi_i(k) d\tau_k \quad (6)$$

$$J_{ij} = \int \psi_i^*(1) \psi_j^*(2) \frac{e^2}{r_{ij}} \psi_i(1) \psi_j(2) d\tau_i d\tau_j \quad (7)$$

$$K_{ij} = \int \psi_i^*(1) \psi_j^*(2) \frac{e^2}{r_{ij}} \psi_i(2) \psi_j(1) d\tau_i d\tau_j \quad (8)$$

Zgodnie z regułą Hunda całka wymienna K_{ij} , obniżająca energię, jest różna od zera tylko dla elektronów o spinach skierowanych równolegle.

Realizacja metody, w której zakłada się, że orbitale ψ_p są liniową kombinacją z góry ustalonych jednoelektronowych funkcji bazowych χ_i

$$\psi_p = \sum_{i=1}^n c_{pi} \chi_i, \quad p = 1, 2, \dots, m \quad (9)$$

nazywa się przybliżeniem LCAO (ang. Linear Combination of Atomic Orbitals)

Stosując m funkcji bazy można otrzymać m orbitali ψ_p . Równania różniczkowo-całkowe zamieniają się wówczas na równania algebraiczne postaci

$$\sum_{i=1}^m c_{pi}(F_{ij} - \epsilon_p S_{ij}) = 0, \quad j = 1, 2, \dots, m \quad (10)$$

Znalezienie orbitali polega na obliczeniu współczynników liniowych c_{pi} . Rozwiązanie zatem zależy od długości rozwinięcia, a zatem od doboru bazy funkcyjnej.

3.2 Metoda DFT

Teoria funkcjonału gęstości jest zbiorem metod obliczeniowych chemii kwantowej bazującej na gęstości elektronowej stanu podstawowego badanego układu. Podstawą opisu układu identycznych cząstek w zewnętrznym potencjale V^{ext} w tej teorii jest ich gęstość.

$$n(\mathbf{r}) = N \int |\psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)|^2 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N \quad (11)$$

funkcja ta jest normowana do liczby cząstek,

$$N = \int n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (12)$$

jest to funkcja rzeczywista współrzędnych przestrzennych, zatem znacznie prostsza od funkcji falowej.

Energia układu kwantowych cząstek identycznych w zewnętrznym polu V^{ext} jest funkcjonałem gęstości

$$E(n) = F(n) + \int n(\mathbf{r}) V^{ext}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (13)$$

gdzie

$$F(n) = \langle \psi | \hat{T} + \hat{W} | \psi \rangle \quad (14)$$

\hat{W} jest energią kulombowskiego oddziaływania cząstek, a gęstość stanu podstawowego n_e minimalizuje funkcjonał

$$E_G(n_G) = \min_{n \rightarrow n_G} E(n) \Rightarrow \left. \frac{\delta E}{\delta n} \right|_{n=n_G} = 0 \quad (15)$$

Z twierdzenia tego wynika w szczególności, że funkcjonał $F(n)$ jest uniwersalny, to znaczy, że nie zależy od potencjału zewnętrznego. Wynika z niego także, że nie jest możliwe aby dwa nietrywialnie różne potencjały produkowały taką samą gęstość stanu podstawowego. W takim sensie potencjał zewnętrzny jest także funkcjonałem gęstości. Własność ta została wykorzystana przy konstrukcji równań Kohna-Shama.

Twierdzenie Hohenberga-Kohna niestety nie daje gotowej recepty na znajdowanie gęstości $n(\mathbf{r})$. Nie jest także znana jawna postać funkcjonału $F[n]$. Jednakże trudności te zostały w pewnym stopniu przezwyciężone w konstrukcji Kohna-Shama polegającej na mapowaniu realnego układu cząstek na pomocniczy układ cząstek nieoddziałujących, w taki sposób, aby gęstości stanu podstawowego obu układów były identyczne. Zabieg polega na konstrukcji zewnętrznego potencjału lokalnego dla układu cząstek nieoddziałujących. Korzyść płynąca z takiego mapowania wiąże się z faktem, że równanie Schrödingera układu cząstek nieoddziałujących separuje się na równania jednocząstkowe.

Głównym celem metod DFT jest znalezienie wartości funkcjonału, ponieważ jego postać nie jest jawna – ma charakter nielokalny. Poszukiwanie wymaga przybliżeń, tak więc dana metoda charakteryzuje się zastosowaniem określonej metody przybliżenia funkcjonału. Nierzadko stosuje się złożony aparat matematyczny tylko po to, aby jak najbardziej zbliżyć się do wyników zgodnych z doświadczeniem. Wzór na energię w metodach DFT wygląda następująco:

$$E_{DFT}(\rho) = T(\rho) + E_{ne}(\rho) + J(\rho) + E_{xc}(\rho) \quad (16)$$

gdzie T jest energią kinetyczną elektronów, E_{ne} energią elektrostatycznego przyciągania elektronu i jądra, J energią elektrostatycznego odpychania elektronów, natomiast E_{xc} energią korelacyjno-wymienną. Wartość każdego z tych członów jest odrębnym problemem, który należy rozwiązać. Pierwsze trzy potencjały można z dość dobrym przybliżeniem określić przy użyciu metod *ab initio* bądź metod półempirycznych. Człon ostatni określany jest jako człon energii korelacyjno-wymiennej, powoduje spore trudności w zdefiniowaniu. Energia

korelacyjno-wymienna określa jaki wpływ elektronów na siebie ma ich indywidualne zachowanie, oraz uwzględnia fakt, że elektrony powinny unikać się z powodu odpychania elektrostatycznego oraz zakazu Pauliego.

Wzór na energię korelacyjno-wymienną w przypadku najbardziej popularnego funkcjonału hybrydowego B3LYP (26) (ang. Becke 3-term correlation functional; Lee (27), Yang, and Parr exchange functional (28)) wygląda następująco:

$$E_{XC} = E_{XC}^{LSDA} + \alpha_0(E_X^{HF} - E_X^{LSDA}) + \alpha_x E_x^{B88} + \alpha_c E_c^{LYP} \quad (17)$$

gdzie E_{XC}^{LSDA} jest energią korelacyjno-wymienną LSDA, $\alpha_0(E_X^{HF} - E_X^{LSDA})$ jest α_0 -procentową różnicą między energią Hartree-Focka i energią wymienną LSDA, $\alpha_x E_x^{B88}$ jest α_x -procentową energią wymienną Beckego z poprawkami gradientowymi, $\alpha_c E_c^{LYP}$ jest α_c -procentowym członem korelacyjnym Lee-Younga-Parra, parametry α_0 , α_x oraz α_c są parametrami dostosowanymi eksperymentalnie. Tak więc potencjał B3LYP jest taką mieszanką potencjałów, aby wyniki były jak najbardziej zgodne z doświadczeniem. Taki rodzaj funkcjonału nazywa się funkcjonałem hybrydowym.

3.3 Rachunek zaburzeń Møllera-Plesseta i metoda MP2 (29)

Metoda Hartree-Focka umożliwia najdokładniejsze obliczenie energii i funkcji falowej bez uwzględnienia korelacji elektronów. Wychodząc z tego spostrzeżenia Moller i Plesset zaproponowali, aby w warunku zaburzeń za punkt wyjścia przyjąć wyniki metody Hartree-Focka. Metoda ta nosi nazwę perturbacyjnej metody Mollera-Pleseta.

Dla zamkniętopowłokowego układu n-elektronowego Hamiltonian można zapisać w postaci:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^n \hat{F}(i) + \lambda H' \quad (18)$$

gdzie $F(i)$ jest operatorem Focka, zaś operatorem zaburzenia jest różnica między dokładnym hamiltonianem i sumą operatorów Focka:

$$\lambda \hat{H}' = \hat{H} - \sum_{i=1}^n F(i) \quad (19)$$

Zgodnie z ideą rachunku zaburzeń, energię i funkcję falową zaburzonego stanu podstawowego rozwijamy w potęgowe szeregi parametru λ klasyfikującego rząd poprawek:

$$E_n = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots \quad (20)$$

$$\Psi_n = \Psi_n^{(0)} + \lambda \Psi_n^{(1)} + \lambda^2 \Psi_n^{(2)} + \dots \quad (21)$$

Pierwszą poprawkę do funkcji przedstawia się zwykle w postaci rozwinięcia na funkcje własne operatora \hat{H}_i . Są to wyznaczniki różniące się od funkcji Hartree-Focka tym, że jeden lub więcej orbitali zastąpiono orbitalami o wyższej energii (nie obsadzonymi w stanie podstawowym). Suma energii zerowego rzędu i poprawki pierwszego rzędu odtwarzają energię całkowitą w przybliżeniu HF, natomiast poprawka drugiego rzędu w rachunku zaburzeń metody MP określa pierwszy niezerowy wkład do energii korelacji kulombowskiej elektronów. W ramach wariantu metody MP uwzględniającego wyłącznie dwukrotne wzbudzenie w rozwinięciu tzw. metody CI (metody mieszania konfiguracji *Configuration Interaction*) poprawka pierwszego rzędu do funkcji falowej stanu podstawowego dana jest więc taką samą kombinacją konfiguracji podwójnie wzbudzonych, jak w wariacie CID metody mieszania konfiguracji (jest to popularny schemat metody CI uwzględniający w funkcji wariacyjnej wyłącznie konfiguracje podwójnie wzbudzone, w uzupełnieniu konfiguracji stanu podstawowego). Metoda ta zwana jest metodą MP2. W przeciwieństwie do metody CI, dla której spełniona jest nierówność

$$E_0^{CI} > E_0^{nrel} \quad (22)$$

dokładna energia nierelatywistyczna stanu podstawowego E_0^{nrel} nie stanowi dolnej granicy energii w metodzie MP2:

$$E_0^{MP2} = E_0^{HF} + E_0^{(2)} \quad (23)$$

Stosując standardowe wyrażenia rachunku zaburzeń, można podobnie obliczyć poprawki wyższego rzędu w schemacie perturbacyjnym metody Møllera-Plesseta. Na przykład metody MP3 i MP4 uwzględniają odpowiednio poprawki rzędów λ^3 i λ^4 włącznie.

3.4 Energia oddziaływania i perturbacyjno-wariacyjna metoda dekompozycji energii

W przypadku par AB składających się z dwóch oddziałujących ze sobą fragmentów A i B energia może być wyrażona jako różnica energii kompleksu AB i energii izolowanych fragmentów A i B.

$$\Delta E = E^{AB} - (E^A + E^B) \quad (24)$$

Mimo istnienia metody bezpośredniego obliczania energii oddziaływania, jak rachunku zaburzeń (Intermolecular Perturbation Theory) (30), jest to najprostszy sposób obliczania energii oddziaływania. Opis fragmentu A w kompleksie może zostać „poprawiony” poprzez funkcję bazy fragmentu B i odwrotnie, podczas gdy takie rozszerzenie nie jest możliwe w obliczeniach izolowanych fragmentów A i B. To powoduje, że całkowity układ AB jest „poprawiony” w stosunku do opisu fragmentów. Zasada wariacyjna implikuje, że obliczona różnica energii jest sztucznie zawyżona, ponieważ funkcja falowa kompleksu jest rozwijana w bazie większej niż fragmenty tworzące kompleks. Ten efekt został nazwany błędem superpozycji (nakładania) bazy (BSSE) i po raz pierwszy przedstawiony przez Jansena i Rosa (31) w 1969 roku. Terminologię BSSE wprowadzili Liu i McLean (32) w 1973 roku.

Boys i Bernardi (33) zaproponowali zastosowanie procedury „counterpoise” (przeciwwagi) (CP) do obliczeń energii oddziaływania danego układu AB w ten sposób, aby energię izolowanych fragmentów A i B liczyć przy użyciu pełnej bazy funkcyjnej kompleksu AB. W praktyce oznacza to, że dla każdego fragmentu elektrony należące do drugiego składnika są pominięte, a ładunki jąder równe zero. W ten sposób funkcje falowe fragmentu A są dostępne dla fragmentu B i odwrotnie. Są to tzw. orbitale „duchy” (ghost orbital). Wówczas energia poprawiona CP przyjmuje postać

$$\Delta E^{CP} = E^{AB} - E^{A(AB)} - E^{B(AB)} \quad (25)$$

gdzie E^{AB} jest energią kompleksu, $E^{A(AB)}$ - energią fragmentu A liczoną w bazie dimeru oraz, $E^{B(AB)}$ - energia fragmentu B liczona w bazie dimeru. Stąd BSSE jest równe:

$$BSSE = E^{A(AB)} - E^{B(AB)} - E^A - E^B \quad (26)$$

Fizyczna natura oddziaływań jest uniwersalna dla wszystkich kompleksów molekularnych, a różnice między nimi są uwarunkowane proporcjami składowych tego oddziaływania. Energie oddziaływania charakteryzują się małymi wartościami i oddziałujące podukłady niewiele różnią się od nieoddziałujących monomerów. Daje to alternatywną możliwość wyliczenia energii oddziaływania z właściwości monomerów takich jak rozkład gęstości elektronowej i polaryzowalność. Taki sposób opisu energii ma znaczenie nie tylko historyczne ale i praktyczne jako baza do dyskusji natury energii oddziaływania.

W niniejszej dysertacji wykorzystano perturbacyjno-wariacyjną metodę dekompozycji energii oddziaływania, w której energia oddziaływań jest podzielona na składowe pierwszorzędowe: elektrostatyczną ($E_{EL}^{(1)}$) i wymienną ($E_{EX}^{(1)}$) oraz składową delokalizacyjną wyższych rzędów ($E_{DEL}^{(R)}$) i korelacyjną (E_{CORR})

$$\Delta E = E_{EL}^{(1)} + E_{EX}^{(1)} + E_{DEL}^{(R)} + E_{CORR} \quad (27)$$

W wykorzystywanym schemacie człon elektrostatyczny wyznaczony jest bezpośrednio z rachunku zaburzeń jako poprawka pierwszego rzędu. Gęstość elektronowa jest stosunkowo słabiej zlokalizowana i na dużych odległościach potencjał elektrostatyczny cząsteczki jest zbliżony do takiego potencjału jaki zostałby wytworzony przez punktowy rozkład ładunku zachowujący kierunek rozkładu gęstości. Po rozwinięciu potencjałów dwóch cząsteczek A i B reprezentowanych przez punktowy rozkład ładunków w szereg Taylora dochodzimy do wzoru

$$\begin{aligned} E_{EL}^{(1)} = & \sum_a \sum_b Z_a Z_b R_{ab}^{-1} + \sum_a \sum_b \sum_c \sum_d D_{cd}^A D_{ef}^B \langle cd|ef \rangle \\ & - \sum_c \sum_d \sum_b D_{cd}^B \langle c|Z_b R_{1b}^{-1}|d \rangle \\ & - \sum_c \sum_f \sum_a D_{cf}^A \langle c|Z_b R_{1a}^{-1}|f \rangle \end{aligned} \quad (28)$$

gdzie macierze gęstości D_{cd}^A oraz D_{ef}^B są wyznaczone w bazie dimeru ($D=A+B$), Z_a i Z_b są ładunkami jąder, a $\langle cd|ef\rangle$ oraz $\langle c|Z_b R_{1b}^{-1}|d\rangle$ reprezentują całki Coulombowskie odpychania elektronowego i przyciągania elektron-jądro.

Składowa oddziaływań wymiennych $E_{EX}^{(1)}$ pierwszego rzędu definiowana jest jako różnica

$$\mathbf{E}_{EX}^{(1)} = \mathbf{E}^{(1)} - \mathbf{E}_{EL}^{(1)} \quad (29)$$

gdzie $E^{(1)}$ jest energią Heitlera-Londona.

Składowa energii delokalizacji wyższych rzędów $E_{DEL}^{(R)}$ definiowana jest jako różnica

$$\mathbf{E}_{DEL}^{(R)} = \Delta\mathbf{E}_{SCF} - \mathbf{E}^{(1)} \quad (30)$$

W składowej tej zawarte są inne człony wyższych rzędów zdefiniowane w rachunku zaburzeń (34),(35) w tym oddziaływania indukcyjne wyższych rzędów (36). W składowej korelacyjnej zawarta jest energia dyspersyjna oraz wszystkie człony związane z wewnątrzcząsteczkowymi efektami korelacyjnymi w oddziaływaniach indukcyjnych, elektrostatycznych czy wymiennych. Definiowana jest ona jako różnica energii uzyskanej metodami, które uwzględniają efekty korelacyjne, takimi jak metoda MP2,

$$\mathbf{E}_{CORR} = \Delta\mathbf{E}_{MP2} - \mathbf{E}_{SCF} \quad (31)$$

3.5 Metoda COSMO jako procedura uwzględnienia efektów rozpuszczalnikowych (37)

COSMO (Konduktor-like Screening Model) to metoda obliczania oddziaływania elektrostatycznego cząsteczki w roztworze. W metodzie tej roztwór jest traktowany jako kontinuum o stałej przenikalności dielektrycznej (ϵ) dlatego należy ona do grupy metod zwanych „continuum solvation”. Model COSMO przybliża roztwór jako kontinuum otaczające solwatowaną cząsteczkę na zewnątrz wnęki molekularnej. Budowa wnęki jest inna w różnych implementacjach COSMO. Zwykle jest konstruowana jako zbiór sfer centrowanych na atomach o promieniu większym o około 20% od promienia Van der Waalsa.

W odróżnieniu od innych modeli, COSMO wykorzystuje polaryzacyjne ładunki kontinuum wytworzone przez polarność roztworu. Jeśli roztwór byłby idealnym przewodnikiem potencjał elektryczny na powierzchni wnęki musiałby zaniknąć. Jeśli rozkład ładunku w cząsteczce jest znany istnieje wtedy możliwość policzenia ładunku na poszczególnych segmentach wnęki. Dla roztworu ze skończoną stałą dielektryczną ładunek q jest obniżany przez przybliżenie czynnikiem $f(\epsilon)$

$$q = f(\epsilon)q^* \quad (32)$$

gdzie czynnik $f(\epsilon)$ jest w przybliżeniu równy

$$f(\epsilon) = \frac{\epsilon-1}{\epsilon+x} \quad (33)$$

gdzie x jest równe 0,5. Niektóre implementacje modelu COSMO dopuszczają czynnik $x=0$.

Dzięki znajomości ładunku q roztworu i rozkładu ładunku na cząsteczce można obliczyć energię oddziaływania między roztworem, a rozpuszczoną cząsteczką. Modelu COSMO można używać ze wszystkimi metodami chemii kwantowej, w których da się wyznaczyć rozkład ładunku np. przy użyciu metody Hartree-Focka, metod półempirycznych czy teorii funkcjonału gęstości.

3.6 Bazy funkcyjne

Baza funkcyjna to baza w przestrzeni Hilberta, której elementami są funkcje. W mechanice kwantowej zastosowanie bazy funkcyjnej umożliwia zastąpienie układu równań różniczkowo-całkowych układem równań algebraicznych. Historycznie obliczenia kwantowo-chemiczne dla cząsteczek przeprowadzane były jako liniowa kombinacja orbitali atomowych – orbitale molekularne (LCAO MO). To znaczy, że orbitale molekularne są tworzone jako kombinacja liniowa orbitali atomowych (Równanie 9). Termin „orbital atomowy” został zamieniony na termin „baza funkcyjna”

Na początku jako bazy funkcyjnej używano orbitali Slatera (STO – Slater Type Orbitals) ze względu na swoje podobieństwo do orbitali atomu wodoru. Funkcje te we współrzędnych sferycznych, mają postać:

$$\phi_i(\zeta, n, l, m, r, \varphi, \phi) = Nr^{n-1}e^{-\zeta r}Y_{lm}(\varphi, \phi) \quad (34)$$

gdzie ζ jest wykładnikiem r , ϕ oraz φ są współrzędnymi sferycznymi, n , l oraz m liczbą kwantowym odpowiednio główną, poboczną oraz magnetyczną.

Niestety funkcje tego rodzaju nie nadają się do szybkich obliczeń całek dwuelektronowych. Dlatego też wprowadzono orbitale Gaussa (GTO - Gauss Type Orbitals). Kształt funkcji Slatera można przybliżyć poprzez sumowanie kilku funkcji gaussowskich z różnymi wykładnikami i współczynnikami. Funkcje gaussowskie można przedstawić jako:

$$g(\alpha, l, m, n, ; x, y, z) = Nr^{-\alpha r^2}x^l y^m z^n \quad (35)$$

gdzie α jest wykładnikiem; x , y , z są współrzędnymi kartezjańskimi a liczby l , m , n to wykładniki współrzędnych kartezjańskich. Funkcje te w literaturze zwane są prymitywnymi gaussianami. Wyliczone są na przykład w wyniku obliczeń Hartree-Focka dla izolowanego atomu. Algorytm obliczenia zwykle polega na optymalizacji wykładnika aż do uzyskania najniższej energii atomu (38). Czasami wykładniki optymalizuje się niezależnie, a w niektórych przypadkach zależne są od pozostałych równań. Ze względu na to, że w izolowanym atomie nie da się opisać deformacji orbitali spowodowanych obecnością innych atomów, bazy funkcyjne zwykle są wzbogacane dodatkowymi funkcjami.

W tej dysertacji używana była głównie baza funkcyjna 6-31G(d,p). Oznacza to, że do opisanie powłoki K dla s używa się sześciu prymitywnych gaussianów. Do opisu powłoki L(sp) używa się trzech prymitywnych gaussianów. Dodatkowo wprowadzone są prymitywne gaussiany typu p i d.

Kolejną bazą używaną w tej pracy była baza funkcyjna LAN2DZ wzbogacona dodatkowymi funkcjami. Jest to baza efektywnego potencjału rdzenia (ECP – Effective Core Potential). Jak wiadomo wewnętrzne orbitale (rdzenia) nie mają znacznego wpływu na wiązania chemiczne. Podejście ECP polega na tym, że elektrony rdzenia traktuje się raczej jako określony potencjał, a nie cząstki. Zatem funkcje ECP nie są orbitalami, a pewnego

rodzaju modyfikacją hamiltonianu. Takie podejście ma wpływ na szybkość obliczeń jak również pozwala w łatwy sposób wprowadzić do obliczeń efekty relatywistyczne. Pozostałe elektrony opisywane są przy pomocy odpowiedniej bazy funkcyjnej. W literaturze ECP przedstawiane jest jako:

$$ECP(r) = \sum_{i=1}^M d_i r^{n_i} e^{-\xi_i r^2} \quad (36)$$

gdzie M jest liczbą wyrazów w rozwinięciu, d_i - współczynnik każdego z wyrazów, r – odległość od jądra, n_i - potęga r w i -tym wyrazie, a ξ_i to wykładnik i -tego wyrazu.

3.7 Programy komputerowe

W niniejszej dysertacji zostało użyte następujące oprogramowanie wspomagające obliczenia kwantowo-chemiczne, tworzenie grafiki z otrzymanych wyników oraz tworzenie wykresów.

3.7.1 Gaussian (39)

Jest efektem pracy kilku pokoleń teoretyków i programistów, pierwotnie skupiających się wokół Johna Popla, który w 1998 roku otrzymał wspólnie z Walterem Kohnem nagrodę Nobla za wkład w rozwój metody obliczeniowych w chemii.

Programem tym można obliczyć wiele właściwości molekuł i reakcji, włączając w to:

- energię i strukturę cząsteczek,
- widma w podczerwieni, Ramana i UV-Vis,
- właściwości termochemiczne,
- energię wiązań i oddziaływań,
- orbitale molekularne,
- rozkład ładunku w cząsteczce,
- momenty multipolowe,
- stałe ekranowania NMR i podatność magnetyczną,
- powinowactwo elektronowe,

- potencjały jonizacji,
- polaryzowalność i hyperpolaryzowalność,
- potencjały elektrostatyczne,
- gęstość elektronową,
- energię i strukturę stanów przejściowych.

Obliczenia można przeprowadzać metodami mechaniki molekularnej, metodami półempirycznymi, metodami DFT, metodami wielowyznacznikowymi, a także metodami ab initio. Można łączyć poszczególne metody dla układów wieloatomowych(40)(41) korzystając z opcji ONIOM. Obliczenia ab initio można przeprowadzać na układach w stanie gazowym lub zastosowaniem modeli rozpuszczalnika, a także w stanie podstawowym lub stanie wzbudzonym. Obliczenia programem Gaussian można przeprowadzić na komputerze osobistym oraz w prawie w każdym Centrum Komputerowym, gdyż jest to najpopularniejszy program służący do obliczeń chemicznych. Gaussian jest dostępny dla systemów Unix, Mac OS X oraz Windows.

3.7.2 GaussView (42)

GaussView to program graficzny służący do przygotowywania obliczeń oraz wizualizacji wyników z programu Gaussian. Umożliwia w prosty, graficzny sposób konstruowanie cząsteczek, wprowadzenie odpowiednich parametrów obliczeniowych oraz dzięki powiązaniu z programem Gaussian zarządzanie obliczeniami.

3.7.3 Origin (43)

Program Origin jest profesjonalnym pakietem, umożliwiającym pozyskiwanie, analizę i wizualizację danych pomiarowych. Szereg potężnych narzędzi pozwala użytkownikowi dokonać importu danych i umieścić je w arkuszu danych. Pozwala na przetwarzanie zgromadzonych danych dokonywane przez użytkownika. Do tego celu służy wiele wbudowanych funkcji, a użytkownicy bardziej zaawansowani mogą korzystać z możliwości programistycznych i tworzyć własne indywidualne procedury analizy przy pomocy

dostępnych narzędzi. Dane pobrane i przetwarzane można przedstawiać na każdym etapie analizy. Służy temu zestaw wielu typów wykresów dwu- i trójwymiarowych.

3.7.4 Gamess (44)

GAMESS (ang. *The General Atomic and Molecular Electronic Structure System*) jest wielofunkcyjnym pakietem do obliczeń metodą *ab initio* w dziedzinie chemii kwantowej. Program powstał i rozwijany jest na Uniwersytecie Stanowym Iowa przez profesora Marka Gordona oraz członków jego grupy.

Program pozwala m.in. na:

- wyznaczanie funkcji falowych metodami SCF wielu typów (RHF, UHF, ROHF, GVB, MCSCF) oraz poprawki korelacyjne (CI, PT2, CC, DFT) dla niektórych z nich
- wyznaczanie gradientów analitycznych dla optymalizacji geometrii, poszukiwania stanów przejściowych oraz dróg reakcji
- wyznaczanie hessianu energii w celu przewidywania częstości drgań i własności termodynamicznych
- wyznaczanie wielu właściwości molekularnych, od momentów dipolowych po hiperpolaryzowalności
- szeroki wachlarz baz funkcyjnych obejmuje atomy aż do radonu, bazy można także wczytywać z zewnątrz.
- możliwość przeprowadzenia dekompozycji energii.

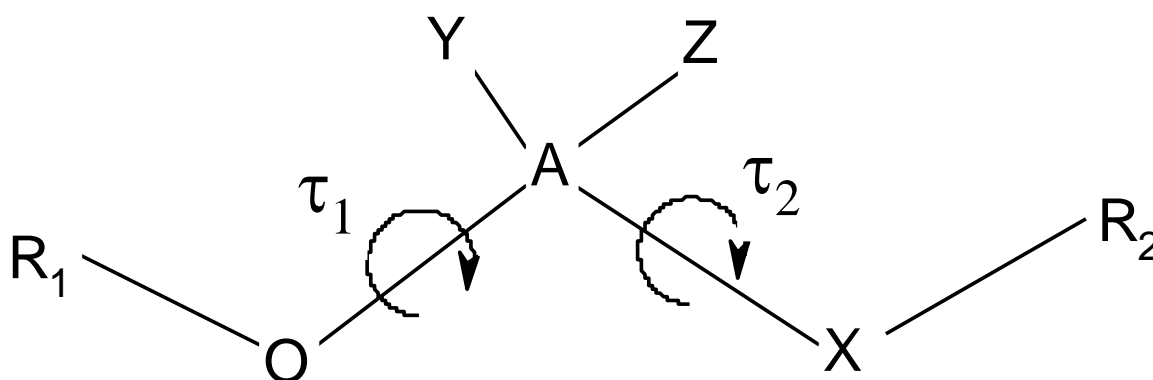
Wraz z pakietem udostępnianych jest kilka programów graficznych pozwalających obejrzeć rezultaty obliczeń. Wiele obliczeń może być realizowanych z użyciem technik bezpośrednich jak również równoległe na odpowiedniej platformie sprzętowej.

Rozdział 4

Właściwości konformacyjne wybranych cząsteczek

Zarówno badania teoretyczne jak i eksperymentalne sugerują wpływ właściwości konformacyjnych związków fosforoorganicznych na ich właściwości inhibicyjne (1). Mechanizm toksyczności związków fosforoorganicznych jest interpretowany jako blokowanie hydrolizy acetylocholiny poprzez przyłączenie się do centrum aktywnego enzymu acetylocholinesterazy. Wydaje się, że związki toksyczne przyjmują analogiczne konformacje jak acetylocholina w procesie przyłączenia się do enzymu.

Nieodwracalna inhibicja acetylocholinesterazy przez fosforoorganiczne związki toksyczne takie jak sarin, soman oraz ich pochodne spowodowana jest konformacyjnym podobieństwem do acetylocholiny. Schemat tych związków przedstawiono na Rys. 1. Profile energetyczne wybranych reagentów obliczone zostały na poziomie teorii funkcjonału gęstości z funkcjonałem hybrydowym B3LYP. Dla każdego prezentowanego w tym rozdziale związku wykonano obliczenia powierzchni energii potencjalnej, a następnie wybrane punkty optymalizowano i względem tych wyników wybrano charakterystyczne kąty torsyjne.



Rys. 1. Ogólny schemat badanych związków toksycznych oraz acetylocholiny.

Precyzyjne wyznaczenie powierzchni entalpii swobodnej jest możliwe przez zastosowanie kombinacji metod „free energy perturbation” i „umbrella sampling” (45). Ponieważ powierzchnie takie uwzględniają nierównowagowe procesy rozpuszczania są one bardzo dokładne. Obliczenia tego typu prowadzone na poziomie „ab initio” są jednak zbyt

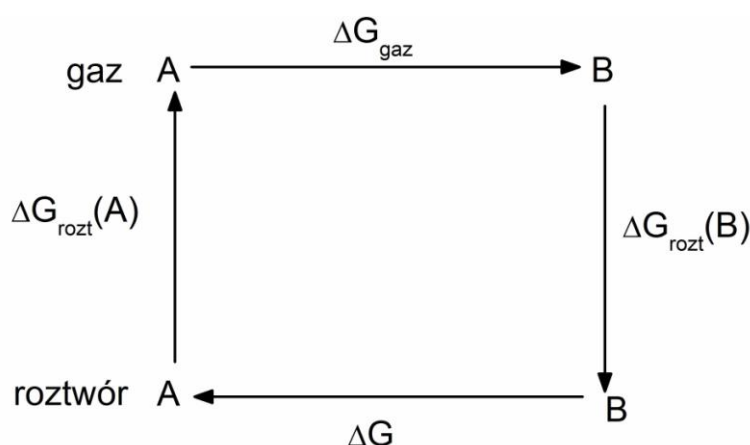
kosztowne. Dlatego praktyczne podejście jest bardziej uproszczone. W podejściu tym energia swobodna jest określona jako (46)

$$\Delta G = \Delta H_{gaz}^{298} - T\Delta S_{gaz}^{298} + \Delta\Delta G_{rozt} \approx \Delta H_{gaz}^{298} + \Delta\Delta G_{rozt} \quad (37)$$

gdzie ΔH_{gaz}^{298} jest entalpią a ΔS_{gaz}^{298} entropią w fazie gazowej, $\Delta\Delta G_{rozt}$ oznacza względną zmianę entalpii swobodnej konformerów przy przechodzeniu z fazy gazowej do roztworu. Wartości ΔG zostały użyte do obliczenia względnego rozkładu konformerów w fazie gazowej oraz w środowisku wodnym zgodnie z rozkładem Boltzmannna.

$$\frac{n_i}{N} = \frac{e^{-\Delta G_i/kT}}{\sum_i^N e^{-\Delta G_i/kT}} \quad (38)$$

Wykorzystywane zależności termodynamiczne zostały wyprowadzone w oparciu o schemat cyklu termodynamicznego dla entalpii swobodnej w przypadku zmiany konformacyjnej $A \rightarrow B$ w fazie gazowej i w roztworze (Schemat 1). W analizie konformacyjnej



$$\begin{aligned} \Delta G_{gaz} &= G_{gaz}(B) - G_{gaz}(A) \\ \Delta G &= G_{rozt}(B) - G_{rozt}(A) \\ \Delta G_{rozt}(A) &= G_{rozt}(A) - G_{gaz}(A) \\ \Delta\Delta G_{rozt} &= \Delta G_{rozt}(B) - \Delta G_{rozt}(A) \\ \Delta G &= \Delta G_{gaz} + \Delta\Delta G_{rozt} \end{aligned}$$

Schemat 1.

wykorzystano przybliżone wyrażenie dla ΔG mianowicie

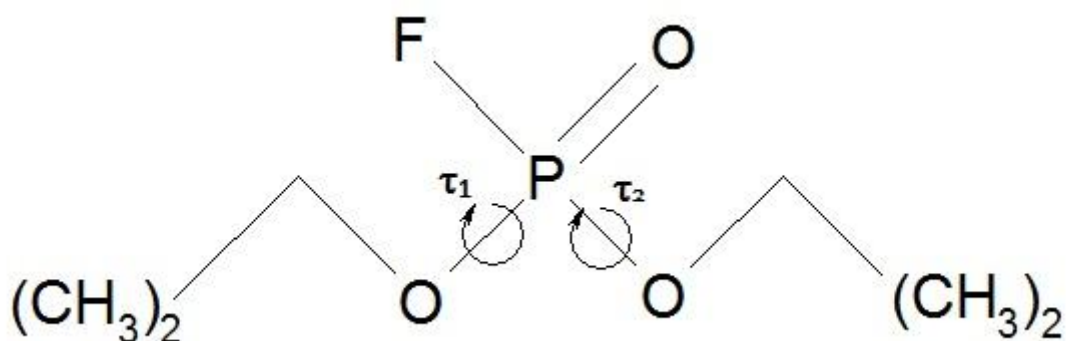
$$\Delta G = \Delta H_{gaz}^{298} + \Delta \Delta G_{rozt} \quad (39)$$

oraz przy założeniu, że $\Delta S^{278} = 0$

$$\Delta g_{flex} = \Delta H_{gaz}^0 + \Delta \Delta G_{rozt} \quad (40)$$

4.1 Diizopropylofluorofosforan (DFP)

Właściwości konformacyjne DFP są określone przez dwa kąty torsyjne τ_1 oraz τ_2 (Rys. 2). Wszystkie niskoenergetyczne konformacje zostały zoptymalizowane w oparciu o te kąty, a wyniki obliczeń energii zostały zebrane w Tab. 1.



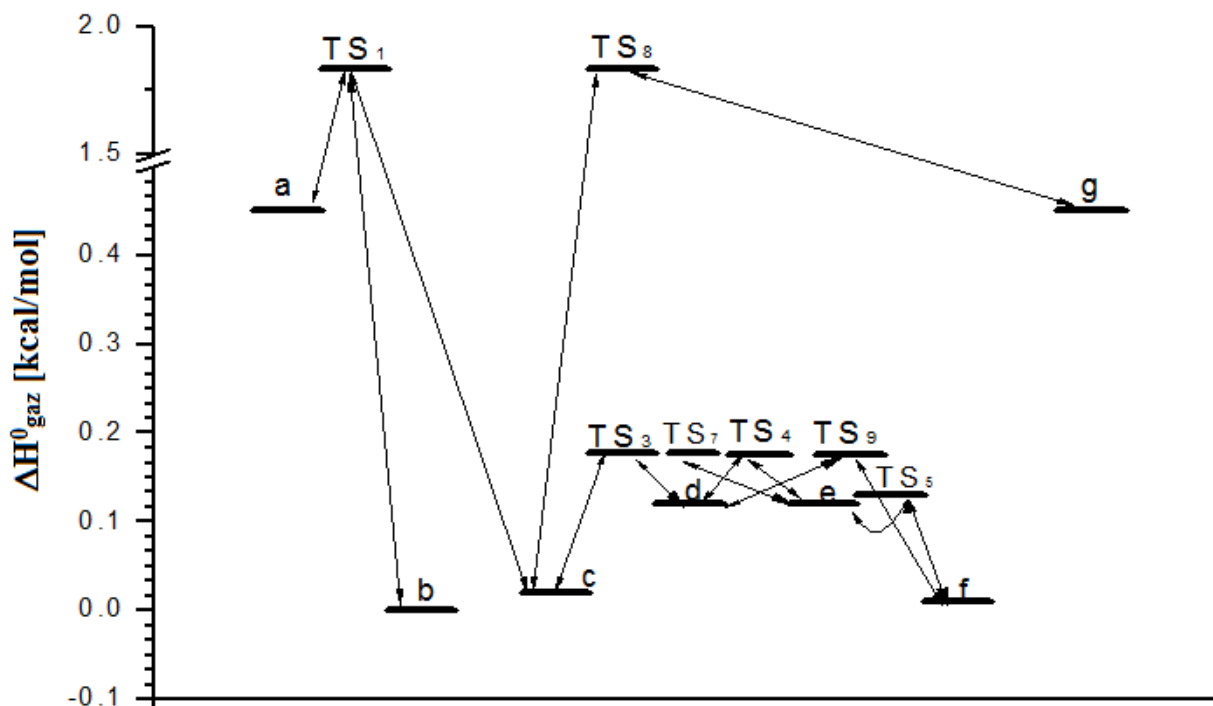
Rys. 2. Struktura molekularna DFP wraz z zaznaczonymi kątami torsyjnymi.

Obliczenia metodą DFP pokazują, że istnieje siedem niskoenergetycznych konformerów różniących się od siebie energią około 0,5 kcal/mol. Najniższym energetycznym konformerem jest konformer *tt*. Profil energetyczny DFP został przedstawiony na Rys. 3. Konformery te są połączone rotacyjnymi stanami przejściowymi. Wartości barier rotacyjnych pokazują, że prawie wszystkie stany przejściowe pomiędzy konformerami są termicznie dozwolone. Wartości różnicy pomiędzy poszczególnymi stanami przejściowymi TS₃, TS₄, TS₇ i TS₉ oraz odpowiadających im konformerami są bardzo małe.

Tab. 1. Względne energie konformerów DFP w fazie gazowej oraz w środowisku wodnym. (g-gauche, e-eclipsed, t-trans). Rezultaty otrzymano na poziomie metody DFP/B3LYP (kąty w stopniach, energie w kcal/mol, moment dipolowy w debajach).

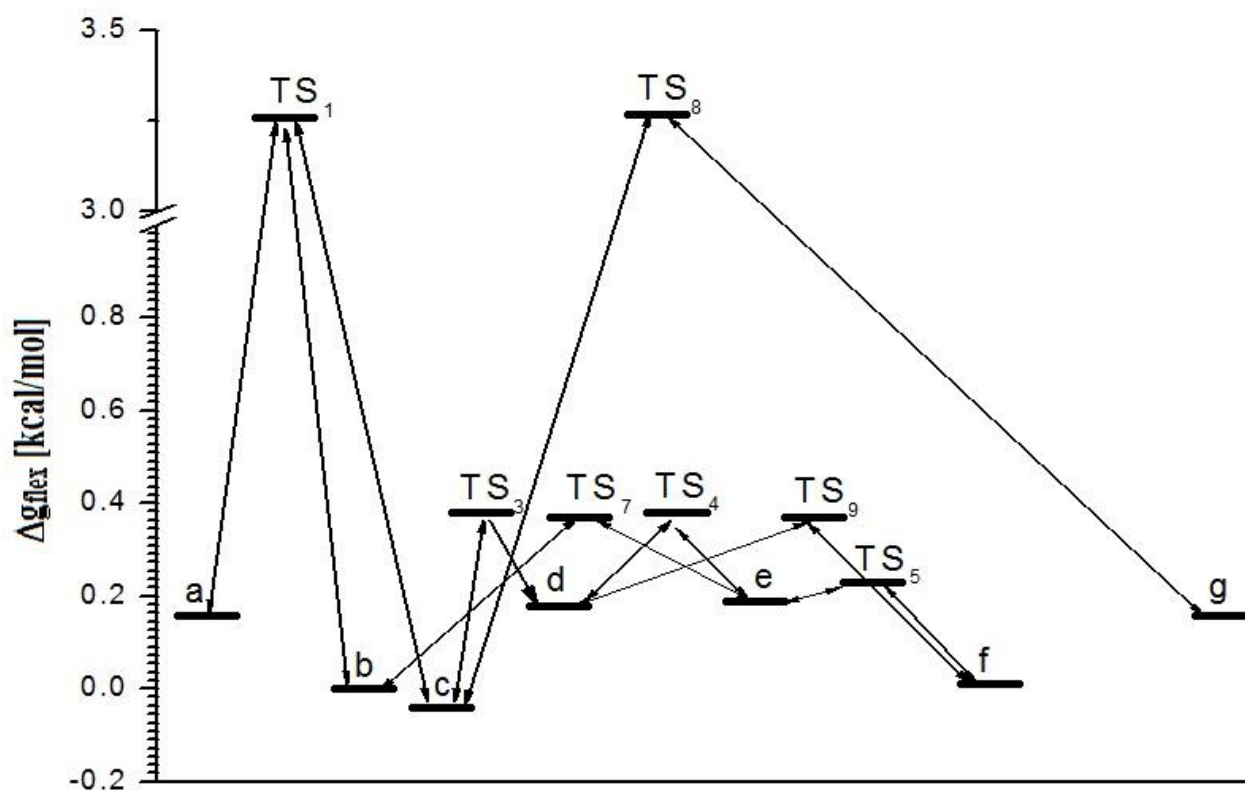
konformer	τ_1	τ_2	ΔH_{gaz}^0	$\Delta G_{\text{gaz}}^{298}$	$\Delta\Delta G_{\text{rozt}}$	$\overline{\Delta\Delta G}$	Δg_{flex}	μ_{rozt}
a (gt)	53.0	161.2	0.45	1.33	-0.29	0.00	0.16	5.82
b (tt)	174.6	146.3	0.00	0.00	0.00	0.66	0.00	2.10
c (t \bar{t})	-153.0	177.1	0.02	0.72	-0.06	1.50	-0.04	2.00
d (g \bar{t})	-84.4	162.0	0.12	1.44	0.06	1.50	0.18	4.38
e (t \bar{g})	-162.0	84.5	0.12	1.43	0.07	0.58	0.19	4.38
f (t \bar{t})	-166.2	157.2	0.01	0.58	0.00	1.04	0.01	2.09
g (t \bar{g})	-161.2	-53.0	0.45	1.33	-0.29	5.72	0.16	5.81
TS ₁ (a \rightarrow b) e \bar{t}	110.0	152.9	1.83	4.29	1.43	1.83	3.26	
TS ₃ (c \rightarrow d) e \bar{t}	-113.5	171.5	0.18	2.37	0.20	2.57	0.38	
TS ₄ (d \rightarrow e) t \bar{t}	-171.4	133.5	0.18	2.36	0.20	2.56	0.38	
TS ₅ (e \rightarrow f) t \bar{g}	-166.9	97.2	0.13	2.44	0.10	2.54	0.23	
TS ₇ (b \rightarrow e) t \bar{e}	-171.6	113.6	0.18	2.36	0.19	1.82	0.37	
TS ₈ (g \rightarrow c) t \bar{e}	-152.7	-110.0	1.83	4.28	1.44	2.55	3.27	
TS ₉ (f \rightarrow d) e \bar{t}	-113.5	171.4	0.17	2.36	0.20	5.72	0.37	

Obliczone wartości ΔG_{gaz} wskazują na to, że różnice wartości entalpii swobodnej są większe. Jednakże konformer *tt* nadal pozostaje najstabilniejszy. Profil energetyczny konformerów jest podobny zarówno w fazie gazowej jak i w środowisku wodnym ($\epsilon = 78.4$). Konformer *t \bar{t}* odpowiada minimum globalnemu na powierzchni entalpii swobodnej w środowisku wodnym. Stabilizacja konformerów jest związana z wysokim momentem dipolowym.



Rys. 3. Profil energetyczny ΔH^0_{gaz} przejść między konformerami DFP w fazie gazowej obliczony na poziomie metody DFT/B3LYP.

Rys. 4 przedstawia profil Δg_{flex} dla przejść pomiędzy różnymi konformerami w roztworze wodnym. Wartość wszystkich barier wzrasta w roztworze wodnym. Największe bariery energetyczne odpowiadają przejściu $t^{\bar{t}} \leftrightarrow t^{\bar{g}}$ oraz $gt \leftrightarrow tt$ i wynoszą one 3.26 kcal/mol (1,83 kcal/mol w fazie gazowej), natomiast najniższa bariera o wartości 0,23 kcal/mol (0,13 kcal/mol w fazie gazowej) istnieje dla przejścia $t^{\bar{t}} \leftrightarrow t^{\bar{g}}$. Z powodu wysokiego momentu dipolowego w roztworze wodnym konformery tt oraz $t^{\bar{t}}$ występują w małej ilości. Względna entalpia swobodna konformerów gt , $t^{\bar{t}}$ oraz $t^{\bar{g}}$ zmniejsza się pod wpływem solwatacji.



Rys. 4. Profil energetyczny Δg_{flex} dla przejść pomiędzy różnymi konformerami DFP w środowisku wodnym obliczony na poziomie metody DFT/B3LYP.

Tab. 2 zawiera parametry energetyczne, momenty dipolowe oraz odpowiadające im wartości kątów torsyjnych τ_1 oraz τ_2 konformerów DFP obliczone na poziomie metody MP2. Otrzymane wyniki pokazują, że konformery obliczone metodą MP2 strukturalnie są zbliżone do tych wyznaczonych metodą DFT/B3LYP. Natomiast ich charakterystyka energetyczna jest inna. Globalne minimum obliczone metodą MP2 zmieniło się z $t\bar{t}$ na $t\bar{g}$ a jeden z konformerów ($t\bar{t}$) nie istnieje.

Tab. 2. Względne entalpie konformerów DFP w fazie gazowej oraz środowisku wodnym obliczone metodą MP2. (kąty w stopniach, energie w kcal/mol, moment dipolowy w debajach)

konformer	τ_1	τ_2	ΔH_{gaz}^0	G_{gaz}^{298}	$\Delta\Delta G_{\text{rozt}}$	$\overline{\Delta\Delta G}$	Δg_{flex}	μ_{rozt}
a (gt)	48.2	157,9	0.14	0.29	-0.48	-0.19	-0.34	6.07
b (tt)	179.3	150.5	0.28	0.05	-0.29	-0.24	-0.01	1.84
c (t \bar{t})	-150.5	-179.4	0.28	0.04	-0.30	-0.26	-0.02	1.84
d (g \bar{t})	-77.0	158.4	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	4.75
e (t \bar{g})	-158.4	77.0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	4.75
f (tt)	179.3	150.6	0.28	0.05	-0.29	-0.24	-0.01	1.84
g (t \bar{g})	-157.9	-48.2	0.14	0.29	-0.46	-0.17	-0.32	6.07

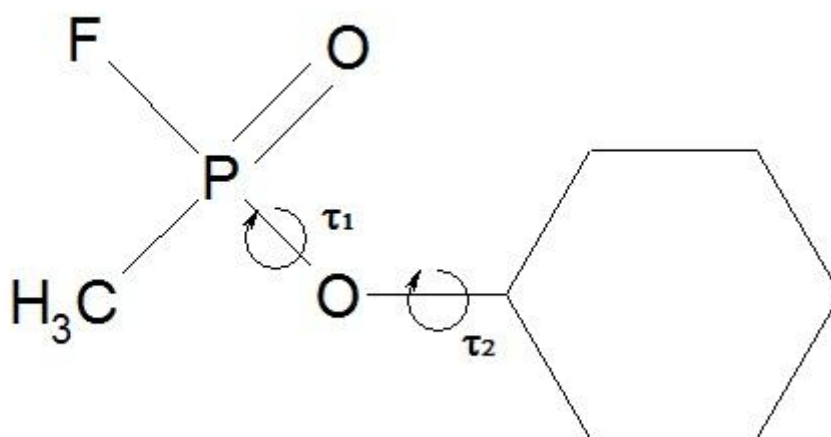
W Tab. 3 przedstawiono względne populacje poszczególnych konformerów zgodnie z rozkładem Boltzmana. W fazie gazowej dominuje konformer tt, a w fazie wodnej gt. Konformer t \bar{g} w fazie wodnej praktycznie nie występuje.

Tab. 3. Względne populacje konformerów DFP w fazie gazowej i wodnej.

konformer	Populacja(%)	
	Faza gazowa	Roztwór wodny
a (gt)	5,14	49,13
b (tt)	48,52	16,12
c (t \bar{t})	14,39	3,90
d (g \bar{t})	4,26	3,90
e (t \bar{g})	4,34	18,45
f (t \bar{t})	18,22	8,49
g (t \bar{g})	5,14	0,00

4.2 Cykloheksylo Sarin (GF)

Wartości entalpii dla konformerów cykloheksylo sarinu (GF) zostały zebrane w Tab. 4. Otrzymane wyniki pokazują, że istnieją cztery konformery GF różniące się od siebie energią od 2 do 8 kcal/mol. Struktura chemiczna GF przedstawiona została na Rys. 5. Profil energetyczny w fazie gazowej został pokazany na Rys. 6. Obliczenia zostały przeprowadzone dla struktury R oraz S jednakże otrzymane wyniki dla poszczególnych izomerów są takie same dlatego w dysertacji zostały przedstawione wyniki dla jednej ze struktur. Wartości barier rotacyjnych pokazują, że przejścia pomiędzy poszczególnymi konformerami są termicznie dozwolone.



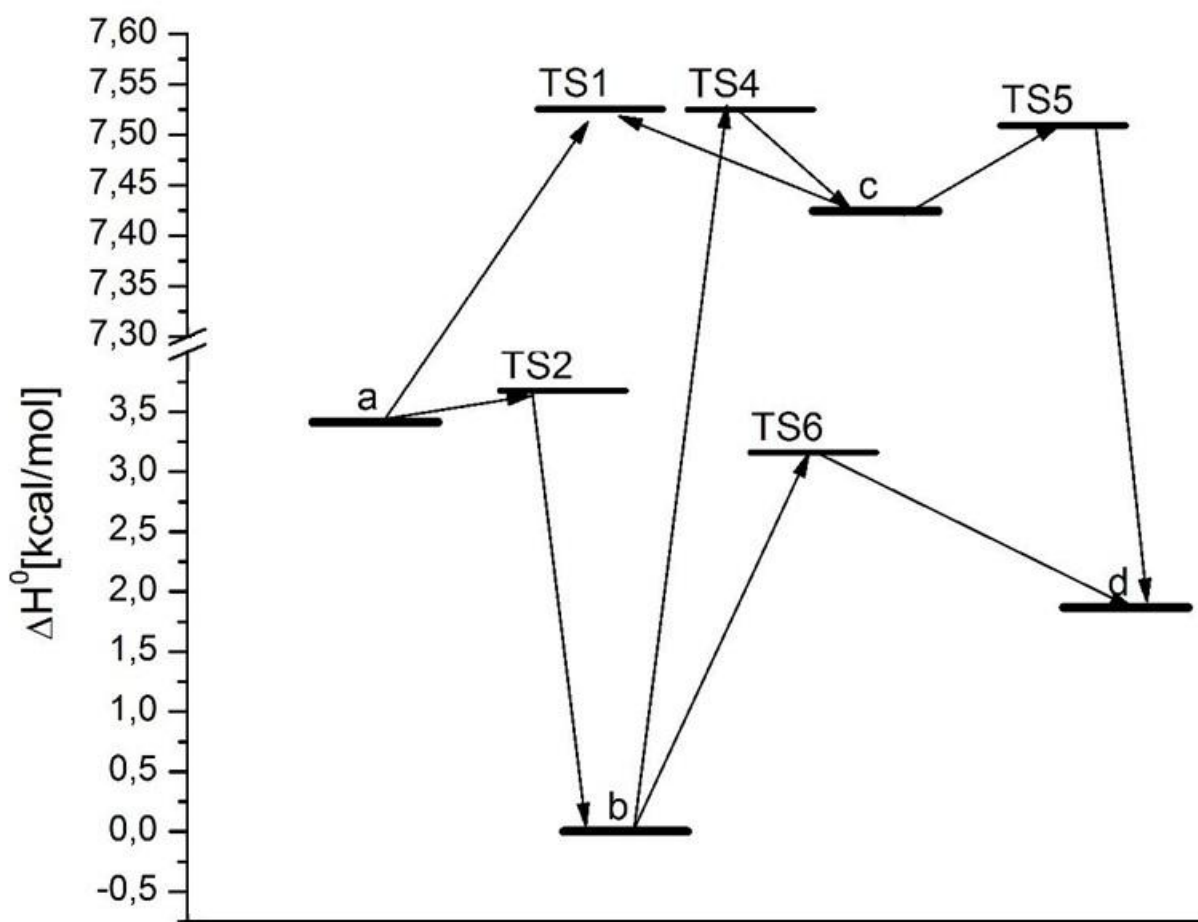
Rys. 5. Molekularna struktura GF wraz z charakterystycznymi kątami torsyjnymi.

Obliczenia ΔG^{298} pokazały, że różnice energetyczne pomiędzy poszczególnymi konformerami zwiększają się w środowisku wodnym jednak konformer b ($t\bar{t}$) pozostaje globalnym minimum również w środowisku wodnym. Mała różnica energetyczna pomiędzy konformerami a, b oraz d wskazuje, że konformery te mogą istnieć jednocześnie w fazie gazowej. Wartości energii wykazują ten sam trend zarówno w fazie gazowej jak i roztworze.

Tab. 4. Względne energie konformerów cyklosarinu w fazie gazowej oraz w środowisku wodnym. (g-gauche, e-eclipsed, t-trans). Obliczenia wykonano metodą DFT/B3LYP (kąty w stopniach, energie w kcal/mol, moment dipolowy w debajach).

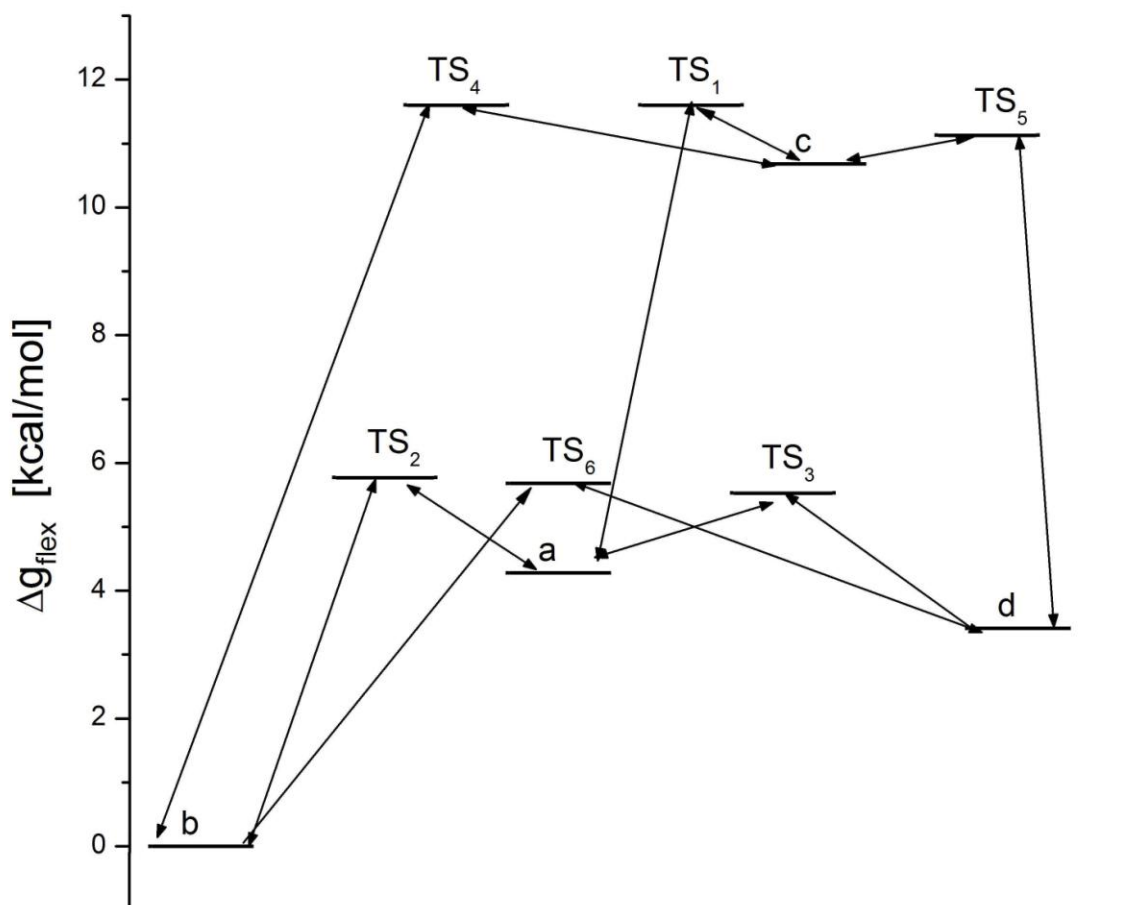
Konformer	τ_1	τ_2	ΔH_{gaz}^0	$\Delta G_{\text{gaz}}^{298}$	$\Delta \Delta G_{\text{rozt}}$	$\overline{\Delta \Delta G}$	Δg_{flex}	μ_{rozt}
a (gt)	67,7	-135,9	3,41	3,86	0,87	4,73	4,28	7,26
b (t \bar{t})	-157,8	-92,8	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	4,18
c (gg $\bar{}$)	52,0	37,3	7,42	8,30	3,25	11,56	10,68	7,87
d (t \bar{g})	-164,0	74,7	1,87	2,44	1,54	3,98	3,41	4,05
TS1(a \rightarrow c)ge $\bar{}$	65,9	-120,1	7,53	9,17	4,08	13,24	11,60	
TS2(a \rightarrow b)et $\bar{}$	100,4	-149,3	3,67	5,06	2,09	7,15	5,77	
TS3(a \rightarrow d)tg	178,9	3,7	2,97	4,53	2,56	7,09	5,53	
TS4(c \rightarrow b)ge $\bar{}$	65,8	-120,0	7,53	9,17	4,08	13,24	11,60	
TS5(c \rightarrow d)gg $\bar{}$	63,4	-77,8	7,51	9,17	3,62	12,79	11,13	
TS6(b \rightarrow d)tg	175,3	15,5	3,16	4,75	2,52	7,28	5,68	

Konformery a, b i d są dominujące w środowisku wodnym, natomiast konformer c jest najrzadziej występującą strukturą. Konformery GF wykazują podobny trend w przypadku obliczeń entalpii swobodnej zarówno w fazie gazowej jak i w środowisku wodnym. Konformer t \bar{t} odpowiada globalnemu minimum na powierzchni entalpii swobodnej (Tab. 4) w środowisku wodnym. Struktury t \bar{g} oraz t \bar{t} są najczęściej występującymi konformerami. Stabilizacja innych konformerów w środowisku wodnym jest związana z ich wysokim momentem dipolowym.



Rys. 6. Profil energetyczny ΔH_{gaz}^0 przejść między różnymi konformerami w fazie gazowej. Obliczenia wykonano na poziomie metody DFT/B3LYP.

Na Rys. 7 przedstawiono obliczony profil energetyczny bazujący na wartości entalpii swobodnej w środowisku wodnym g_{flex} . Charakterystyka energetyczna wykazuje ten sam trend co inne funkcje termodynamiczne. Analiza konformacyjna wykazała, że dominującym konformerem jest t^+t^- (b). Pomędzy konformerami gt (a) i t^-g (d) istnieje możliwość łatwego przejścia. Różnica energii pomiędzy stanem przejściowym TS_3 , a konformerami wynosi odpowiednio 1,25 kcal/mol oraz 2,21 kcal/mol. W środowisku wodnym wysokość barier energetycznych zwiększa się.



Rys. 7. Obliczony profil energetyczny Δg_{flex} przejść pomiędzy konformerami GF w środowisku wodnym. Obliczenia wykonano na poziomie metody DFT/B3LYP.

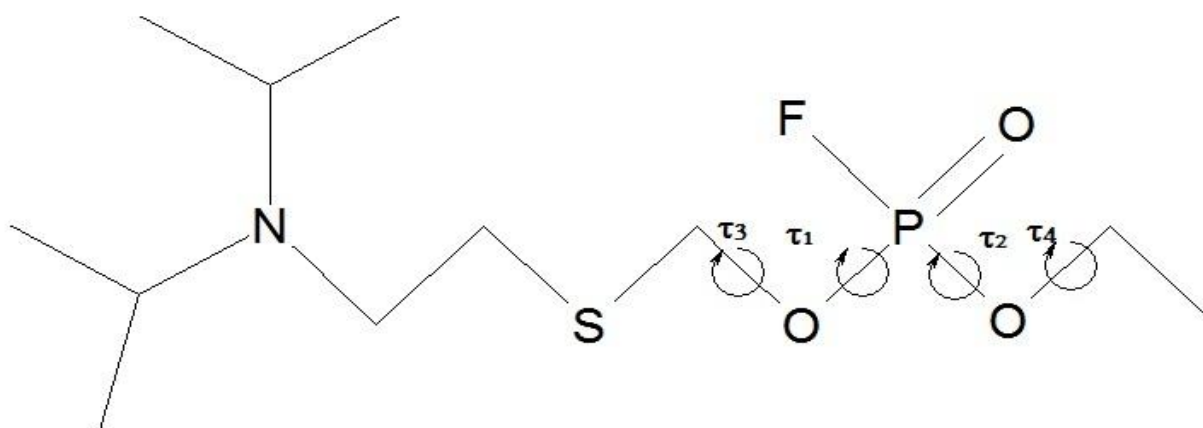
W Tab. 5 przedstawiono względną populację konformerów GF w fazie gazowej oraz środowisku wodnym. Dominującym konformerem w fazie gazowej jak i środowisku wodnym jest konformer $t\bar{t}$. Konformer $t\bar{g}$ w fazie gazowej, stanowi około dwa procenty. Pozostałe konformery zarówno w fazie gazowej jak i środowisku wodnym występują w stężeniu mniejszym od jednego procenta.

Tab. 5. Względna populacja , zgodnie z rozkładem Boltzmana, niskoenergetycznych konformerów GF w fazie gazowej oraz środowisku wodnym.

Konformer	Populacja(%)	
	Faza gazowa	Roztwór wodny
a (gt)	0,15	0,03
b (t ⁺ t ⁻)	98,26	99,85
c (gg)	0,00	0,00
d (t ⁻ g)	1,60	0,12

4.3 {2-[di(prop-2-ylo)amino]etylosulfanylo}metylofosfinian etylu (VX)

Na Rys. 8 przedstawiono molekularną strukturę VX ({2-[di(prop-2-ylo)amino]etylosulfanylo}metylofosfinian etylu). Właściwości konformacyjne VX zbadano względem kątów torsyjnych, oznaczonych na rysunku. VX posiada 14 konformerów związanych ze sobą 24 przejściowymi stanami rotacyjnymi. Profil energetyczny dla VX został przedstawiony na Rys. 9, a wartości funkcji termodynamicznych zostały zebrane w Tab. 6.



Rys. 8. Molekularna struktura VX.

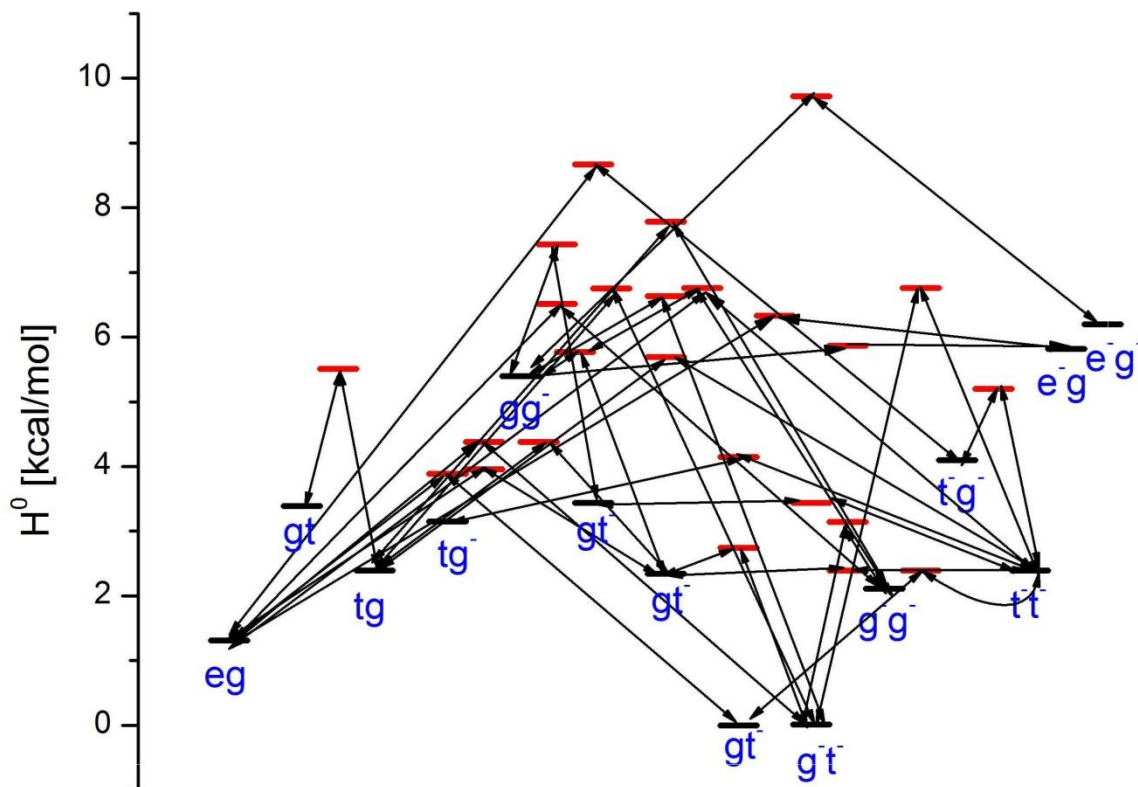
VX posiada 16 niskoenergetycznych konformerów połączonych ze sobą rotacyjnymi stanami przejściowymi. Z badań wynika, iż możliwe jest przejście jednego konformera w

kilka innych w zależności od warunków. Energetycznie najstabilniejszym konformerem VX jest gt^- , a najmniej stabilnym jest konformer e^-g^- . Różnica energetyczna pomiędzy nimi wynosi około 6 kcal/mol.

Tab. 6. Wartości funkcji termodynamicznych obliczonych dla VX. Obliczenia wykonano na poziomie metody DFT/B3LYP (kąty w stopniach, energie w kcal/mol, moment dipolowy w debajach).

	τ_1	τ_2	τ_3	τ_4	ΔH_{298}^0	$\Delta \Delta G_{sol}$	G_{gaz}^{298}	$\overline{\Delta \Delta G}$	g_{flex}
tg	-75,8	126,7	122,4	60,0	1,77	0,66	2,01	2,67	2,43
tg	-80,6	-48,0	152,2	55,7	3,40	-0,17	3,74	3,57	3,23
e-g	50,6	91,6	141,4	57,0	5,20	1,73	4,4	6,13	6,93
tt-	-80,1	-50,0	165,2	-180,0	2,72	0,31	2,67	2,98	3,03
tg-	-78,1	-47,9	171,0	-69,9	4,67	0,19	4,79	4,98	4,86
e-g-	54,3	100,4	-94,1	-66,0	6,39	4,18	5,65	9,83	10,57
gt-	-76,9	141,8	84,4	-178,9	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
gt-	-160,6	104,5	89,7	-177,6	2,93	2,59	2,20	4,79	5,52
gt-	-84,3	-47,2	105,2	177,4	3,03	0,38	3,14	3,52	3,41
g-t-	-78,8	150,7	-81,4	-175,8	0,33	0,42	0,35	0,77	0,75
g-t-	-166,6	108,0	-77,5	-174,1	2,89	2,33	2,51	4,84	5,22
g-t-	-79,3	-46,1	-101,0	-172,3	2,92	0,11	2,20	2,31	3,03
t-g	-76,3	140,7	-128,3	70,7	2,53	2,00	3,23	5,23	4,53
t-g-	-77,3	139,9	-122,2	-63,3	2,79	2,69	2,60	5,29	5,48
g-t-	52,4	100,5	-74,6	-175,3	3,93	1,93	3,36	5,29	5,86

Najwyżej położony stan przejściowy dla przejść rotacyjnych VX wynosi około 10 kcal/mol. W środowisku wodnym następuje zwiększenie przerw energetycznych pomiędzy poszczególnymi konformerami. Dominującymi są konformery gt^- oraz g^-t^- . Konformer eg może ulec transformacji do konformerów gt , tg , tg^- oraz gg .



Rys. 9. Obliczony profil energetyczny ΔH_{gaz}^0 przejść między konformerami VX w fazie gazowej. Obliczenia wykonano na poziomie metody DFT/B3LYP.

W Tab. 7 zebrano względne populacje dla konformerów VX. W fazie gazowej najwięcej jest konformeru gt^- . W dużym stężeniu występuje też konformer gt^- . W środowisku wodnym dominuje konformer $tg(-80,6;-48,0)$. W dużej ilości występuje też konformer tg^- . Pozostałe konformery mają mniej niż jeden procent udziału. Konformer $tg(-75,8;126,7)$ nie występuje w fazie wodnej.

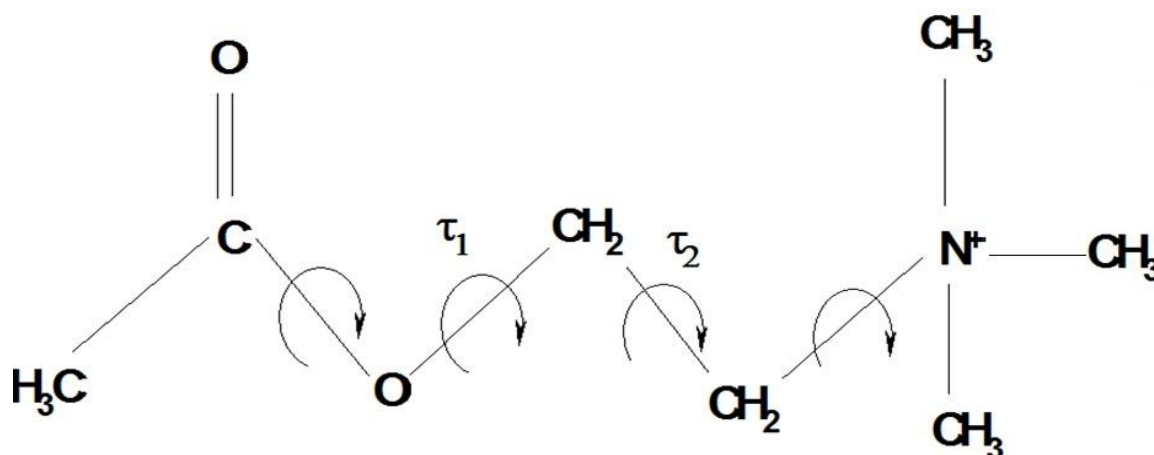
Tab. 7. Procentowy udział (rozkład Boltzmann) niskoenergetycznych konformerów GF w fazie gazowej oraz środowisku wodnym.

Konformer	Faza gazowa	Środowisko wodne
tg	1,99	0,84
tg	0,11	0,18
e-g	0,04	0,00
tt-	0,65	0,50
tg-	0,02	0,02
e-g-	0,00	0,00
gt-	59,19	75,96
gt-	1,44	0,02
gt-	0,29	0,20
g-t-	32,78	20,70
g-t-	0,85	0,02
g-t-	1,44	1,54
t-g	0,25	0,01
t-g-	0,73	0,01
g-t-	0,20	0,01

4.4 Acetylocholina

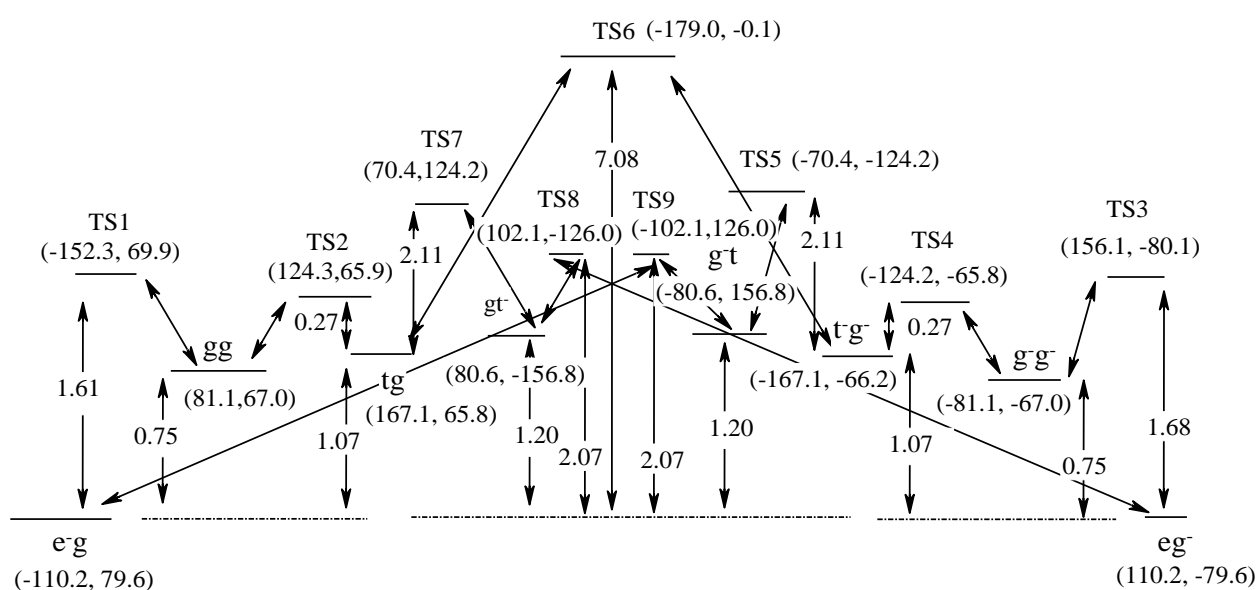
Acetylocholina jest to ester kwasu octowego i choliny (Rys. 10). W organizmach żywych jest neuromediatorem, który syntetyzowany jest w neuronach cholinergicznym. Jej prekursorem jest cholina, która przenika z przestrzeni międzykomórkowej do wnętrza neuronów(47). Cholina ulega estryfikacji przy udziale enzymu acetylotransferazy cholinowej. W ten sposób powstała acetylocholina uwalniana jest z zakończeń presynaptycznych do przestrzeni synaptycznej przez dopływające impulsy nerwowe, a jej część jest magazynowana w tak zwanych ziarnistościach neuronów. Po wydzieleniu z zakończeń presynaptycznych acetylocholina działa na receptory znajdujące się w zakończeniach

postsynaptycznych i jest bardzo szybko rozkładana przez enzym acetylocholinesterazy. Jest to jedyny mechanizm unieczynnienia acetylocholiny. Szybkość syntezy acetylocholiny zależy od stężenia cholicy oraz acetylocholiny w neuronie. Związki fosforoorganiczne (np. sarin, soman) mają zdolność do nieodwracalnej inhibicji acetylocholinesterazy, co warunkuje ich toksyczność.



Rys. 10. Molekularna struktura acetylocholiny.

Na Rys. 11 przedstawiono schematyczny profil energetyczny przejść konformacyjnych dla acetylocholiny. Nieodwracalna inhibicja acetylocholiny przez fosforoorganiczne związki toksyczne takie jak sarin czy soman oraz ich pochodne spowodowana jest ich konformacyjnym



Rys. 11. Profil energetyczny dla acetylocholiny.

podobieństwem do acetylocholiny. Posiada ona 16 konformerów rotacyjnych. Różnica energetyczna pomiędzy najniżej i najwyżej energetycznymi wynosi 3,18 kcal/mol, a najwyżej położony stan przejściowy wynosi 7,08 kcal/mol powyżej najmniej energetycznego konformeru.

4.5 Konkluzje

Natura aktywnych konformerów toksycznych związków fosforoorganicznych jest ciągle mało znana z powodu nielicznych prac eksperymentalnych. Przeprowadzone badania wskazują, że wszystkie badane cząsteczki posiadają wiele niskoenergetycznych konformerów, zarówno w fazie gazowej jak i wodnej. Oddziaływanie w roztworze wodnym zwykle zwiększa różnice energetyczne między konformerami ale nie zmienia ogólnego profilu energetycznego. Niskoleżące stany przejściowe nie stanowią istotnej przeszkody dla przejść między konformerami i w warunkach oddziaływania optymalna konformacja związku może być łatwo osiągnięta. Konformery są połączone poprzez nisko leżące rotacyjne stany przejściowe. Budowa poszczególnych konformerów jest zbliżona do budowy konformerów acetylocholiny co wyjaśnia ich specyficzne własności inhibicyjne.

Rozdział 5

Adsorpcja związków fosforoorganicznych na powierzchniach tlenków metali.

Pomimo wielu dziesiątków lat badań nad wykrywaniem i neutralizacją toksycznych związków zawierających fosfor problem jest daleki od rozwiązania. Duże nadzieje związane z detekcją związków pokładane są w badaniach technikami spektroskopii w podczerwieni i Ramana wspomaganymi oddziaływaniami z powierzchniami (ang. surface enhanced Raman spectroscopy – SERS) (48-50). Uaktywnienie, dzięki oddziaływaniom, niektórych modów oscylacyjnych cząsteczki może prowadzić do wzmocnienia intensywności widma o wiele rzędów. Zatem właściwości adsorpcyjne są kluczem dla zrozumienia tych zjawisk. Prezentowane badania oddziaływań tlenków metali z toksycznymi cząsteczkami powinny przyczynić się do zrozumienia zjawiska adsorpcji na poziomie molekularnym. Techniki teoretyczne, jeśli okażą się skuteczne, mogą posłużyć do projektowania nowych powierzchni użytecznych w detekcji wybranych cząsteczek.

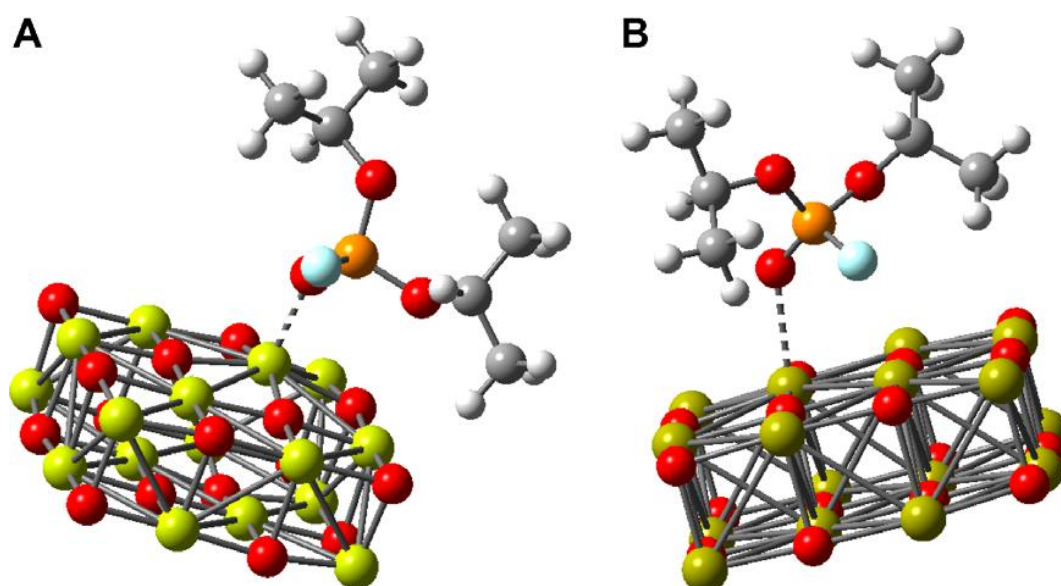
W prezentowanej pracy, w celu zbadania adsorpcji na powierzchniach użyto tlenków metali alkalicznych (MgO oraz CaO). Zarówno tlenek magnezu jak i tlenek wapnia tworzą sześciennie kryształy, takie jak NaCl. Dwuwarstwowe klasterki tych tlenków ($M_{16}O_{16}$ gdzie $M=Ca, Mg$) wycięto z odpowiednich struktur krystalicznych. Każda warstwa zawierała po osiem atomów metalu oraz osiem atomów tlenu. W ten sposób klaster utworzył powierzchnie typu (001). Badania adsorpcji molekularnej na powierzchni kryształu zostały wykonane na poziomie DFT. W obliczeniach wykorzystano funkcjonal hybrydowy B3LYP. Do obliczeń wybrano bazę orbitali atomowych LAN2DZ (51), wzbogaconą (z wyjątkiem wodoru) funkcjami polaryzacyjnymi d (44,52).

Na początku zoptymalizowano struktury krystaliczne MgO oraz CaO. Następnie do powierzchni tlenku został dołączony związek fosforoorganiczny i struktury badanych klasterów zostały całkowicie zoptymalizowane. Minimum energetyczne potwierdzono obliczeniami częstości drgań oscylacyjnych. Widma Ramana oraz w podczerwieni policzono w celu zbadania wpływu adsorpcji badanych związków na powierzchniach tlenków na drgania oscylacyjne, w szczególności na drgania rozciągające P=O. Badając dodatkowo

energię oddziaływań (ΔE_{int}) między składnikami kompleksu zbadano naturę tych oddziaływań. Energia oddziaływania jak i wartości funkcji termodynamicznych zostały skorygowane w celu eliminacji błędu superpozycji bazy (ang. Basic Superposition Error - BSSE)

5.1 DFP

Na Rys. 12 zostały przedstawione, struktury kompleksów $M_{16}O_{16}\cdots\text{DFP}$ ($M=\text{Mg}, \text{Ca}$) zoptymalizowane teoretycznie (DFT/B3LYP). Kompleksy zoptymalizowano bez zakładania symetrii i w rezultacie struktura tlenku wykazuje niewielkie odchylenia od geometrii w pełni symetrycznej (0 0 1) charakterystycznej dla kryształu. Deformacje powierzchni nie są zbyt duże co można zauważyć na rysunku oraz analizując dane zawarte w Tab. 8.



Rys. 12. Struktura kompleksu (A) $\text{Mg}_{16}\text{O}_{16}\cdots\text{DFP}$ oraz (B) $\text{Ca}_{16}\text{O}_{16}\cdots\text{DFP}$.

Tab. 8. Średnie odległości M-M $\langle r_{MM} \rangle$ oraz M-O $\langle r_{MO} \rangle$ (Å) w zoptymalizowanych strukturach $M_{16}O_{16} \cdots DFP$ (M=Mg, Ca) oraz $M_{16}O_{16}$. Standardowe odległości w kryształach molekularnym oraz obliczony moment dipolowy (debaj).

System	$\langle r_{MM} \rangle$	$\langle r_{MO} \rangle$	μ
$Mg_{16}O_{16}$	2,740	1,980	0,07
$Mg_{16}O_{16} \cdots DFP$	2,735	2,020	
MgO krystaliczny ⁽⁵³⁾	2,975	2,104	
$Ca_{16}O_{16}$	3,300	2,345	0,00
$Ca_{16}O_{16} \cdots DFP$	3,300	2,350	
MgO krystaliczny ⁽⁵³⁾	3,396	2,401	

Obliczenia energii oddziaływania dla omawianych struktur zostały zestawione w Tab. 9. Zoptymalizowane struktury pokazują, że DFP oddziałuje z centralnym atomem metalu na powierzchni tlenku poprzez atom tlenu z grupy fosforylowej. Kolejnym kandydatem, który mógłby oddziaływać z magnezem jest atom fluoru. Jednakże jego odległość od najbliższego atomu metalu wynosi 3,84 Å i w tym przypadku oddziaływanie praktycznie nie istnieje. Wartości energii oddziaływania (ΔE_{int}) wskazują, że ten proces jest nieco silniejszy niż adsorpcja fizyczna, oraz że DFP jest adsorbowane na powierzchni $Mg_{16}O_{16}$ nieco mocniej niż na powierzchni $Ca_{16}O_{16}$. Energie oddziaływania obliczone metodą MP2 wykazują ten sam trend co energie obliczone przy pomocy metody DFT (Tab. 9).

Tab. 9. Obliczone energie oddziaływań (ΔE_{int}), energie dysocjacji (D_0), zmiana entalpii (ΔH , 298K) oraz entalpia swobodna (ΔG , 298K) adsorpcji DFP na powierzchni $M_{16}O_{16}$ ($M = \text{Ca}, \text{Mg}$). Energie w kcal/mol.

kompleks	metoda	Odległość P=O...M [\AA] ^a	ΔE_{int}	D_0^b	ΔH^b	ΔG^b
$\text{Mg}_{16}\text{O}_{16}\cdots\text{DFP}$	DFT	2,101	-19,54	9,98	-9,25	2,7
	HF		-21,10 $\epsilon_{\text{el}}^{(10)}$ -22,82 $\epsilon_{\text{ex}}^{\text{HL}}$ -17,24 $\Delta E_{\text{del}}^{\text{HF}}$ -15,53			
	MP2		-22,00 $\epsilon_{\text{MP}}^{(2)}$ -0,90			
$\text{Ca}_{16}\text{O}_{16}\cdots\text{DFP}$	DFT	2,543	-10,04	7,13	-6,43	5,23
	HF		-9,70 $\epsilon_{\text{el}}^{(10)}$ -24,46 $\epsilon_{\text{ex}}^{\text{HL}}$ 20,18 $\Delta E_{\text{del}}^{\text{HF}}$ -5,43 ^c			
	MP2		-12,91 $\epsilon_{\text{MP}}^{(2)}$ -3,21			

^aOdległość w odniesieniu do Rys. 12

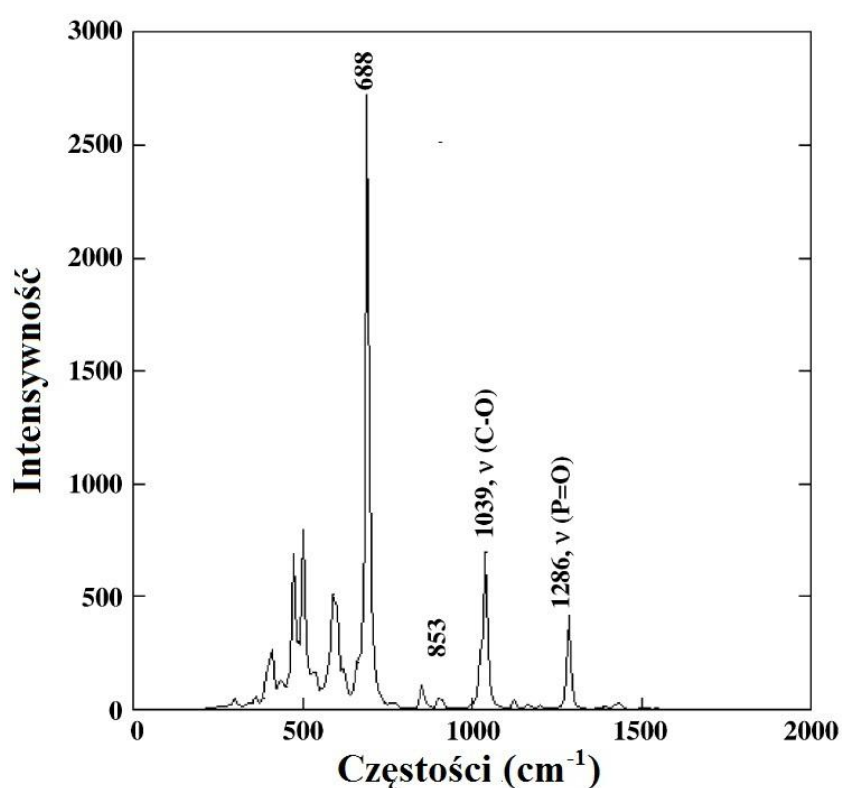
^bWartości D_0 , ΔH , ΔG przed korektą BSSE wynoszą 15,96, -15,23 oraz -3,28 kcal/mol dla struktury $\text{Mg}_{16}\text{O}_{16}\cdots\text{DFP}$ oraz 15,76, -15,06, -3,40 kcal/mol dla oddziaływań $\text{Ca}_{16}\text{O}_{16}\cdots\text{DFP}$

Obliczenia na poziomie MP2 rozsądnie reprodukują wkład energii korelacji ($\epsilon_{\text{MP2}}^{(2)}$, jest odpowiednikiem energii dyspersji), a wyniki pokazują, że stanowi ona 25% energii oddziaływania w kompleksie $\text{Ca}_{16}\text{O}_{16}\cdots\text{DFP}$ oraz mniej więcej 4,5% w kompleksie $\text{Mg}_{16}\text{O}_{16}\cdots\text{DFP}$. Ponieważ wkład energii $\epsilon_{\text{MP2}}^{(2)}$ do całkowitej energii oddziaływania jest mały można założyć, że struktury optymalizowane metodą DFT/B3LYP są rozsądne. Poszczególne wkłady energii oddziaływania obliczone na poziomie HF zostały również zebrane w Tab. 9. Rezultaty dekompozycji energii pokazują, że największy wkład do energii kompleksów stanowią przyciągające wkłady elektrostatyczny oraz delokalizacyjny, które dominują odpychający wkład wymienny Heitler'a-Londona. Duża różnica (~ 10 kcal/mol) wkładu energii delokalizacji pomiędzy kompleksami $\text{Mg}_{16}\text{O}_{16}\cdots\text{DFP}$ i $\text{Ca}_{16}\text{O}_{16}\cdots\text{DFP}$ powoduje silniejsze oddziaływanie w pierwszym przypadku. W Tab. 9 zebrano także obliczone parametry termodynamiczne (zmianę entalpii, ΔH i energii swobodnej, ΔG) oraz energię dysocjacji (D_0) oddziałujących fragmentów. Energie te wykazują ten sam trend co ΔE_{int} .

Obliczone średnie odległości M-M oraz M-O ($M=\text{Ca}/\text{Mg}$) różnią się nieznacznie od tych znajdujących się w strukturze krystalicznej. Momenty dipolowe w obu przypadkach są albo bliskie albo równe zero. Ponieważ odległości M-M oraz M-O w zoptymalizowanej strukturze

$M_{16}O_{16}\cdots DFP$ ($M=Mg, Ca$) są niemalże takie same jak w zoptymalizowanej strukturze $M_{16}O_{16}$ można uznać, że model $M_{16}O_{16}$ jest odpowiednim modelem dla badań adsorpcji DFP na powierzchniach tlenku magnezu i tlenku wapnia.

Na Rys. 13 przedstawiono obliczone widmo w podczerwieni dla $Mg_{16}O_{16}\cdots DFP$ w zakresie od 0 do 2000 cm^{-1} wraz z oznaczeniem najważniejszych pasm. Pasma powyżej 2000 cm^{-1} są bardzo słabe i nie zmieniają się w porównaniu z izolowaną cząsteczką DFP w związku z tym są nieużyteczne w celu detekcji związku. Poprzednio przeprowadzone badania DFP na powierzchni rutylu (TiO_2)(54) pokazały, że najważniejsze pasma leżą między 900 a 3000 cm^{-1} .

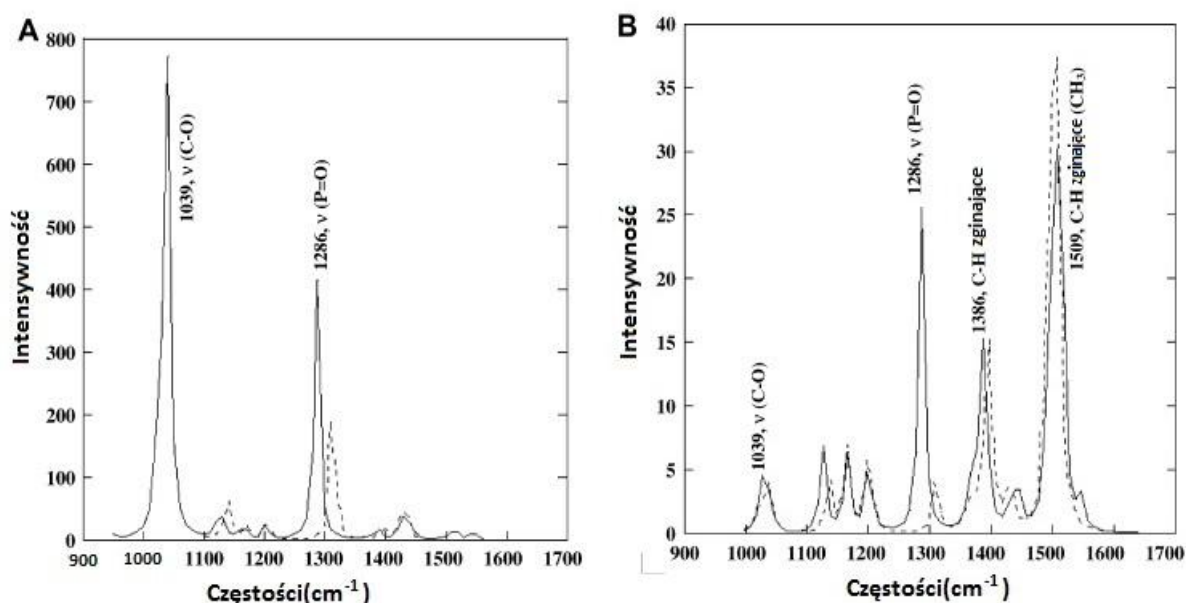


Rys. 13. Obliczone widmo w podczerwieni dla cząsteczki $DFP\cdots Mg_{16}O_{16}$ w zakresie od 0 do 2000 cm^{-1} .

Pasma w granicach od 1500 do 3000 cm^{-1} są bardzo słabe co uzasadnia nasze zainteresowanie tylko częścią widma. Obliczone częstotliwości widm w podczerwieni pokazują (Rys. 13), że między 200 a 700 cm^{-1} , występuje kilka wyraźnych pasm w kompleksie tlenku z DFP. Związane są one z drganiami kątów torsyjnych $Mg_{16}O_{16}$ sprzężonych z kilkoma kątami torsyjnymi DFP. W rzeczywistości w takich modach wkłady od DFP są bardzo słabe, a obliczenia pokazały, że wolne tlenki mają podobne częstotliwości o prawie identycznych

intensywnościach. Istnieją natomiast trzy inne ważne drgania między 800 a 1600 cm^{-1} . Mody te odpowiadają DFP a w tym przypadku tylko drganiom rozciągającym wiązania P=O, które w kompleksie $\text{Ca}_{16}\text{O}_{16}\cdots\text{DFP}$ są przesunięte w stronę krótszych częstotliwości w porównaniu z kompleksem $\text{Mg}_{16}\text{O}_{16}\cdots\text{DFP}$. Efekt ten jest spowodowany silniejszym oddziaływaniem wiązania P=O z $\text{Mg}_{16}\text{O}_{16}$, w którym nieznacznie wydłuża się wiązanie P=O (1.480 Å) w porównaniu z kompleksem $\text{Ca}_{16}\text{O}_{16}\cdots\text{DFP}$ (1.473 Å).

Rys. 14 przedstawia obliczone widma w podczerwieni i Ramana w zakresie od 900 cm^{-1} do 1700 cm^{-1} dla kompleksu $\text{Mg}_{16}\text{O}_{16}\cdots\text{DFP}$. Obliczone widma izolowanego DFP są oznaczone na rysunkach przy pomocy linii kropkowanych. Widmo Ramana pokazuje, że drgania zginające C-H DFP (między 1400 a 1500 cm^{-1}), które są zbyt słabe w widmach w podczerwieni mają znaczną intensywność w odpowiadającym im widmie Ramana. Widma pokazują, że z wyjątkiem drgań rozciągających P=O, wszystkie inne drgania posiadają znikome różnice intensywności w odniesieniu do izolowanego DFP. Wynik ten jest oczekiwany jako, że w tych kompleksach tylko tlen z wiązania P=O oddziałuje z powierzchnią tlenu modelu.

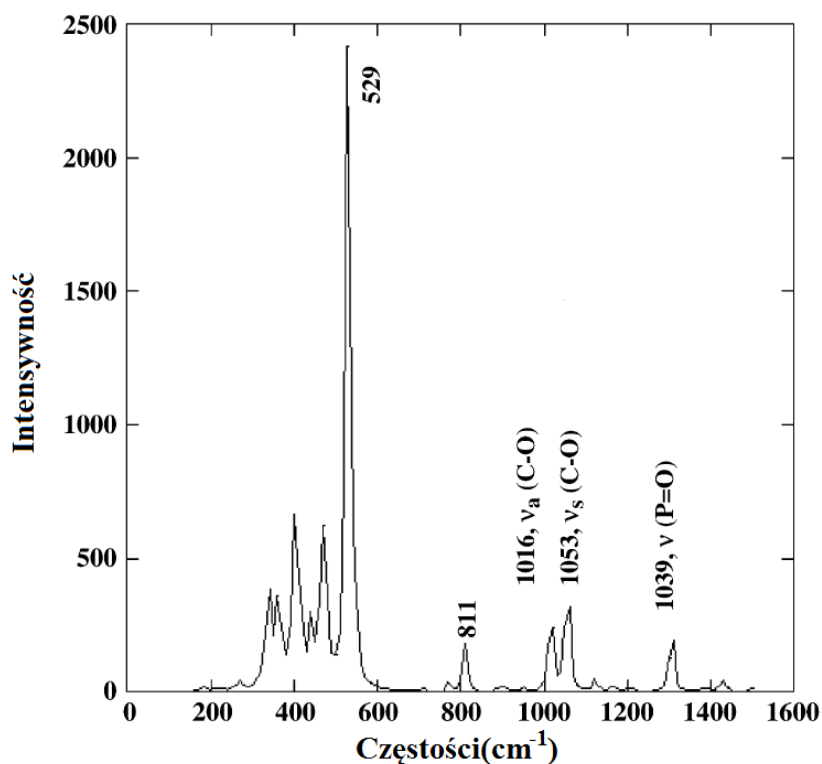


Rys. 14. Obliczone widma w podczerwieni (A) oraz Ramana (B) kompleksu $\text{Mg}_{16}\text{O}_{16}\cdots\text{DFP}$ oraz izolowanej cząsteczki DFP (linie przerywane).

Intensywności drgań rozciągających P=O w kompleksie posiadają ważną charakterystykę. Jak można zobaczyć z odpowiednich widm, intensywność tych drgań w podczerwieni jest podwojona w porównaniu z izolowaną cząsteczką DFP, a w widmach Ramana intensywność drgań jest prawie 10 razy silniejsza. Chociaż ta zmiana intensywności (w porównaniu z

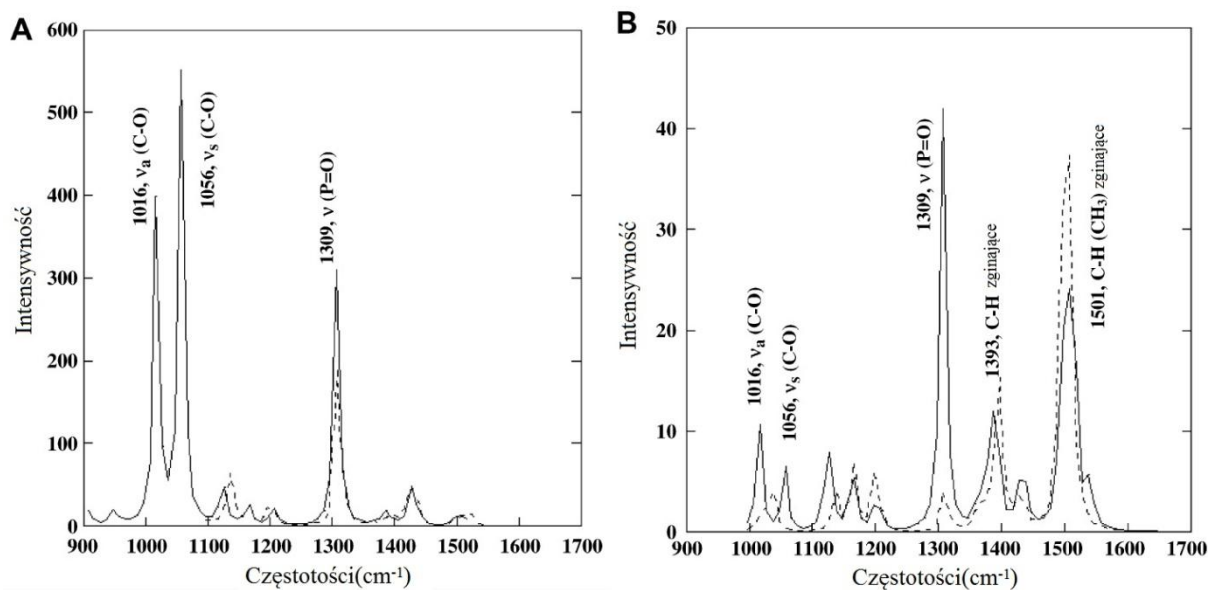
izolowanym DFP) dla obu kompleksów jest podobna, intensywność drgań rozciągających P=O jest silniejsza kiedy DFP tworzy kompleks z $\text{Ca}_{16}\text{O}_{16}$.

Na Rys. 15 przedstawiono obliczone widmo w podczerwieni dla $\text{Ca}_{16}\text{O}_{16}\cdots\text{DFP}$, w zakresie od 0 do 1600 cm^{-1} , wraz z oznaczeniem najważniejszych pasm. Pasma powyżej 1600 cm^{-1} są bardzo słabe i nie zmieniają się w porównaniu z izolowaną cząsteczką w związku z tym nie są tutaj przedstawione.



Rys. 15. Obliczone częstości w podczerwieni (IR) dla cząsteczki $\text{DFP}\cdots\text{Ca}_{16}\text{O}_{16}$ w zakresie od 0 do 1600 cm^{-1} .

Widma w podczerwieni pokazują, że między 200 a 700 cm^{-1} , jest kilka mocnych pasm. Odnoszoną się one do kątów torsyjnych $\text{Ca}_{16}\text{O}_{16}$ wraz z kilkoma kątami torsyjnymi DFP. W rzeczywistości wkłady od DFP do tych drgań są bardzo słabe, a obliczenia pokazały, że wolne tlenki mają podobne częstości o prawie identycznych intensywnościach. Istnieją trzy inne ważne drgania między 800 a 1600 cm^{-1} . Drgania te odpowiadają DFP i w tym przypadku są to tylko drgania rozciągające wiązania P=O w kompleksie $\text{Ca}_{16}\text{O}_{16}\cdots\text{DFP}$. Odległość P=O w kompleksie $\text{Ca}_{16}\text{O}_{16}\cdots\text{DFP}$ wynosi 1.473 \AA .



Rys. 16. Obliczone widmo w podczerwieni (A) oraz Ramana (B) cząsteczki $\text{Ca}_{16}\text{O}_{16}\cdots\text{DFP}$ na tle izolowanej cząsteczki DFP (linia przerywana).

Rys. 16 przedstawia obliczone widma w podczerwieni i Ramana w zakresie 900 i 1700 cm^{-1} dla kompleksu $\text{Mg}_{16}\text{O}_{16}\cdots\text{DFP}$. Obliczone widma izolowanego DFP są pokazane na rysunkach przy pomocy linii kropkowanych. Widmo Ramana kompleksu wskazuje, że drgania zginające C–H DFP (koło 1400 , a 1600 cm^{-1}), które są zbyt słabe w widmie w podczerwieni (Rys. 15) mają znaczną intensywność w odpowiednich widmach Ramana. Widma kompleksów wskazują, że z wyjątkiem drgań rozciągających P=O, intensywność pozostałych drgań jest nieistotna w porównaniu z izolowanym DFP. Jako, że w modelach tylko tlen z wiązania P=O oddziałuje z powierzchnią tlenu wynik taki jest zgodny z oczekiwaniami.

Intensywności drgań rozciągających P=O w kompleksie uwidacznia ważną cechę. Jak można zobaczyć z poszczególnych widm, intensywność w podczerwieni tych drgań jest podwojona w odniesieniu do odizolowanej cząsteczki DFP a w widmach Ramana intensywność tych drgań jest prawie 10 razy silniejsza. Chociaż zmiana intensywności dla kompleksu jest podobna, intensywność drgań rozciągających P=O jest silniejsza kiedy DFP tworzy kompleks z $\text{Ca}_{16}\text{O}_{16}$. Jak widać natura powierzchni jest bardzo ważna, ponieważ jest odpowiedzialna za uwydatnienie intensywności drgań rozciągających P=O w widmie Ramana. Zaobserwowane wzmocnienie intensywności P=O jest spowodowane prawdopodobnie spotęgowaniem pola elektrycznego wytwarzanego przez powierzchnię. Mechanizm przeniesienia ładunku, który czasami jest rozważany jako alternatywa dla

elektrycznego efektu wzmacniania pola, w tym przypadku nie gra żadnej roli. Wzajemne oddziaływania są słabe i przeniesienie ładunku między powierzchnią tlenku i adsorbatem jest bez znaczenia.

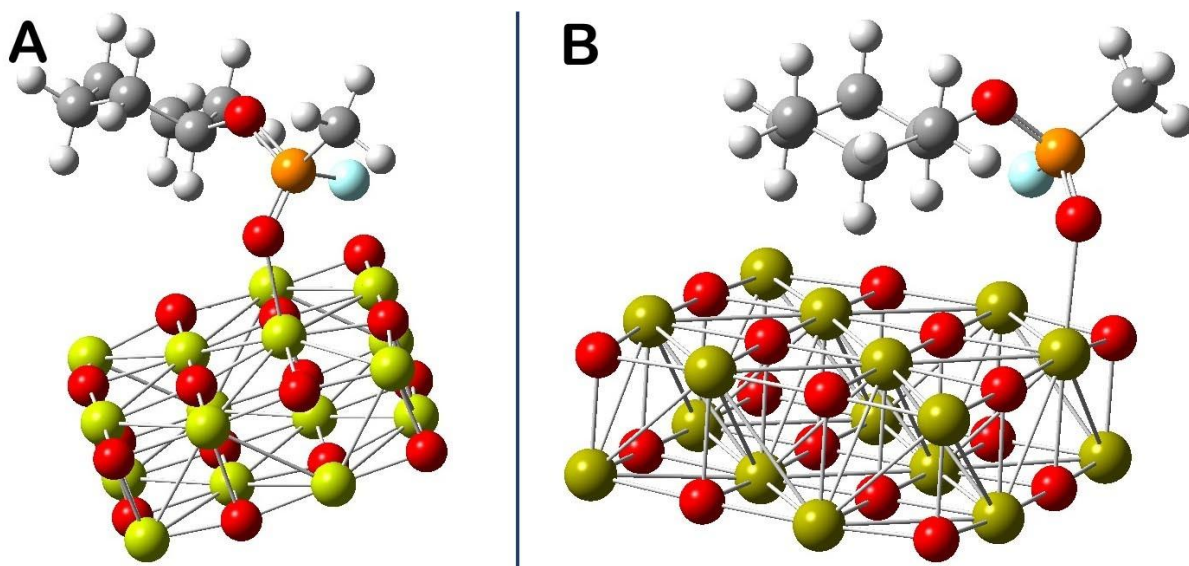
W ostatnich latach zaproponowano wiele urządzeń, których działanie oparte jest na zmianie właściwości fluorescencji materiałów spowodowanych reakcjami cząsteczek na powierzchniach nanomateriałów (głównie srebro). (5-9). Prezentowane obliczenia sugerują alternatywny sposób patrzenia na zjawisko przez powierzchniowo wzmocniony efekt Ramana. Obliczenia te niekoniecznie pokazują, że tlenki metali są idealnymi materiałami do wykrywania toksycznych związków fosforoorganicznych w ramach techniki powierzchniowo wzmocnionej spektroskopii Ramana. Aby móc wykrywać takie związki wzmocnienie intensywności musi zostać zwiększone kilka rzędów wielkości, a tlenki metali nie są idealnym medium pozwalającym taki efekt uzyskać. Z drugiej strony moje wyniki wskazują, że adsorpcja DFP na tlenkach metalu jest ważnym zjawiskiem. Pokazuje jak intensywność drgań rozciągających wiązania P = O jest wzmacniana w wyniku takich oddziaływań.

Geometrie oddziałujących komponentów i kompleksów zostały w pełni zoptymalizowane i wyniki pokazują, że zoptymalizowane kompleksy $\text{Ca}_{16}\text{O}_{16}\cdots\text{DFP}$ mogą służyć jako model dla badań adsorpcji i właściwości spektroskopowych DFP na powierzchniach tlenków. Energie oddziaływania i odpowiednie właściwości termodynamiczne pokazują, że DFP jest adsorbowane fizycznie na tych powierzchniach, oraz że adsorpcja na powierzchni modelu MgO jest silniejsza. Analiza obliczonych widm w podczerwieni i Ramana wskazuje na wzmocnioną intensywność drgań rozciągających P = O w porównaniu z izolowanym DFP. Tę szczególną własność DFP można wykorzystać w celu jego wykrywania przy pomocy powierzchniowo wzmoczonego efektu Ramana. Aby takie wykrywanie było możliwe intensywność musi być jednak wzmocniona o kilka rzędów wielkości. Niestety tlenki metalu nie oferują takiego zakresu.

5.2 GF

Na Rys. 17 przedstawiono strukturę cząsteczki Cykloheksylo sarinu (GF) zaabsorbowanej na powierzchniach tlenków magnezu (A) oraz wapnia (B). Struktura ta została zoptymalizowana przy pomocy metody DFT z funkcjonałem B3LYP. Kompleks optymalizowano nie zakładając symetrii. W rezultacie optymalizacja daje niewielkie lekkie deformacje powierzchni tlenku w porównaniu z pełną symetrią. Odchylenia struktury

krystalicznej tlenku magnezu nie są zbyt duże co można zauważyć analizując Rys. 17 jak również dane zebrane w Tab. 10.



Rys. 17. Struktura Cykloheksyl Sarinu (GF) zaadsorbowanego na powierzchni tlenku magnezu (A) oraz tlenku wapnia (B).

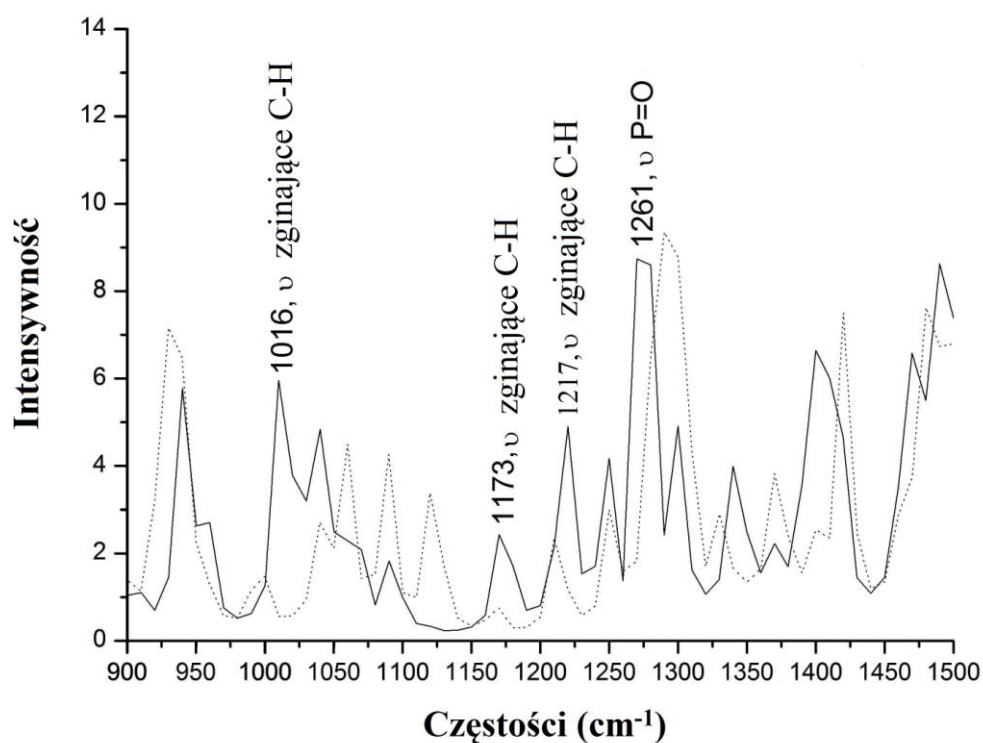
Do badań adsorpcji cykloheksylo sarinu na powierzchni tlenku magnezu (w postaci klastera $Mg_{16}O_{16}$) jako strukturę startową przyjąłem strukturę krzesłkową globalnego minimum GF. Struktura pierścienia heksanu została zachowana w trakcie optymalizacji

Tab. 10. Zestawienie danych strukturalnych dla kompleksu $\text{Mg}_{16}\text{O}_{16}\cdots\text{GF}$.

	$\text{Mg}_{16}\text{O}_{16}$		$\text{Ca}_{16}\text{O}_{16}$	
	Odległość[Å]	Kąt [°]	Odległość[Å]	Kąt [°]
M-O	1,989		2,399	
O-M-O		92,1		91,5
O-M-O		176,4		178,6
P=O	1,486		1,481	
O...M	2,121		2,473	
P=O...M		138,6		133,0

Energia oddziaływań (ΔE_{int}) dla kompleksu $\text{Mg}_{16}\text{O}_{16}\cdots\text{GF}$ wynosi -16,69 kcal/mol. Wartości entalpi oraz entalpi swobodnej dla tego systemu wynoszą odpowiednio -13,55 kcal/mol oraz -1,70 kcal/mol. Wartości parametrów termodynamicznych zostały skorygowane przy pomocy BSSE. Pozostałe parametry termodynamiczne wykazują ten sam trend co energia oddziaływania ΔE_{int} .

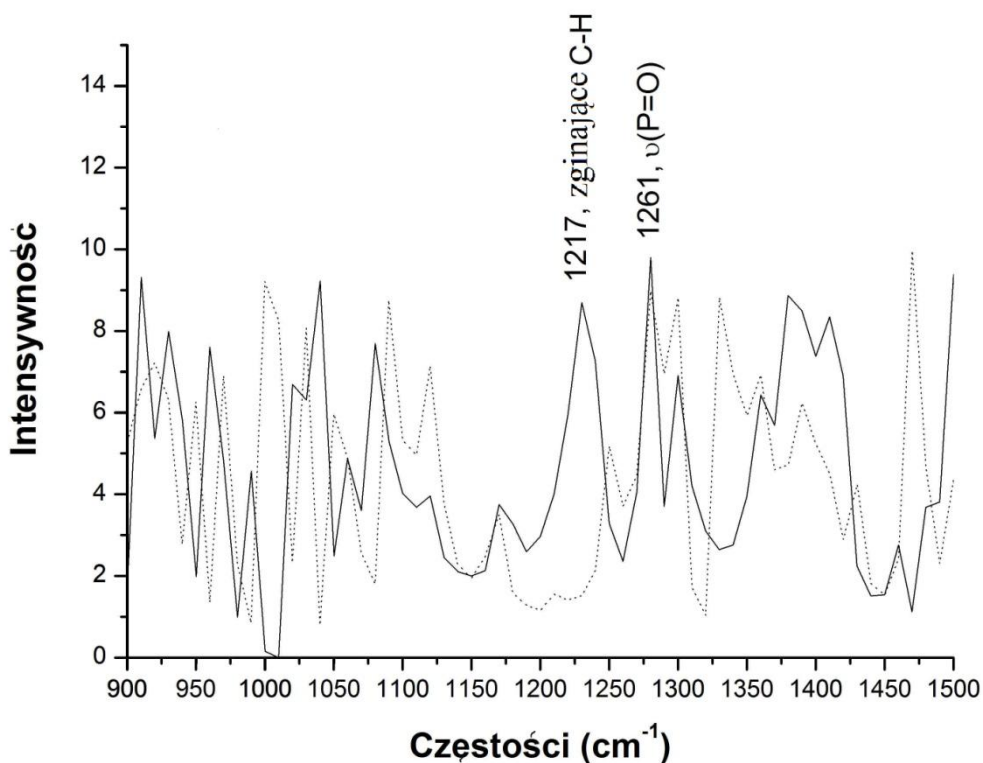
Na Rys. 18 przedstawiono widmo Ramana w zakresie od 900 do 1500 cm^{-1} w porównaniu z widmem Ramana izolowanej cząsteczki cykloheksylo sarinu. Widmo izolowanej cząsteczki GF oznaczono przy pomocy linii przerywanej. Widmo Ramana pokazuje, że drgania zginające C-H (1016 cm^{-1}) dla cząsteczki GF, które są zbyt słabo widoczne w widmie w podczerwieni a są dość dobrze widoczne w widmie Ramana. To samo dotyczy drgań zginających C-H (1173 cm^{-1}). Zostały także zaznaczone drgania rozciągające P=O (1261 cm^{-1}).



Rys. 18. Obliczone widmo Ramana dla kompleksu $Mg_{16}O_{16}\cdots GF$ w zakresie od 900 do 1500 cm^{-1} w odniesieniu do izolowanej cząsteczki (linia przerywana).

Jak widać z analizy widma Ramana, pod wpływem adsorpcji, na powierzchni tlenku magnezu zostały zintensyfikowane drgania zginające C-H pochodzące od cząsteczki cykloheksylo sarinu przy częstotliwości drgań 1016 cm^{-1} , 1173 cm^{-1} oraz 1217 cm^{-1} . Częstotliwości powyżej 1600 cm^{-1} zostały pominięte, gdyż nie zmieniają się w stosunku do izolowanej cząsteczki GF. Drgania rozciągające P=O w cząsteczce zaabsorbowanej przesunięte są w stosunku do cząsteczki izolowanej. Intensywność drgań P=O w stosunku do izolowanej cząsteczki nie ulega zmianie. Natomiast następuje wzmocnienie drgań zginających C-H pochodzących od grupy CH_3 jak również od cykloheksanu (Rys. 18). Obliczone częstotliwości widm w podczerwieni pokazują, że między 200 a 800 cm^{-1} , jest kilka mocnych pasm w kompleksie. Odnoszoną się one do drgań kątów torsyjnych $Mg_{16}O_{16}$ wraz z kilkoma drganiami torsyjnymi GF. W rzeczywistości wkłady od GF do tych drgań są bardzo słabe, a obliczenia pokazały, że wolne tlenki mają podobne częstotliwości o prawie identycznych intensywnościach. Natomiast bardzo ważne są drgania rozciągające P=O oraz C-H. Odległość P=O w kompleksie wynosi 1,486 Å (Tab. 10) natomiast dla izolowanej cząsteczki wartość ta jest równa 1,472 Å. W cząsteczce zaabsorbowanej na

powierzchni $\text{Mg}_{16}\text{O}_{16}$ drgania rozciągające P=O przesunięte są w kierunku niższych częstotliwości (red shifted).



Rys. 19. Obliczone widmo w podczerwieni kompleksu $\text{Mg}_{16}\text{O}_{16}\cdots\text{GF}$ w zakresie od 900 do 1600 cm^{-1} . Linia przerywaną zaznaczono widmo cząsteczki izolowanej.

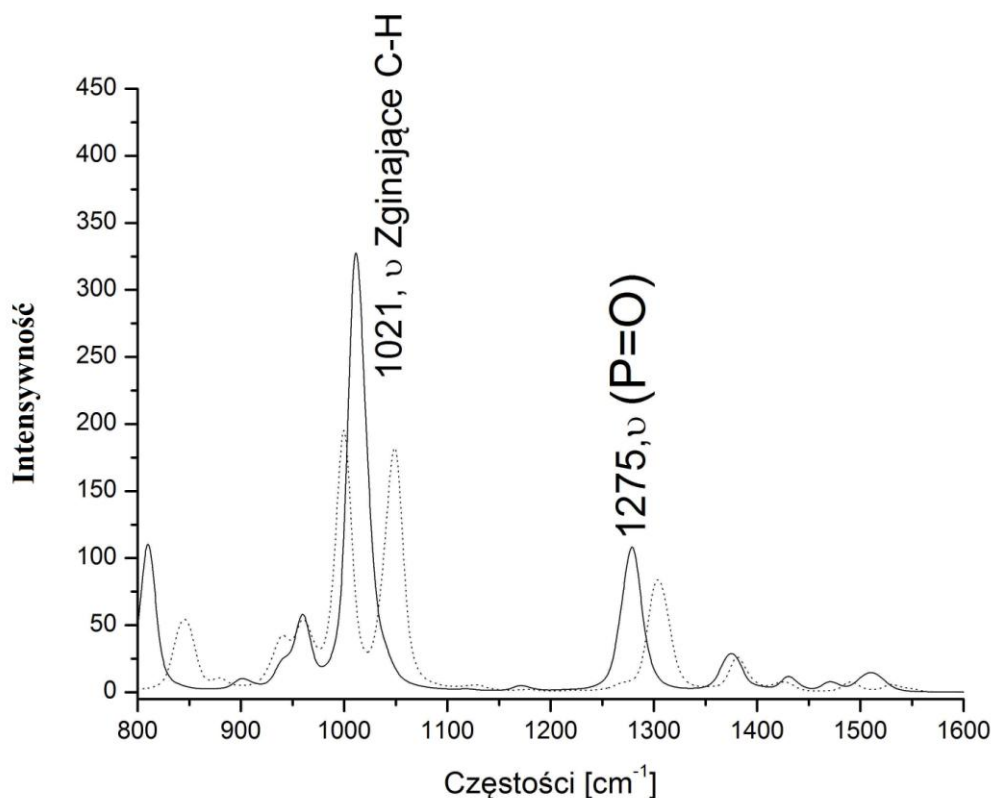
Na Rys. 19 przedstawiono obliczone widmo w podczerwieni dla cząsteczki cykloheksylo sarinu zaabsorbowanej na powierzchni tlenku magnezu (linia ciągła) oraz cząsteczki GF izolowanej (linia kropkowana). Przy częstotliwości 1217 cm^{-1} pojawia się wzmocnione pasmo pochodzące od drgań zginających C-H pierścienia cykloheksanu. Pasma pochodzące od drgań rozciągających P=O jest przesunięte w stronę wyższych częstotliwości względem izolowanej cząsteczki jak również następuje jego lekkie wzmocnienie. Częstotliwości powyżej 1600 cm^{-1} nie zmieniają się w porównaniu z izolowaną cząsteczką i dlatego zostały pominięte.

Energia oddziaływania oraz odpowiednie termodynamiczne właściwości obliczone na poziomie DFP / B3LYP i MP2 pokazują, że GF ulega adsorpcji fizycznej. Analiza obliczonych widm w podczerwieni i Ramana wskazuje na wzmoczoną intensywność drgań zginających C-H w porównaniu z izolowaną cząsteczką cykloheksylo sarinu. Ta własność mimo, iż różna od poprzednio przedstawionych związków absorbowanych na powierzchni tlenku magnezu

mogłaby zostać wykorzystana z powodzeniem w celu wykrywania związków toksycznych. Także i w tym przypadku można wykorzystać fakt istnienia pasma drgań rozciągających P=O.

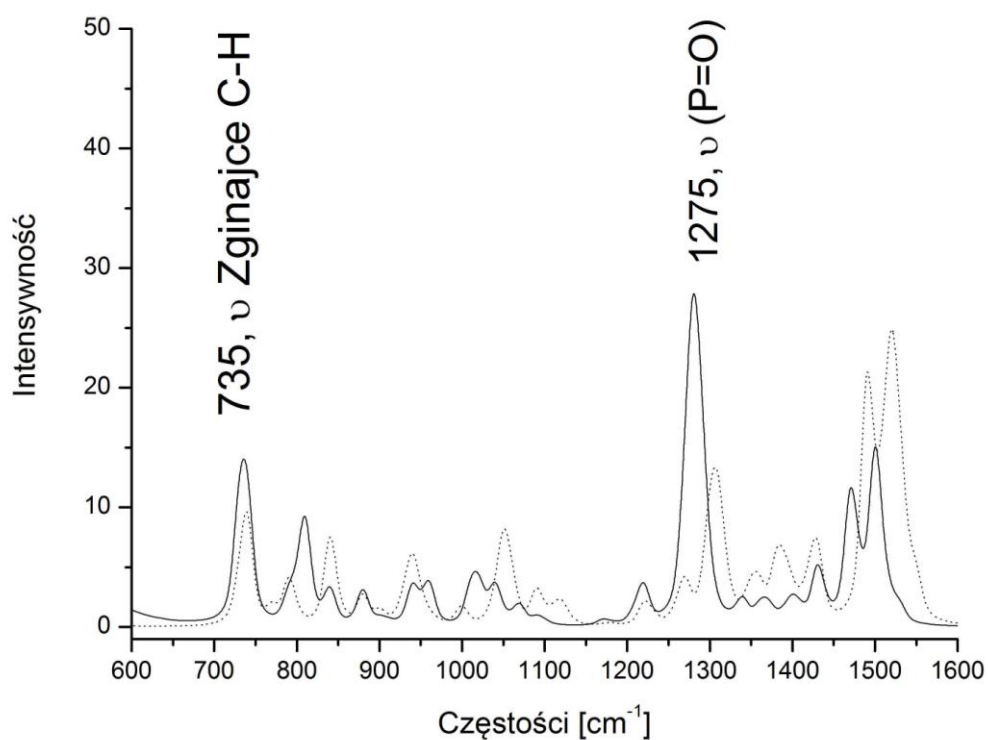
Strukturą startową do badań adsorpcji cykloheksylo sarinu na powierzchni tlenku wapnia została struktura krzesłkowa globalnego minimum GF. W czasie obliczeń tak jak w przypadku GF zaadsorbowanego na powierzchni tlenku magnezu, pierścień cykloheksanu nie uległ deformacji. Odchylenia od pełnej struktury krystalicznej powierzchni tlenku wapnia nie są zbyt duże co można odczytać z rysunku jak również analizując dane zebrane w Tab. 10. Cykloheksylo sarin wiąże się z powierzchnią tlenku wapnia poprzez atom tlenu pochodzącego od grupy P=O oraz atom wapnia. Odległość atomu tlenu od atomu wapnia wynosi 2,47 Å. Odległość tlen-metal jest mniejsza niż w przypadku tlenku magnezu co powoduje, że energia oddziaływania zmniejsza się. Średnia odległość pierścienia cykloheksanu od powierzchni tlenku wynosi 4,50 Å. Energia oddziaływań skorygowana przy pomocy BSSE dla kompleksu $\text{Ca}_{16}\text{O}_{16}\cdots\text{GF}$ wynosi -14,23 kcal/mol.

Na Rys. 20 przedstawione zostało obliczone widmo w podczerwieni dla kompleksu $\text{Ca}_{16}\text{O}_{16}\cdots\text{GF}$ w zakresie od 800 do 1600 cm^{-1} w odniesieniu do widma izolowanej cząsteczki cykloheksylo sarinu. Na widmie zostały zaznaczone pasma drgań pochodzących od drgań rozciągających P=O (1275 cm^{-1}) oraz pochodzące od drgań zginających C-H (1021 cm^{-1}). Drgania te przesunięte są w stosunku do izolowanej cząsteczki w stronę niższych częstotliwości. Na widmie można także zauważyć wzmocnienie intensywności wyróżnionych drgań. Wzmocnienie to nie jest zbyt duże w porównaniu z izolowaną cząsteczką.



Rys. 20. Obliczone widmo w podczerwieni dla kompleksu $\text{Ca}_{16}\text{O}_{16}\cdots\text{GF}$ w zakresie od 900 do 1600 cm^{-1} w porównaniu z izolowaną cząsteczką (linia przerywana).

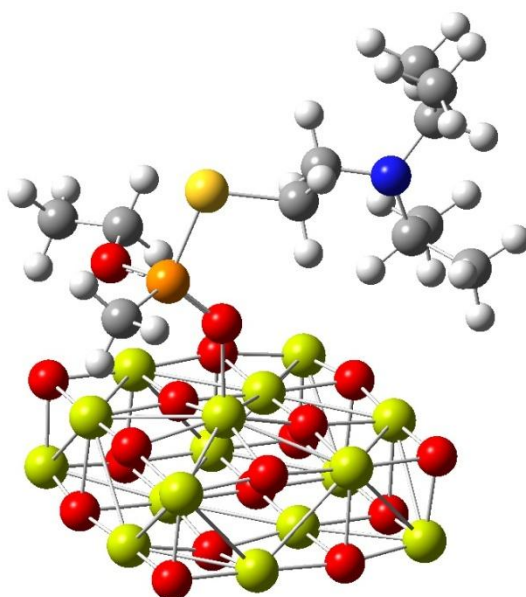
Na Rys. 21 przedstawiono widmo Ramana dla kompleksu $\text{Ca}_{16}\text{O}_{16}\cdots\text{GF}$ w zakresie od 900 do 1600 cm^{-1} w odniesieniu do izolowanej cząsteczki cykloheksylosarinu. Na widmie zostały zaznaczone dwa pasma pochodzące od drgań zginających C-H (735 cm^{-1}) oraz pochodzące od drgań rozciągających P=O (1275 cm^{-1}). Jak można zauważyć na widmie Ramana nastąpiło wzmocnienie drgań rozciągających P=O w stosunku do izolowanej cząsteczki GF. Jest to efekt przeciwny niż obserwowany dla GF zaadsorbowanego na powierzchni tlenku magnezu. W zakresie 1400 do 1600 cm^{-1} widać osłabienie drgań w odniesieniu do izolowanej cząsteczki GF. Drgania te pochodzą od drgań rozciągających grupy CH_3 oraz od drgań rozciągających grup CH_2 pierścienia cykloheksanowego. Jednakże w porównaniu z widmami w podczerwieni na widmie Ramana, mimo wszystko, następuje wzmocnienie wymienionych drgań. Wzmocnienie tych pasm jest na tyle duże, że można je wykorzystać w celach detekcji zaadsorbowanego GF na powierzchniach tlenków magnezu oraz wapnia.



Rys. 21. . Obliczone widmo Ramana dla kompleksu $\text{Ca}_{16}\text{O}_{16}\cdots\text{GF}$ w zakresie od 600 do 1600 cm^{-1} w porównaniu z izolowaną cząsteczką (linia przerywana).

5.3 VX

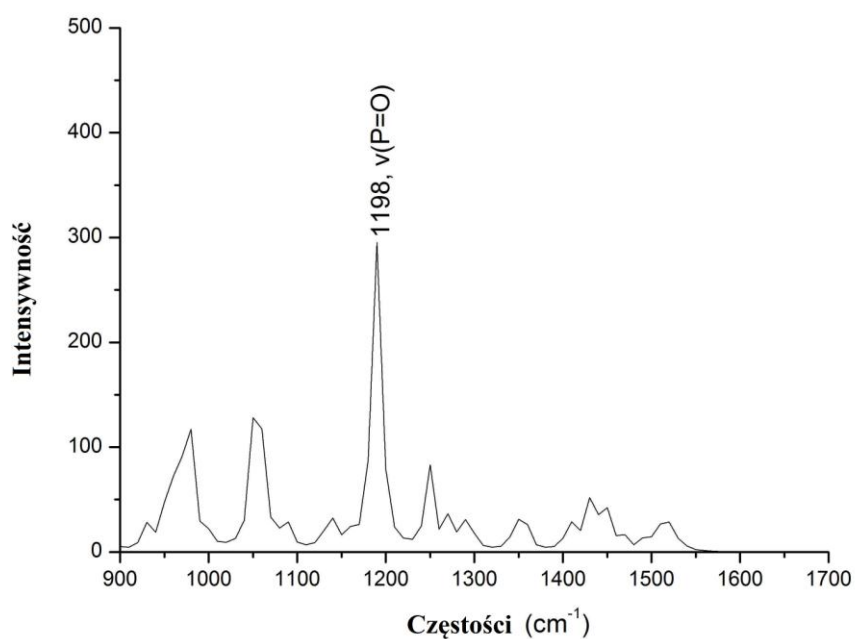
Na Rys. 22 przedstawiona została zoptymalizowana struktura $\text{Mg}_{16}\text{O}_{16}\cdots\text{VX}$. Kompleks ten był zoptymalizowany bez zakładania symetrii. W rezultacie obliczeń powierzchnia tlenu wykazuje niewielkie deformacje w porównaniu z powierzchnią o idealnej symetrii (0 0 1).



Rys. 22. Zoptymalizowana struktura $Mg_{16}O_{16}\cdots VX$.

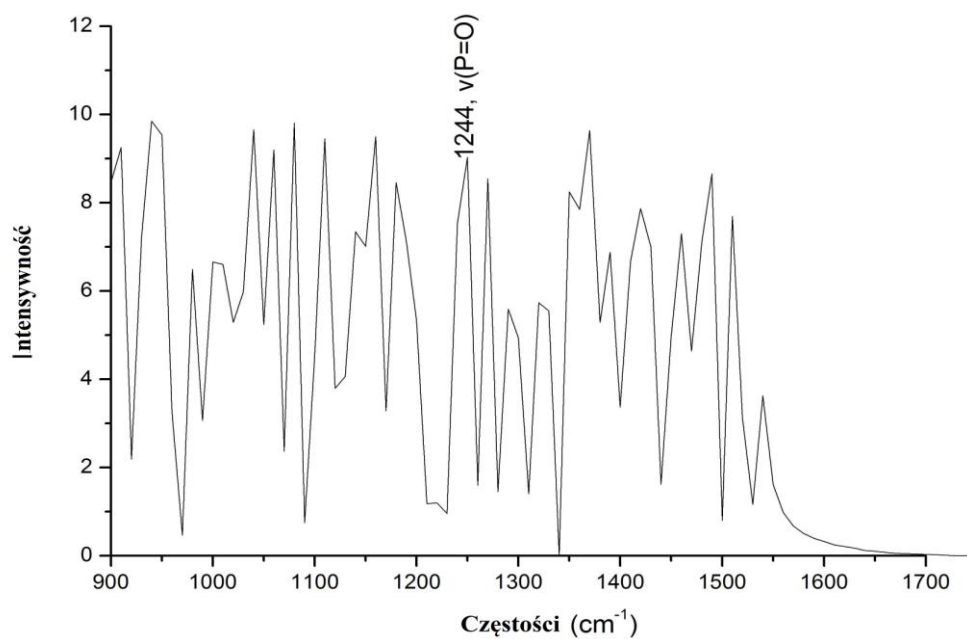
W zoptymalizowanej strukturze można zauważyć, że VX oddziałuje z centralnym atomem metalu na powierzchni tlenku poprzez tlen pochodzący z grupy $P=O$. Odległość atomu tlenu od atomu metalu wynosi $2,09 \text{ \AA}$. Odległość drugiego atomu tlenu od najbliższego atomu magnezu wynosi $3,46 \text{ \AA}$ i praktycznie brak jest oddziaływania. Energia oddziaływania wynosząca $-15,38 \text{ kcal/mol}$ wskazuje, że ten proces jest trochę silniejszy niż zwykła adsorpcja fizyczna.

Na Rys. 23 przedstawiono obliczone widmo w podczerwieni dla $Mg_{16}O_{16}\cdots VX$ w zakresie od 900 do 1700 cm^{-1} . Pasma powyżej 1700 cm^{-1} są bardzo słabe i nie zmieniają się w porównaniu z izolowaną cząsteczką VX w związku z tym zostały pominięte.



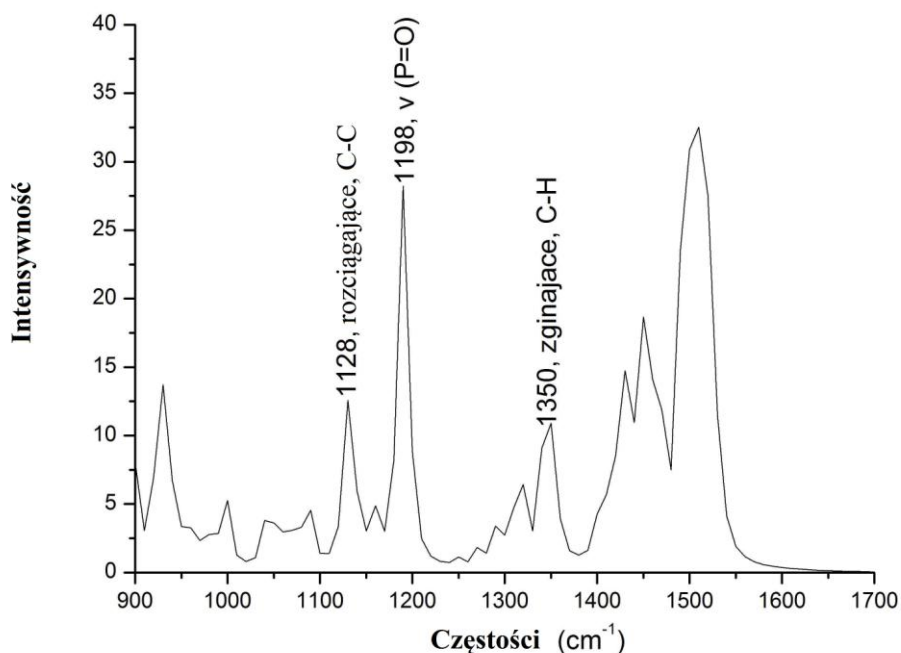
Rys. 23. Obliczone widmo w podczerwieni dla cząsteczki $Mg_{16}O_{16}\cdots VX$.

Z analizy widma w podczerwieni wynika, że w przypadku adsorpcji VX na tlenku magnezu widać wzmocnienie drgań rozciągających P=O w odniesieniu do izolowanej struktury VX (Rys. 24).



Rys. 24. Obliczone widmo w podczerwieni dla izolowanej cząsteczki VX

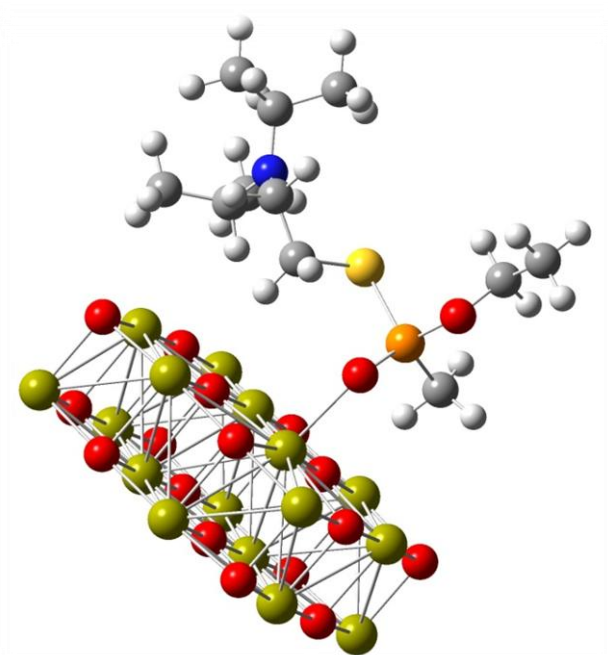
Obliczone widmo Ramana Rys. 25 pokazuje, że drgania rozciągające C-C (1128 cm^{-1}) dla cząsteczki VX, które są zbyt słabo widoczne w widmie w podczerwieni natomiast są dość dobrze widoczne w widmie Ramana. To samo dotyczy drgań zginających C-H (1350 cm^{-1}).



Rys. 25. Obliczone widmo Ramana kompleksu $\text{Mg}_{16}\text{O}_{16}\cdots\text{VX}$.

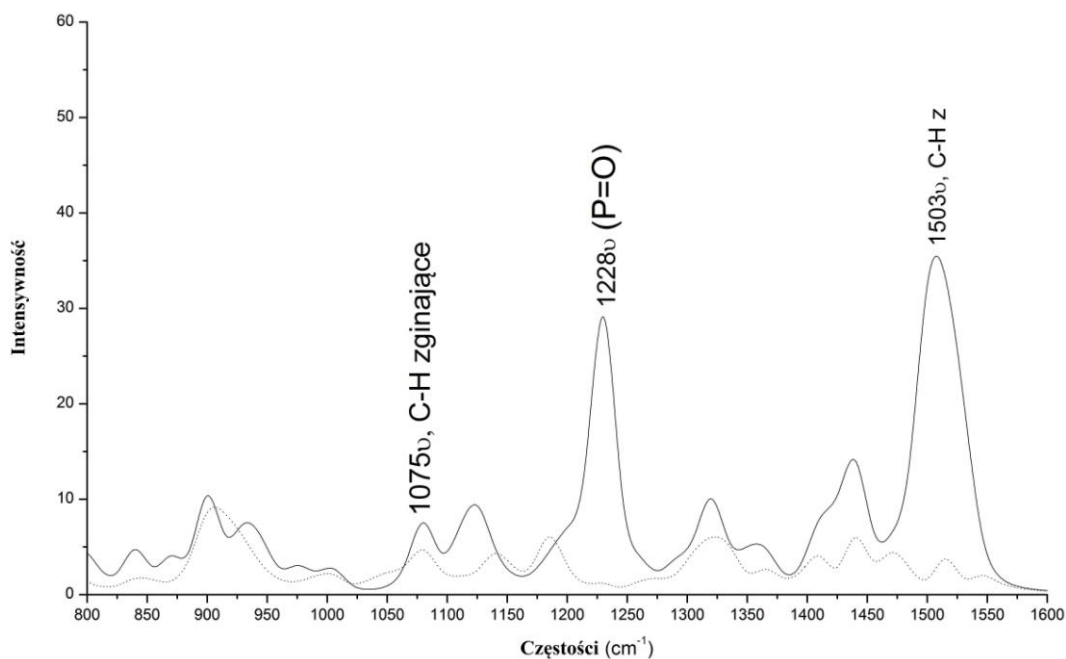
Na Rys. 26 została przedstawiona struktura zaabsorbowanego VX na powierzchni tlenku wapnia ($\text{Ca}_{16}\text{O}_{16}$). VX w kompleksie $\text{Ca}_{16}\text{O}_{16}\cdots\text{VX}$ wiąże się z tlenkiem poprzez atom tlenu pochodzący od grupy P=O. Odległość najbliższego atomu metalu (Ca) od atomu tlenu wynosi $2,478\text{ \AA}$. Kolejnym atomem przez który mogłoby nastąpić wiązanie z tlenkiem jest atom węgla (grupa $-\text{CH}_3$), lub jeden z atomów wodoru z grupy $-\text{CH}_3$. Jego odległość od najbliższego atomu wynosi $3,100\text{ \AA}$, a kąt C-H-Ca $121,8^\circ$. Odległość atomu węgla pochodzącego z wymienionej grupy metylowej ($-\text{CH}_3$) od najbliższego atomu wapnia wynosi $3,799\text{ \AA}$.

Energia oddziaływania VX z tlenkiem wapnia wynosi $-12,72\text{ kcal/mol}$. Wartość energii swobodnej wynosi $-3,92\text{ kcal/mol}$ i wskazuje na to, że kompleks ten jest bardziej stabilny termodynamicznie niż kompleks $\text{Ca}_{16}\text{O}_{16}\cdots\text{VX}$. Wartości te zostały skorygowane przy pomocy błędy superpozycji bazy (BSSE).



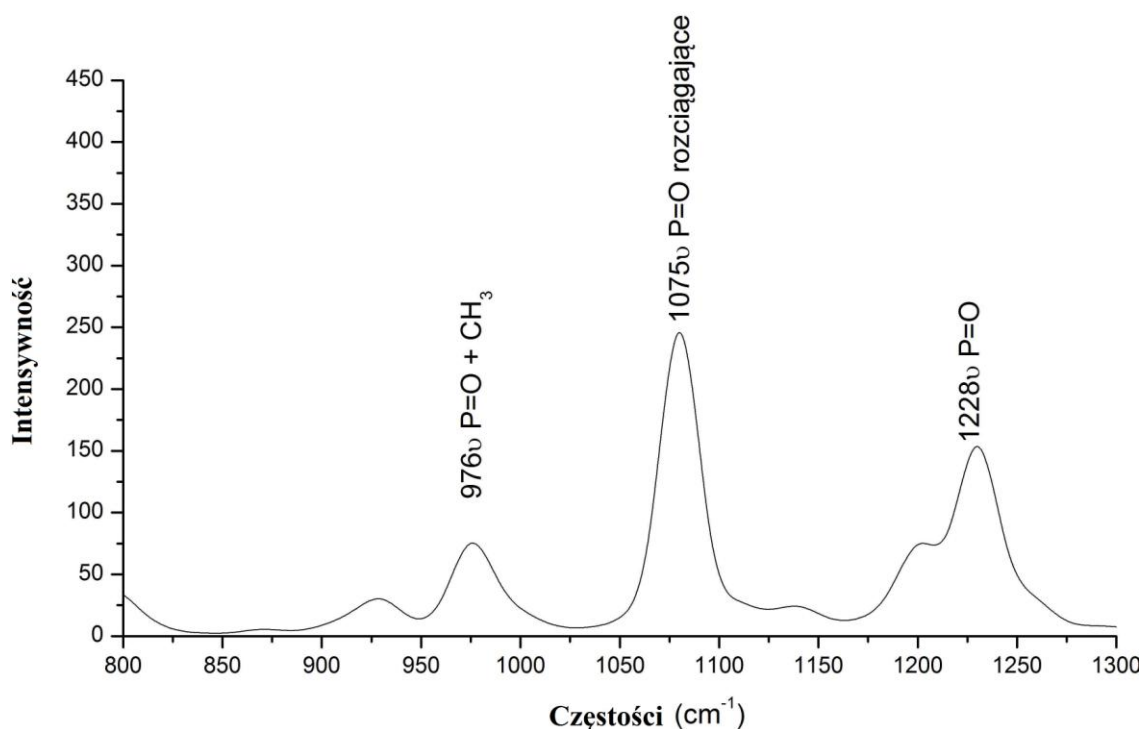
Rys. 26. Struktura kompleksu $\text{Ca}_{16}\text{O}_{16}\cdots\text{VX}$.

Na Rys. 27 zostało przedstawione widmo Ramana w zakresie od 800 do 1600 cm^{-1} wraz ze wskazaniem najważniejszych pasm. Pasma powyżej 1700 cm^{-1} są bardzo słabe i nie zmieniają się na tle izolowanej cząsteczki VX co powoduje iż są nieciekawe i bezużyteczne. Na widmie Ramana dla cząsteczki VX zaabsorbowanej na powierzchni tlenku wapnia widać pasma w okolicy 1228 cm^{-1} należące do drgań rozciągających $\text{P}=\text{O}$. Drgania zginające C-H (1075 cm^{-1}) dość dobrze widoczne w widmie Ramana, są niezbyt widoczne w widmie w podczerwieni. To samo dotyczy drgań zginających C-H (1503 cm^{-1}).



Rys. 27. Obliczone widmo Ramana dla cząsteczki VX zaabsorbowanej na powierzchni CaO. (izolowana cząsteczka VX – linia kropkowana).

W widmie w podczerwieni widać także pasmo pochodzące od drgań rozciągających P=O wraz z drganiami zginającymi pochodzącymi od grup CH₃ (976 cm⁻¹). Pasma te widoczne są tylko w widmie VX zaabsorbowanego na powierzchni. Dość wyraźne w tym widmie są także pasma pochodzące od drgań rozciągających P=O (1228 cm⁻¹) oraz od drgań zginających C-H (1075 cm⁻¹).



Rys. 28. Obliczone widmo w podczerwieni dla cząsteczki VX zaadsorbowanej na powierzchni CaO.

Na Rys. 28 przedstawiono widmo w podczerwieni dla cząsteczki VX zaadsorbowanej na powierzchni $\text{Ca}_{16}\text{O}_{16}$. Na rysunku zostały oznaczone najważniejsze pasma, które uległy wzmocnieniu w wyniku adsorpcji. Przy częstotliwości 1075 cm^{-1} widać pasmo pochodzące od drgań rozciągających P=O, a przy częstotliwości 1228 cm^{-1} widać pasmo pochodzące od drgań zginających P=O.

Na Rys. 26 widnieje zaabsorbowana struktura VX na powierzchni tlenku wapnia. Struktura absorbowana jest przez atom fosforu, a powierzchnia tlenku lekko odkształca się od struktury krystalicznej co można zauważyć na rysunku. Grupy CH_3 przesuwają się w stronę struktury tlenku ale ich odległość jest zbyt mała aby stworzyć wiązanie.

5.4 Konkluzje

Badania oddziaływań związków fosforoorganicznych z powierzchniami tlenków metali alkalicznych, takich jak tlenek magnezu czy tlenek wapnia pokazują w jaki sposób związek jest adsorbowany. W wyniku adsorpcji powierzchnia tlenku nieznacznie się odkształca w

porównaniu z idealną strukturą krystaliczną. Związki łączą się z powierzchniami tlenków poprzez atom tlenu grupy fosforylowej oraz atom metalu z tlenku. Wiązanie to ma wpływ na wzmocnienie słabego pasma pochodzącego od drgań rozciągających grupy fosforylowej, które można zaobserwować na widmach Ramana dopiero w wyniku adsorpcji. Badania pokazują także, że związki fosforoorganiczne są adsorbowane słabiej na powierzchni tlenku wapnia niż na powierzchni tlenku magnezu. Właściwości te mogłyby zostać wykorzystane w celu detekcji tego typu związków.

Rozdział 6

Struktury węglowe i ich oddziaływania ze związkami fosforoorganicznymi

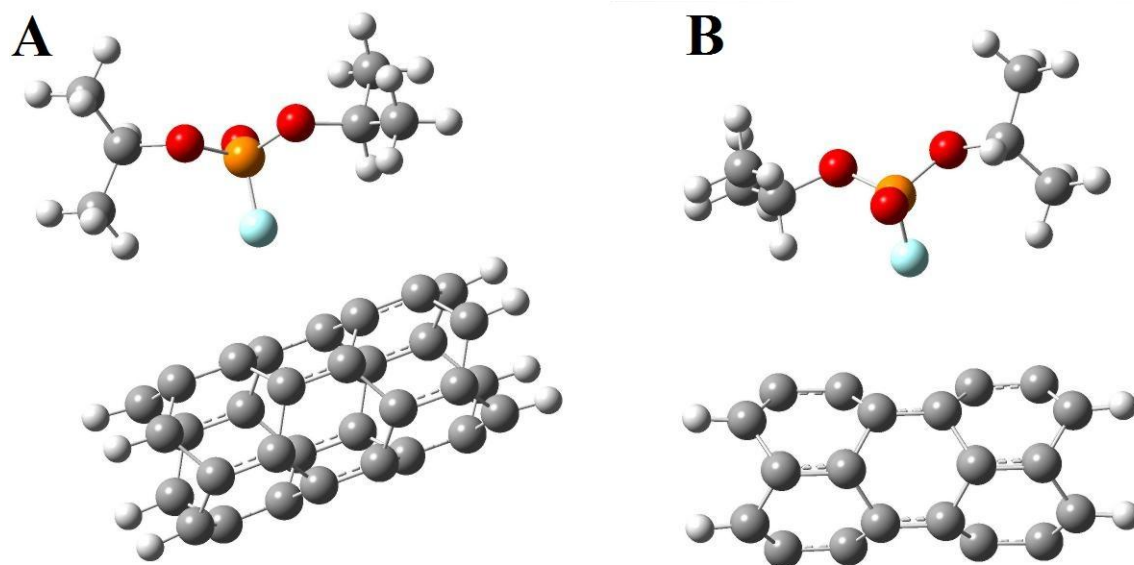
6.1 Nanorurki

Do badań adsorpcji organicznych związków fosforu na powierzchni nanorurek wybrane zostały CNT o najniższych energiach. Struktury nanorurek z oddziałującymi cząsteczkami zostały zoptymalizowane przy pomocy metody DFT z funkcjonałem B3LYP.

6.1.1 DFP

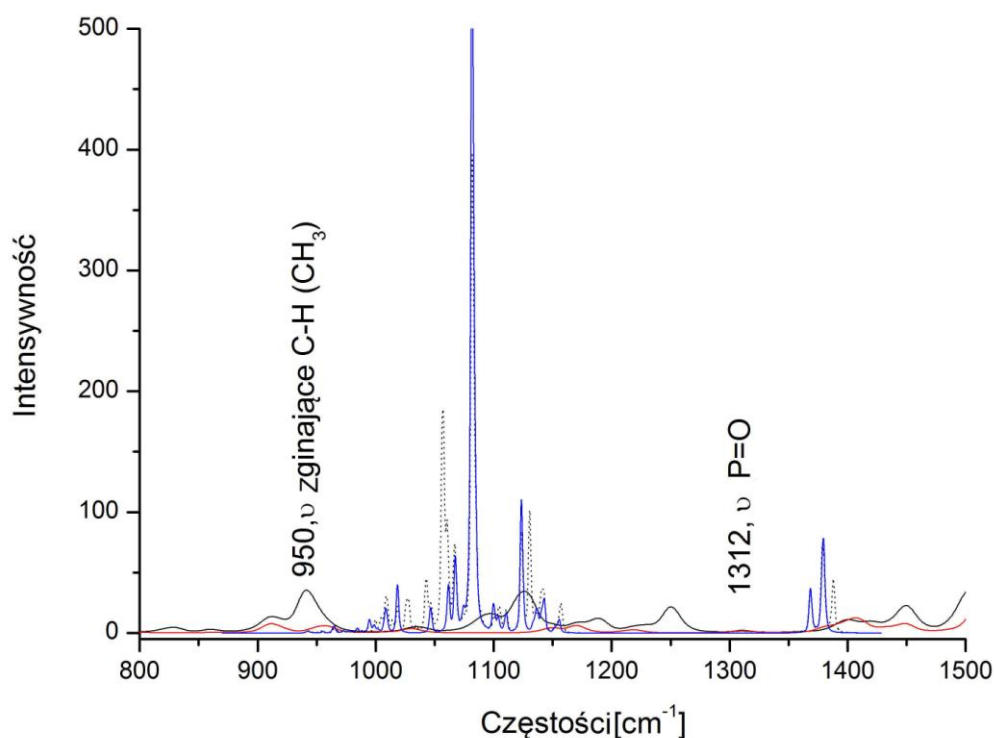
Na Rys. 29 przedstawiono diizopropylodifluorofosforan zaadsorbowany na powierzchni nanorurki (4,0) bez domieszek boru. W Tab. 11 zostały zebrane dane strukturalne kompleksu oraz wielkości poszczególnych wartości termodynamicznych dla cząsteczki DFP zaadsorbowanej na nanorurce (4,0). Długości wiązań wewnątrzcząsteczkowych jak również wartości kątów w cząsteczce zaadsorbowanej i wolnej nie zmieniają się w ogóle. Odległość DFP od nanorurki po optymalizacji wynosi około 3,48 Å. W trakcie optymalizacji struktura nanorurki nie uległa odkształceniom pod wpływem zaadsorbowanej cząsteczki DFP.

Na Rys 30 przedstawiono widma w podczerwieni oraz Ramana dla struktury DFP oraz struktury DFP zaabsorbowanej na powierzchni nanorurki. Przy częstotliwości 945 cm⁻¹ zaznaczone są charakterystyczne pasma pochodzące od drgań zginających C-H grup CH₃. Na widmie Ramana ich intensywności są mocniejsze niż w przypadku niezaabsorbowanego DFP. Jednakże to wzmocnienie jest zbyt słabe aby można było je wykorzystać w celu detekcji DFP. Przy częstotliwości około 1300 cm⁻¹ widoczne są pasma pochodzące od drgań rozciągających P=O. Niestety ze względu na zbyt dużą odległość atomu tlenu od powierzchni nanorurki wzmocnienie tego pasma jest również zbyt słabe.



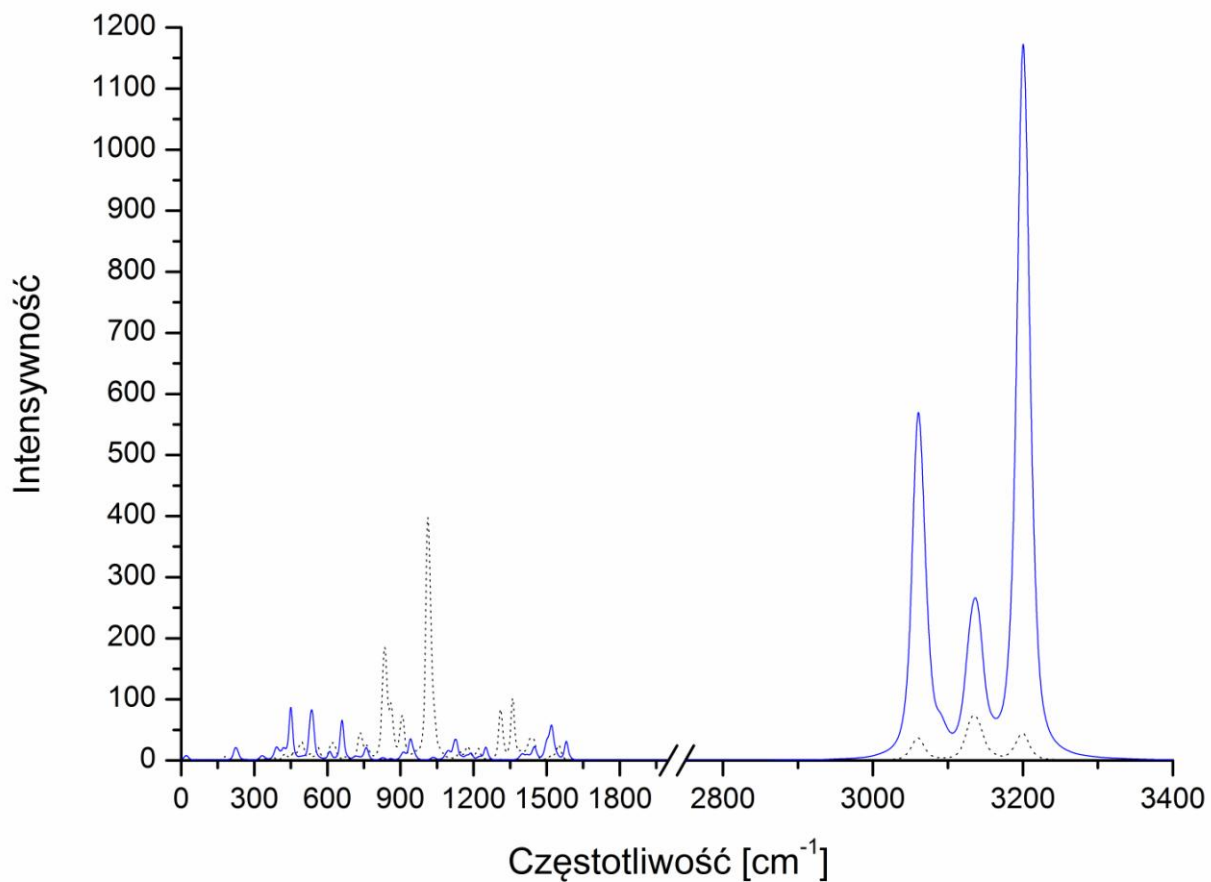
Rys. 29. Struktura DFP zaadsorbowanego na powierzchni czystej nanorurki (4,0).

Nanorurka z zaabsorbowanym DFP wykazuje natomiast duże wzmocnienie pasma w zakresie 1150 cm^{-1} w widmie Ramana. Drgania te pochodzą od drgań zginających C-H zakończonych wodorami nanorurek, a ich intensywności są większe od intensywności w widmie Ramana niezaabsorbowanej nanorurki. Jednakże ze względu na budowę rurki węglowej drgania te są bezużyteczne. W widmie w podczerwieni zaabsorbowanego DFP pojawia się natomiast dodatkowe pasmo w okolicach 820 cm^{-1} pochodzące od drgań rozciągających P-F oraz drgań zginających C-H grup CH_3 . Pasma te nie są widoczne na widmach obliczonych dla czystych struktur (Rys. 31).



Rys 30. Obliczone widma w podczerwieni oraz Ramana dla struktury DFP zaabsorbowanej na powierzchni nanorurki (4,0). Widmo Ramana (linia ciągła: czarna – DFP, czerwona – DFP na nanorurce). Widmo w podczerwieni (linia przerywana: czarna – DFP, niebieska – DFP na nanorurce).

Parametry strukturalne nanorurki (4,0) domieszkowanej borem z zaadsorbowanym DFP na powierzchni zostały zebrane w Tab. 11. Odległości poszczególnych atomów od siebie nie zmieniają się w stosunku do tych w strukturze bez boru. Odległości pomiędzy najbliższym atomem węgla, a atomem fluoru wynosi 3,48 Å i ta odległość jest zbyt duża aby utworzyć silne wiązanie.



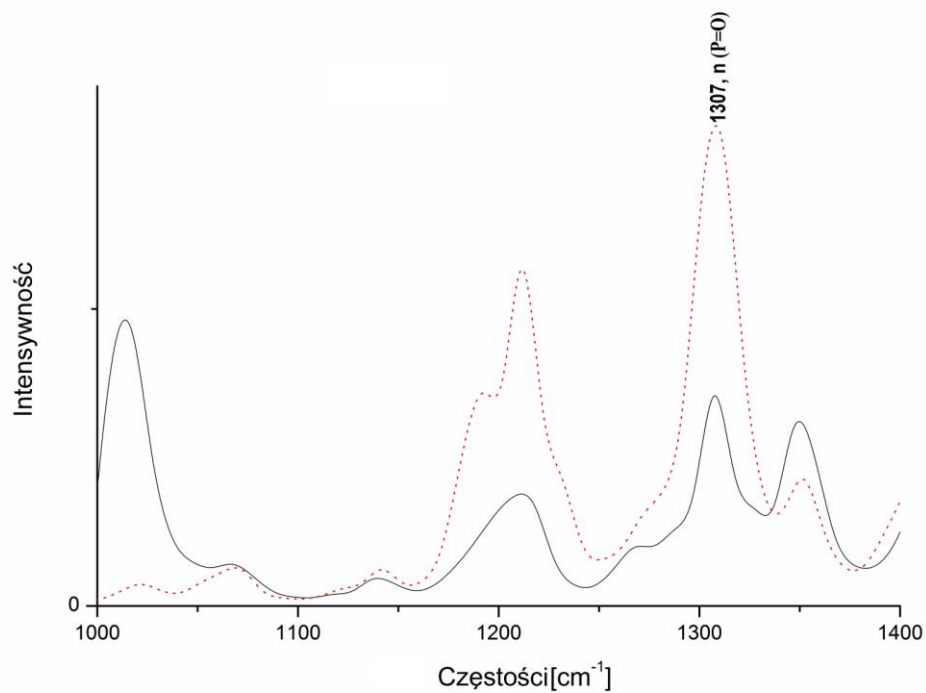
Rys. 31. Widmo Ramana (linia czarna – kropkowana) oraz widmo w podczerwieni (linia niebieska) dla czystej nanorurki (4,0).

Na Rys. 32 przedstawiono widma Ramana oraz w podczerwieni w zakresie od 1000 cm^{-1} do 1400 cm^{-1} . Przy częstotliwości 1307 cm^{-1} widoczne jest pasmo pochodzące od drgań rozciągających P=O. Pasma te jest wielokrotnie wzmacnione w widmie Ramana (linia przerywana) co pozwala wykorzystać taki rodzaj nanorurki do detekcji DFP. W zakresie 1215 cm^{-1} widnieje też pasmo pochodzące od drgań zginających terminalnych wodorów.

Tab. 11. Wartości kątów oraz długości wiązań oraz energii dysocjacji dla DFT zaadsorbowanego na powierzchni nanorurki (4,0).

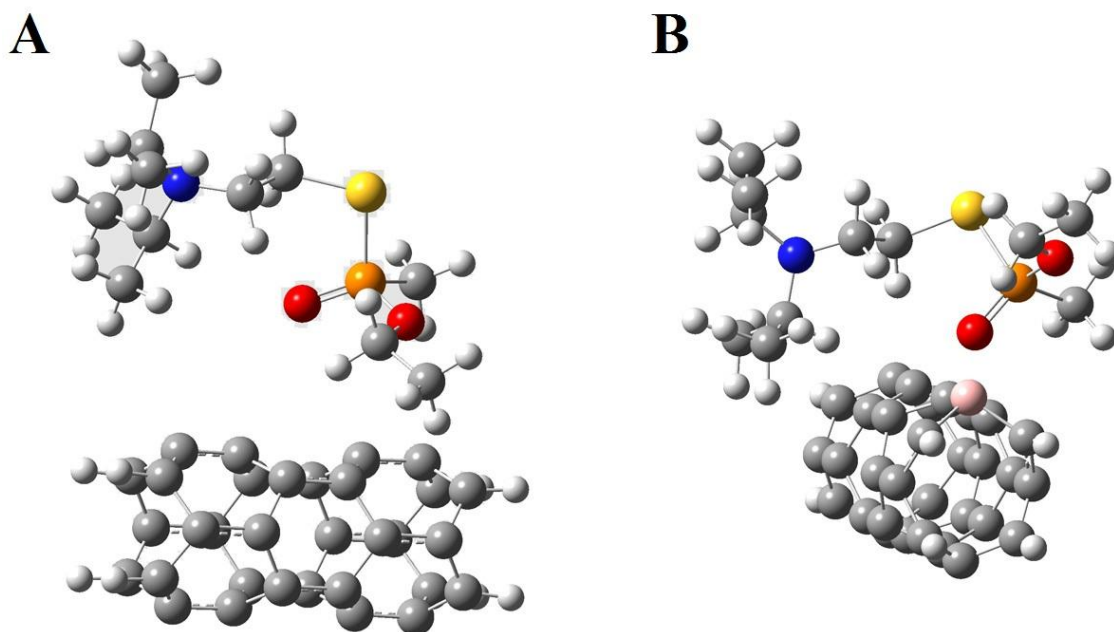
Struktura (4,0)	
Odległość F-C _{nanorurki}	3,48 Å
Kąt O=P-F	112°
Odległość P=O	1,47 Å
Kąt O-P-O	99,8°
ΔE_{int}	-13,28
ΔH	-13,28
ΔG	-13,31
Struktura (4,0) domieszkowana borem	
Odległość F-C _{nanorurki}	3,48 Å
Kąt O=P-F	112°
Odległość P=O	1,47 Å
Kąt O-P-O	100,4°
ΔE_{int}	-13,20
ΔH	-13,20
ΔG	-13,18

Niestety ze względu na budowę nanorurki drgania te są całkowicie bezużyteczne. Z powyższych wyników można wywnioskować, że odległości DFP-nanorurka są zbyt duże aby zaadsorbować DFP na powierzchni z wyraźną energią oddziaływania. Ma to wpływ na wyniki obliczeń poszczególnych widm. Jednakże w przypadku nanorurki domieszkowanej borem jej budowa oraz oddziaływania z DFP mimo dużych odległości i w konsekwencji braku silnej adsorpcji możliwa jest detekcja charakterystycznej grupy P=O gdyż następuje silne wzmocnienie pasma pochodzącego od drgań rozciągających.



Rys. 32. Widmo w podczerwieni (linia ciągła) oraz widmo Ramana (linia przerywana) zaadsorbowanego DFP na nanorurce (4,0) z domieszkowanej borem

6.1.2 VX



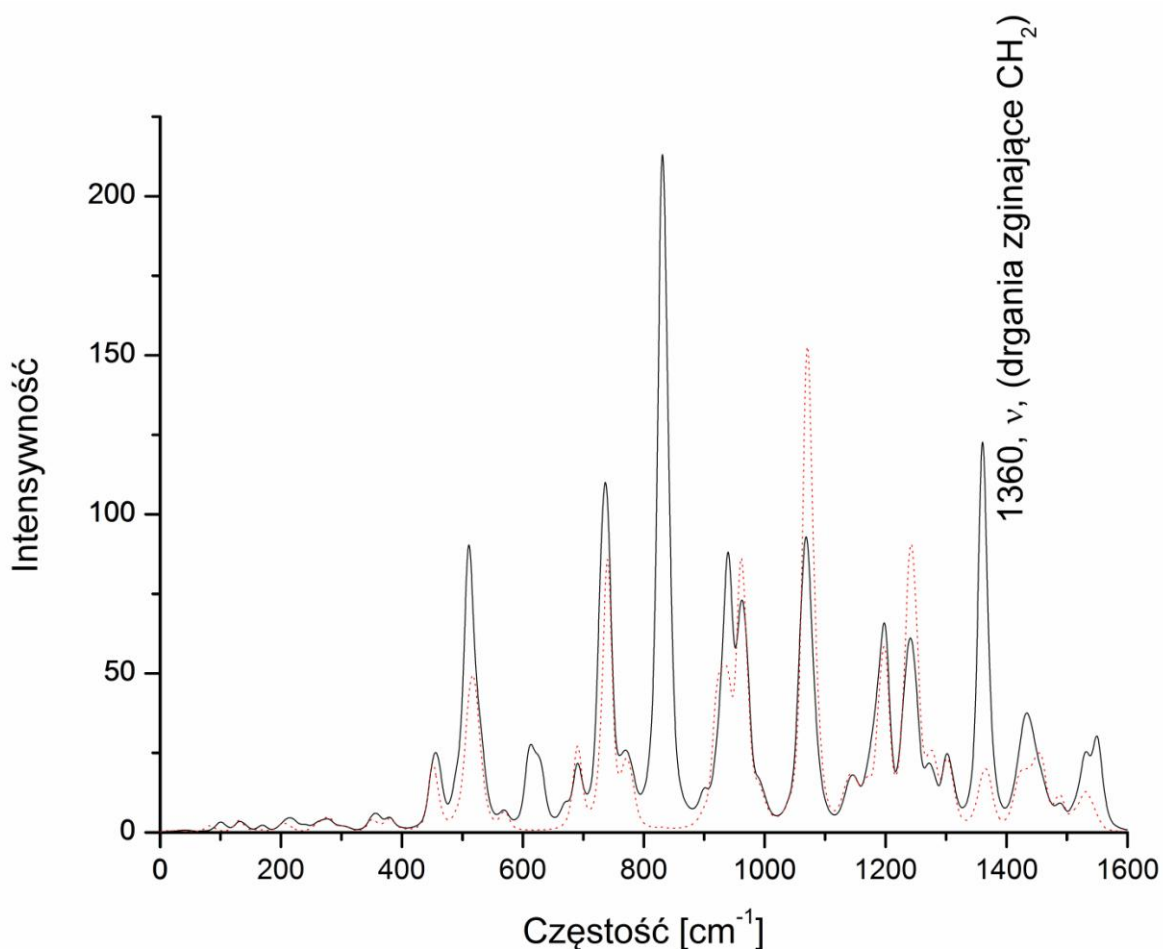
Rys. 33. Struktura VX zaabsorbowana na czystej nanorurce (4,0) [Å] oraz na nanorurce (4,0) wzbogaconej borem [B].

Na Rys. 33 przedstawiono struktury VX zaadsorbowanego na powierzchni czystej nanorurki (A) oraz nanorurki wzbogaconej borem (B). W Tab. 12 zostały zebrane parametry konformacyjne kompleksów. W strukturze czystej nanorurki VX jest adsorbowany poprzez atom tlenu grupy fosforylowej cząsteczki VX, a wiązanie to jest stabilizowane przez oddziaływania C-H-C pochodzących od grup CH₃ cząsteczki VX. Cząsteczka VX nie wpływa na wartości geometryczne nanorurki.

Tab. 12 Wybrane wartości strukturalne dla VX zaabsorbowanego na powierzchni nanorurek (4,0).

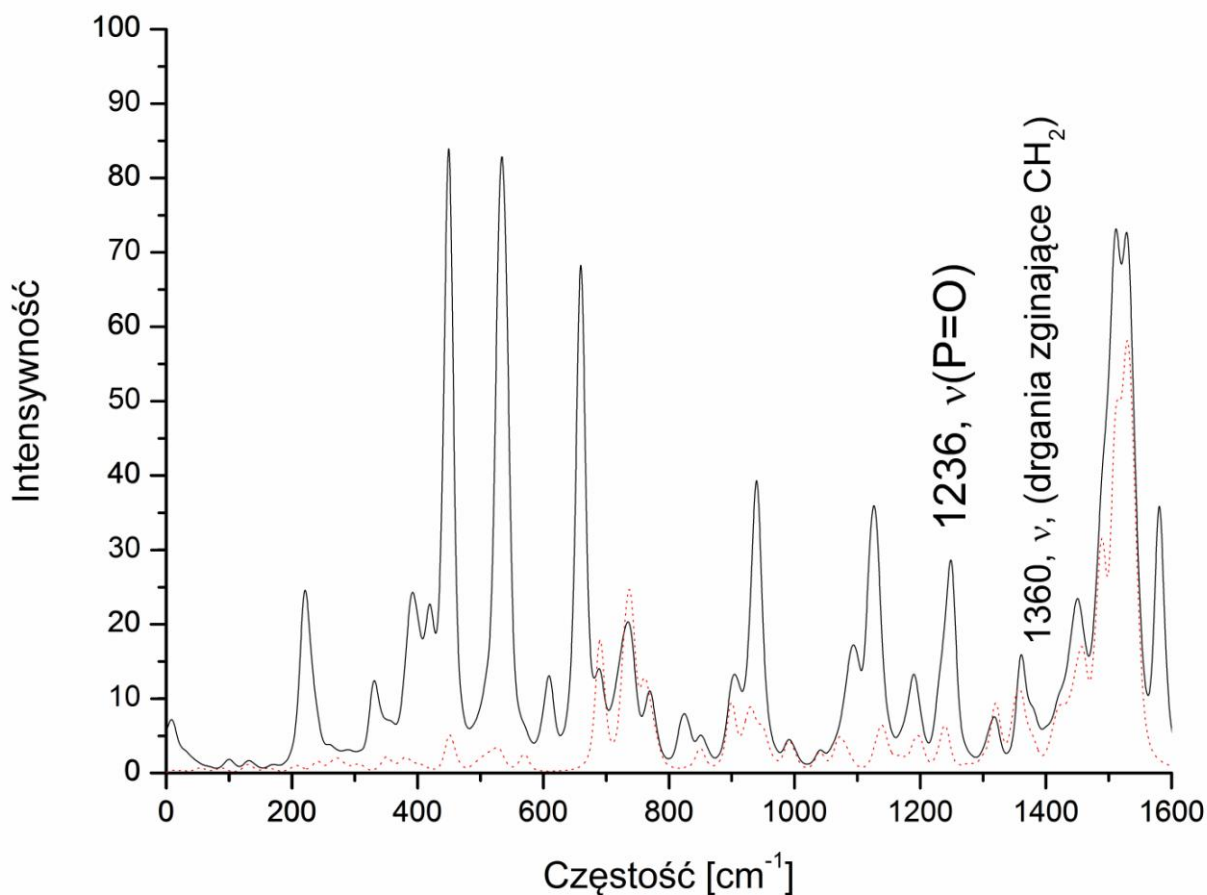
	Czysta nanorurka	Nanorurka wzbogacona borem
Odległość O=P	1,491 Å	1,540 Å
Kąt O-P=O	117,1°	111,2°
Kąt O=P-S	111,9°	110,7°
Odległość O-C	3,599 Å	
Odległość O-B		1,591 Å
Odległość C-H...C (C...H)	3,981 Å (2,951Å)	3,576 Å (2,67Å)

Odległość atomu tlenu od atomu boru w strukturze VX zaadsorbowanej na nanorurce wzbogaconej borem wynosi 1,591 Å. Energia oddziaływania, -1,07 kcal/mol dla struktury VX zaadsorbowanego na czystej nanorurce oraz -18,27 kcal/mol dla nanorurki wzbogaconej borem. Wartości tych energii wskazują, że VX jest adsorbowane dużo silniej na powierzchni nanorurki wzbogaconej borem niż na czystej nanorurce węglowej.



Rys. 34. Widmo w podczerwieni VX zaadsorbowanego na czystej nanorurce. Izolowane VX – linia czerwona, przerywana. Linia czarna ciągła – kompleks VX-nanorurka.

Widmo w podczerwieni w zakresie od 0 do 1600 cm^{-1} zostało przedstawione na Rys. 34. Widmo powyżej 1600 cm^{-1} nie zmienia się w stosunku do izolowanej cząsteczki VX dlatego zostało pominięte. W zakresie 1360 cm^{-1} na widmie w podczerwieni widać wzmocnienie pasma pochodzącego od drgań zginających grup CH_2 cząsteczki VX. Dodatkowo w tym zakresie pojawiają się także pasma pochodzące od drgań rozciągających C-C nanorurki. W zakresie 820 cm^{-1} widoczne są pasma, których nie ma w cząsteczce izolowanej VX. Pasma te pochodzą od drgań nanorurki i nie mogą być użyte w celu detekcji VX.



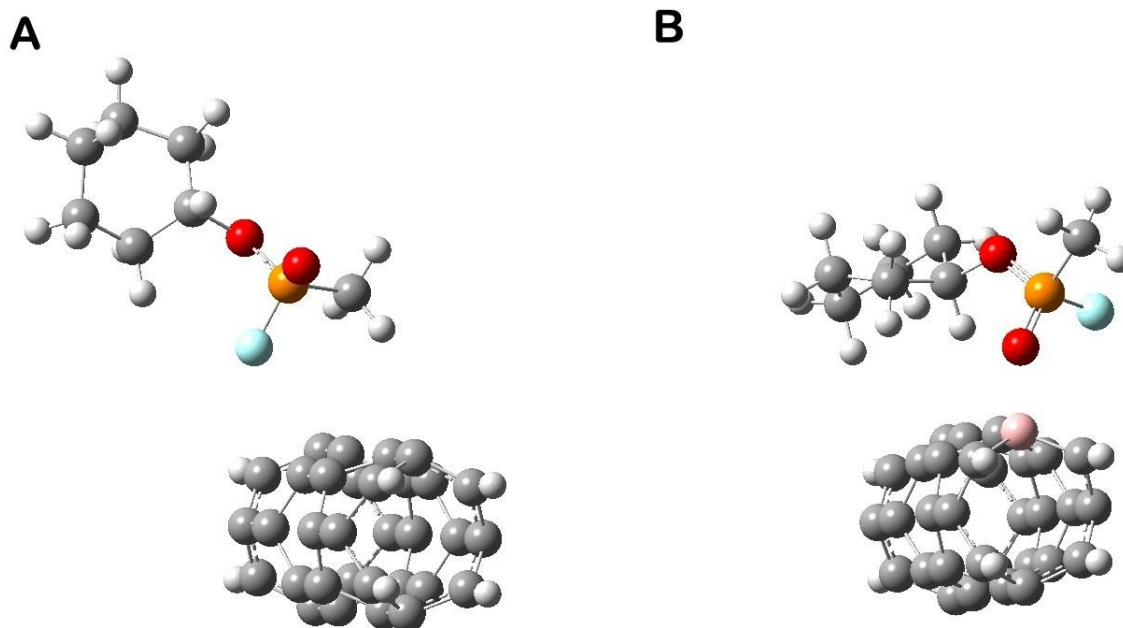
Rys. 35. Widmo Ramana VX zaadsorbowanego na powierzchni czystej nanorurki. Linia czerwona, przerywana – izolowana cząsteczka VX, linia ciągła, czarna – kompleks VX-nanorurka.

Na Rys. 35 przedstawione zostało widmo Ramana w zakresie od 0 do 1600 cm^{-1} . Częstości powyżej 1600 cm^{-1} zostały pominięte ponieważ widmo w tym zakresie nie zmienia się w stosunku do izolowanej cząsteczki VX. Przy częstotliwości 1236 cm^{-1} widoczne jest charakterystyczne pasmo pochodzące od drgań rozciągających P=O. Jego wzmocnienie nie jest jednak zbyt silne. Jest to związane z odległością atomu tlenu od powierzchni nanorurki oraz ze słabą energią oddziaływania pomiędzy VX a nanorurką. Przy częstotliwości 1360 cm^{-1} widać także wzmocnienie pasma pochodzącego od drgań zginających grup CH₂ VX. Jednakże na te drgania nakładają się także drgania pochodzące od nanorurki. W zakresie od 200 do 700 cm^{-1} widać wzmocnienie pasm. Pasma te pochodzą od drgań nanorurki.

Analizując widmo w podczerwieni oraz widmo Ramana można zauważyć, że pasma, które można by użyć w celu detekcji VX są bardziej widoczne przy VX zaadsorbowanym na powierzchni nanorurki domieszkowanej borem.

6.1.3 GF

Cząsteczka cykloheksylo sarinu została zaadsorbowana na powierzchni czystej nanorurki (Rys. 36A) oraz na powierzchni nanorurki wzbogacone atomem boru (Rys. 36B). GF związany jest z czystą nanorurką poprzez atom fluoru oraz stabilizowany jest poprzez oddziaływania grupy CH_3 z nanorurką. Odległość atomu fluoru od najbliższego atomu węgla wynosi $3,31 \text{ \AA}$, a odległość grupy metylowej od nanorurki wynosi $2,83 \text{ \AA}$. Energia wiązania dla kompleksu A to $-1,17 \text{ kcal/mol}$. Z odległości GF od nanorurki oraz obliczonej wartości energii wiązania można wywnioskować, że oddziaływanie GF-nanorurka jest bardzo słabe.

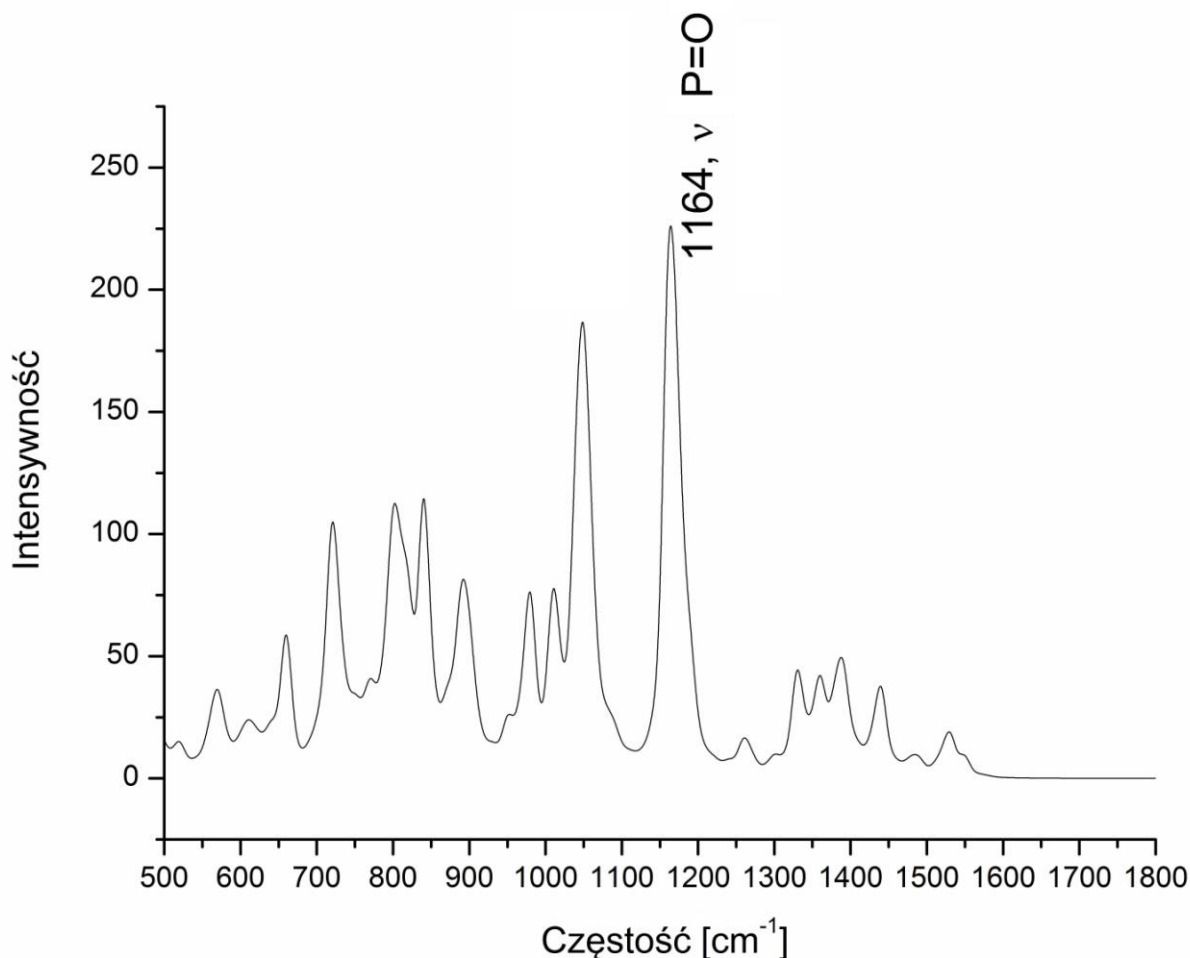


Rys. 36. Struktura nanorurki z zaadsorbowanym cykloheksylosarinem. A-czysta nanorurka, B-nanorurka wzbogacona atomem boru.

Na nanorurce wzbogaconej borem GF jest adsorbowane poprzez atom tlenu grupy fosforylowej tworząc wiązanie z atomem boru nanorurki. Odległość atomu tlenu od atomu boru wynosi 1,61 Å. Energia wiązania wynosi -14,92 kcal/mol. Wartość ta i długość wiązania wskazują, że wiązanie jest silne. W Tab. 13 zebrano niektóre wartości strukturalne GF zaadsorbowanego na powierzchni nanorurki. Z danych można odczytać, że nanorurka nie ma większego wpływu na konformacje cykloheksylo sarinu. Odległości atomu tlenu od atomu fosforu w grupie fosforylowej wynosi 1,48 Å dla czystej nanorurki oraz 1,51 Å dla nanorurki wzbogaconej atomem boru.

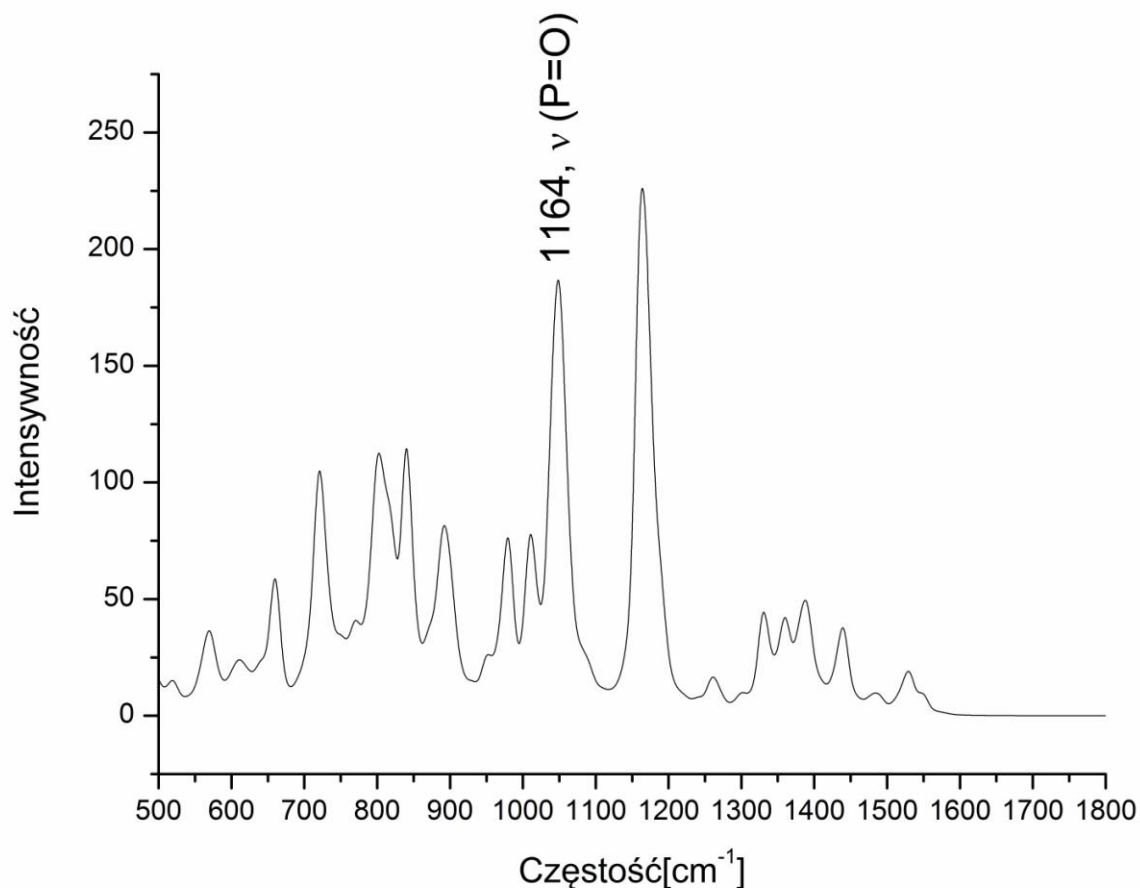
Tab. 13. Wartości strukturalne kompleksu GF-nanorurka.

	nanorurka	nanorurka wzbogacona borem
O=P-F	112,24°	110,63°
O=P-O	116,78°	117,36°
B-O=P		131,25°
C-F-P	122,21°	
C-F	3,31 Å	
B-O		1,61 Å
P=O	1,48 Å	1,51 Å



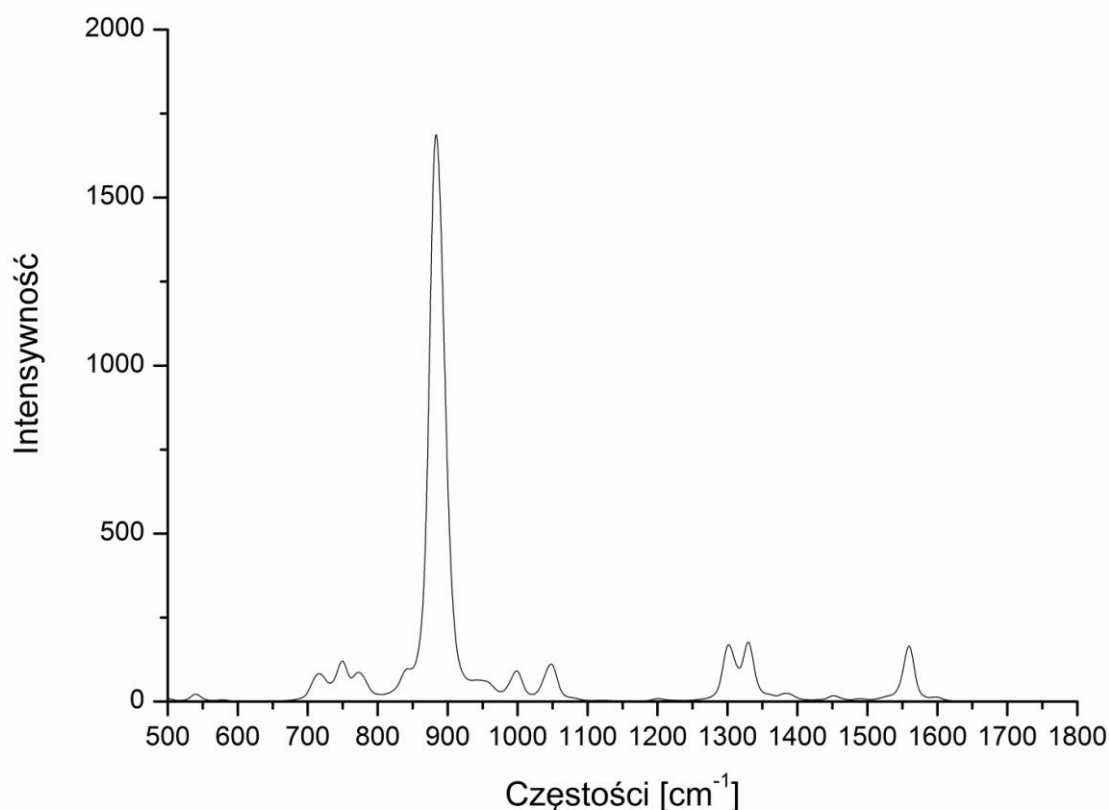
Rys. 37. Widmo w podczerwieni GF zaadsorbowanego na powierzchni nanorurki wzbogaconej borem.

Na Rys. 38 przedstawiono widmo Ramana w zakresie od 500 do 1800 cm^{-1} . Na widmie zostało oznaczone pasmo 1164 cm^{-1} pochodzące od drgań rozciągających grupy fosforylowej cykloheksylo sarinu. Pasma to jest wzmocnione w stosunku do izolowanej cząsteczki jednakże jego wzmocnienie jest zbyt słabe aby było możliwe wykorzystanie w celu detekcji GF. Częstości powyżej 1800 cm^{-1} zostały pominięte jako nieciekawe ponieważ widmo w tym zakresie nie zmienia się w odniesieniu do izolowanej nanorurki oraz GF.



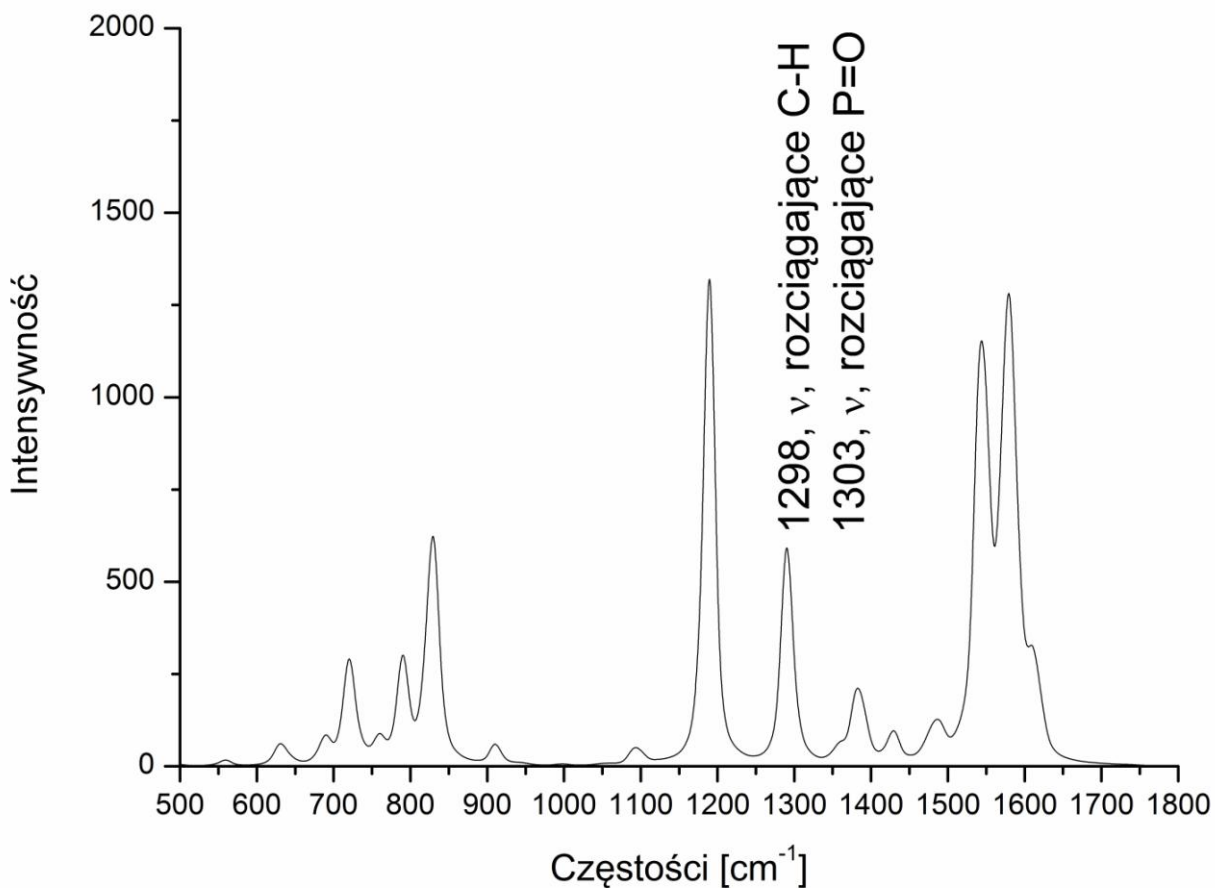
Rys. 38. Widmo Ramana GF zaadsorbowanego na powierzchni nanorurki wzbogaconej borem.

Na Rys. 39 przedstawiono widmo w podczerwieni GF zaadsorbowanego na powierzchni czystej nanorurki. Przy częstotliwości 1303 cm^{-1} znajduje się pasmo pochodzące od drgania rozciągającego grupy fosforylowej. Jednakże jest ono zbyt słabe aby można było je zauważyć na rysunku. Widmo w podczerwieni przedstawione jest w zakresie od 500 do 1800 cm^{-1} . Częstotliwości powyżej 1800 cm^{-1} zostały pominięte. Na widmie można zauważyć jedno mocne pasmo przy częstotliwości 881 cm^{-1} . Pochodzi ono od terminalnych atomów wodoru i jest ono całkowicie bezużyteczne w przedstawionym modelu.



Rys. 39. Widmo w podczerwieni GF zaadsorbowanego na czystej nanorurce.

Na Rys. 40 przedstawiono widmo Ramana dla układu GF-nanorurka. Na widmie zostały zaznaczone dwa charakterystyczne pasma. 1298 cm^{-1} pochodzące od drgań rozciągających C-H pierścienia cykloheksanu oraz 1303 cm^{-1} pochodzące od drgań rozciągających grupy P=O. Pasma te są dość wzmocnione w porównaniu z widmem w podczerwieni oraz w porównaniu z widmem izolowanej cząsteczki cykloheksylosarinu. Wzmocnienie to jest wystarczająco silne aby można było je wykorzystać w celu detekcji cykloheksylosarinu. Pozostałe widoczne pasma są bezużyteczne ponieważ albo pochodzą od atomów terminalnych nanorurki albo ich wzmocnienie w stosunku do izolowanej cząsteczki jest nikłe. Częstości poniżej 500 cm^{-1} oraz powyżej 1800 cm^{-1} zostały pominięte ponieważ nie zmieniają się w stosunku do izolowanych cząsteczek nanorurki i GF.



Rys. 40. Widmo Ramana GF zaadsorbowanego na powierzchni nanorurki bez wzbogaceń.

6.2 Konkluzje

Badania adsorpcji na powierzchni nanorurek pokazują, że oddziaływania związek-nanorurka są słabe dla czystej nanorurki i nieco silniejsze dla struktury zaadsorbowanej na powierzchni nanorurki podstawionej borem. W wyniku tego, widma w podczerwieni oraz widma Ramana nie zawierają charakterystycznego pasma pochodzącego od grupy fosforylowej. Widoczne są natomiast pasma pochodzące od innych grup. Związane jest to z tym, że związki te nie łączą się z nanorurką poprzez atom tlenu grupy fosforylowej, a atom fluoru lub drugi atom tlenu będący w związku. Powyższe studia te pokazują, że nanorurki na tę chwilę nie nadają się jako wskaźniki dzięki którym można by wykrywać fosforoorganiczne związki toksyczne.

Rozdział 7

Modyfikacja właściwości adsorbenta na przykładzie struktur węglowych podstawionych borem

Od czasu pierwszej informacji na temat nanorurek (CNT) (55) ich właściwości mechaniczne, chemiczne, elektronowe oraz magnetyczne wywołały szereg badań nad ich wykorzystaniem. Kontrolę właściwości nanorurek można uzyskać poprzez modyfikację wewnętrznej topologii rurki albo poprzez substytucyjne aktywowanie (56). Domieszkowanie może mieć wpływ na takie właściwości jak oddziaływania międzycząsteczkowe (19) czy właściwości kowalencyjne ściany nanorurki (19). Wzbogacenie nanorurki poprzez podstawienie innym atomem może także wpływać na właściwości. Analogicznie do półprzewodników zamiana atomu węgla na atom boru prowadzi do powstania nanorurki typu p. Metaliczne zachowanie wielościennych, wzbogaconych borem nanorurek zostało potwierdzone badaniami pomiaru transportu (57) jak również badaniem skaningową spektroskopią tunelową (58). Pierwsze nanorurki wzbogacone borem pojawiły się niedługo po powstaniu zwykłych nanorurek węglowych (59) jednakże metody otrzymywania dobrze wykalibrowanych nanorurek nadal są rozwijane (60,61).

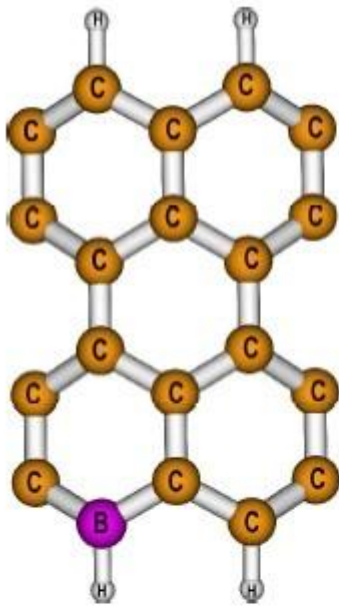
W literaturze dostępne są zarówno eksperymentalne(58,62-64) jak również teoretyczne (65-68) badania tak wzbogaconych struktur. Materiały węglowo-borowe, w związku z dużą możliwością zastosowań, są prawdopodobnie najbardziej badanymi materiałami węglowymi modyfikowanymi atom po atomie. Wzbogacanie borem nie tylko wpływa na właściwości elektroniczne ale także znacząco modyfikuje strukturę krystaliczną oraz sztywność włókien węglowych (69,70). Ta druga właściwość odgrywa ważną rolę w tworzeniu struktur grafitowych odpornych na utlenianie (61). Zmiana właściwości elektronowych nanorurek wzbogaconych borem prowadzi także do badań adsorpcji wodoru na podstawionych borem powierzchniach grafenowych, które mogą być kluczowym czynnikiem w stworzeniu materiałów do przechowywania wodoru (71,72). Teoretyczne badania energetyki nanorurek wzbogaconych atomem boru lub innego metalu są przeprowadzone głównie dla struktur regularnych, to jest, w stanie stałym. Natomiast badania teoretyczne dotyczące natury wiązań C-B zamkniętych nanoklasterów wzbogaconych borem są niewystarczające. Głównym

celem studiów nad układami zamkniętymi jest zebranie użytecznych informacji dotyczących właściwości elektronowych mających wpływ na właściwości chemiczne, które jest trudno zaobserwować w badaniach systemów otwartych. Jedną z takich właściwości jest, związane z gęstościami spinowymi nanorurek wzbogaconych borem powstawanie systemu typu p (dziury).

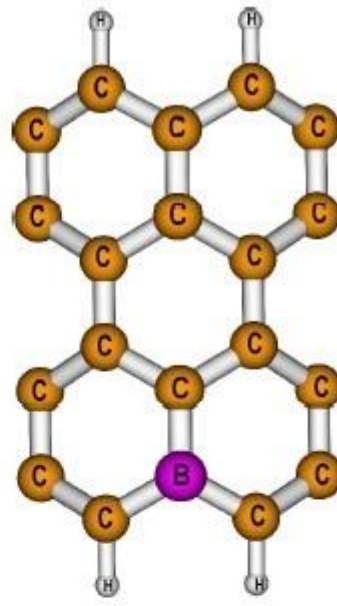
W niniejszym rozdziale przedstawione zostały badania dotyczące wpływu podstawienia borem nanorurek węglowych ((4,0) oraz (9,0) zigzag o strukturze $C_{32-n}B_nH_8$ oraz $C_{64-n}B_nH_{18}$ ($n=1,2$)). Po wstępnych badaniach wpływu pojedynczego oraz podwójnego podstawienia borem widać, że podstawienie w różnych pozycjach może zostać użyte jako przełącznik do kontroli gęstości spinowej w wymaganych miejscach nanorurki. Następnie okazało się, że właściwości te są w przybliżeniu addytywne co w konsekwencji może być użyte w celu projektowania nanomateriałów o wymaganych właściwościach chemicznych oraz magazynujących.

7.1 Metodologia oraz obliczenia

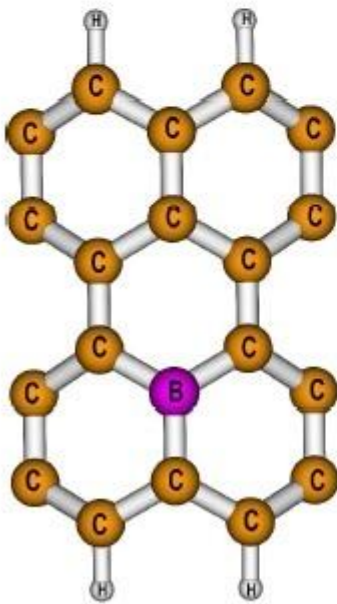
Struktura, energetyka oraz właściwości elektronowe wzbogaconych borem jednościennych nanorurek węglowych (BSWCNT) o skończonych rozmiarach zostały przebadane na poziomie metody DFT na skończonych modelach (4,0) oraz (9,0). Każdy z modeli zakończony został przy pomocy atomów wodoru. W przypadku podstawienia tylko jednym atomem boru ze względu na symetryczną budowę możliwe są tylko cztery izomery (Rys. 41).



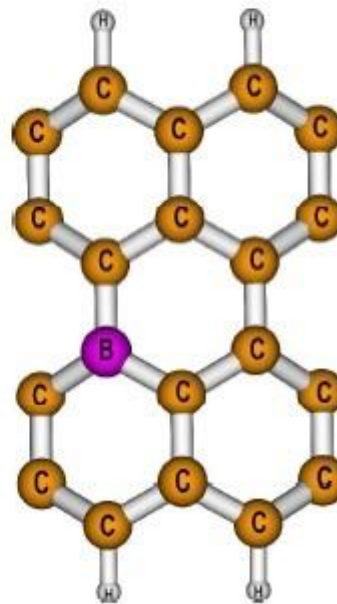
a) $\Delta E = 0.0$ (26.6)



b) $\Delta E = 15.6$



c) $\Delta E = 15.8$

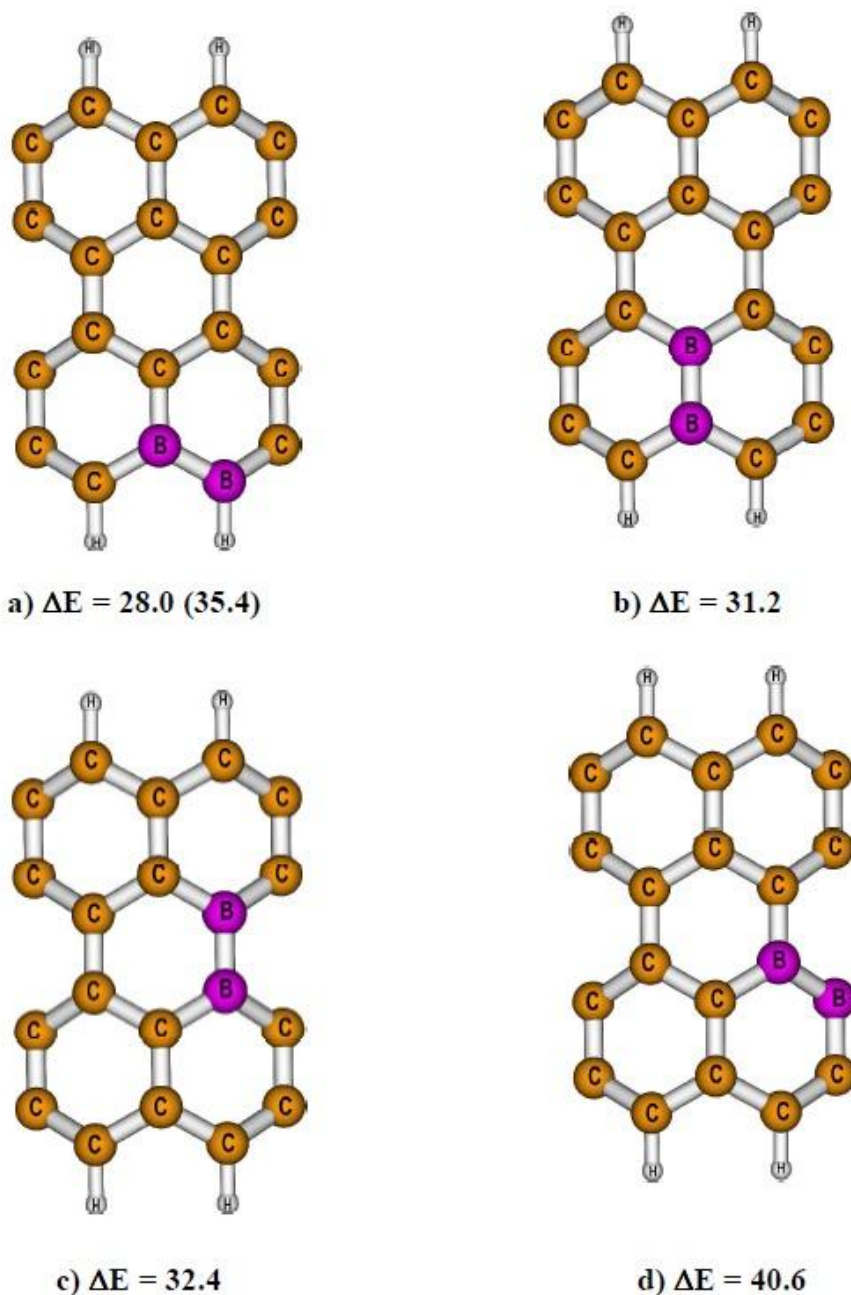


d) $\Delta E = 16.6$

Rys. 41. Pozycje w których nastąpiło podstawienie atomem boru. Izomery zig zag (4,0) oraz (9,0) zostały podstawione pojedynczym atomem boru. Względne energie izomerów zostały podane w kcal/mol. Energia dla stanu wzbudzonego (kwartet) została podana w nawiasach.

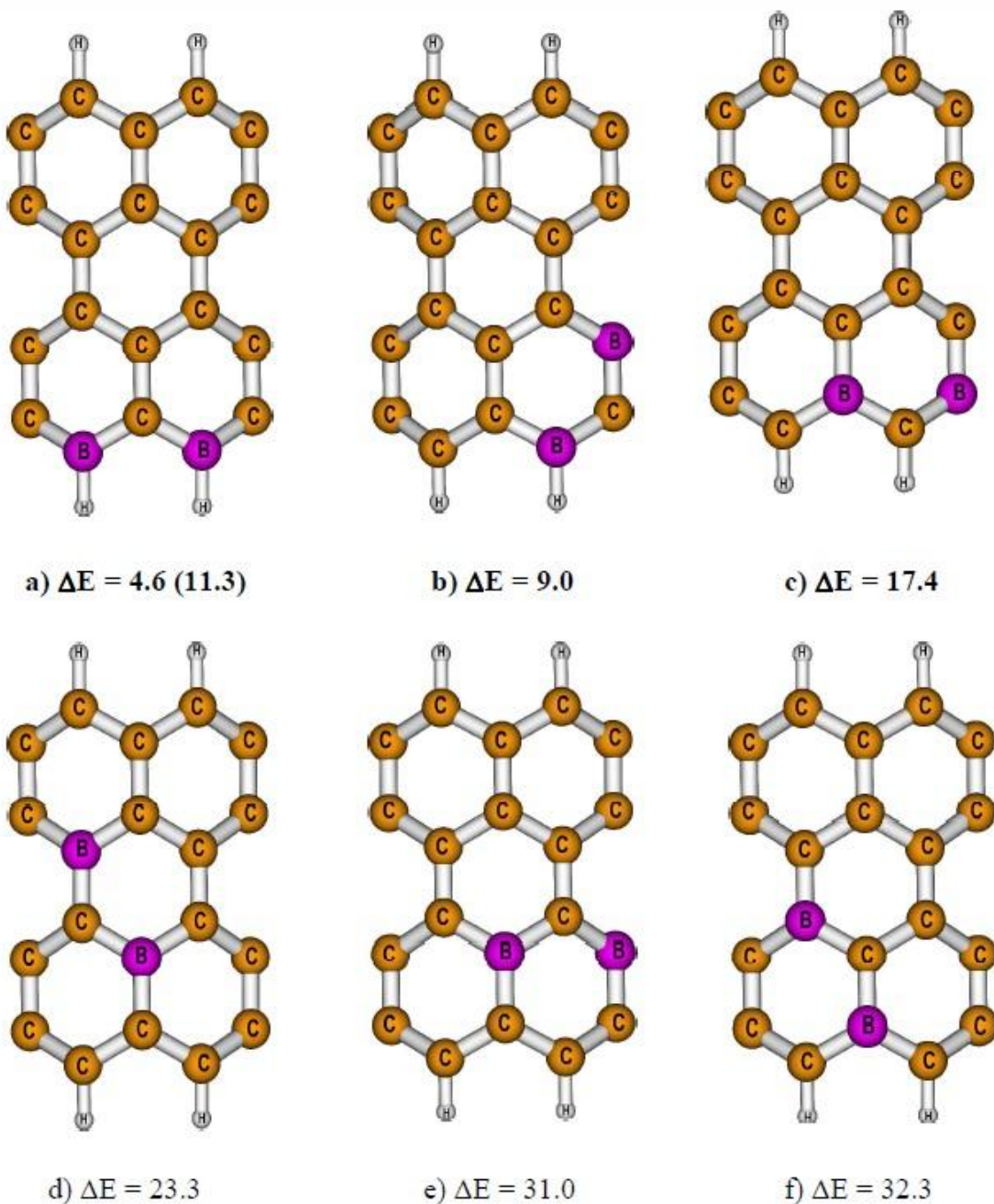
Podstawienie dwoma atomami boru reprezentowane jest poprzez trzy konfiguracje (B-B, B-C-B oraz B-C-C-B), które razem dają piętnaście izomerów (Rys. 42, Rys. 43, Rys. 44). Wszystkie

struktury zostały w pełni zoptymalizowane bez zachowania jakiegokolwiek symetrii w celu znalezienia najniżej energetycznie struktury nanorurki.



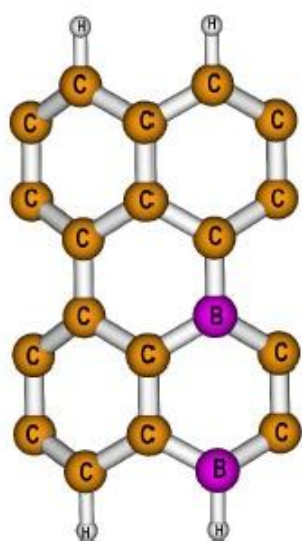
Rys. 42. Isomery (4,0) oraz (9,0) podstawione dwoma, bezpośrednio połączonymi atomami boru. Względne energie podane są w kcal/mol. Energia stanu wzbudzonego (tryplet) podana jest w nawiasie.

Aby być pewnym uzyskania poprawnych wyników wykonano obliczenia częstości. Obliczenia wykonano w bazie 6-31G(d,p). Formalizm otwartopowłokowy obliczeń prowadzi do obrazu orbitali molekularnych jak na Rys. 45.

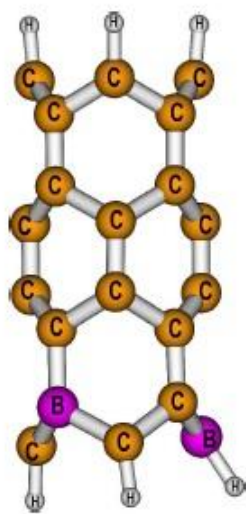


Rys. 43. Izomery (4,0) oraz (9,0) podstawione dwoma atomami boru oddzielone jednym atomem węgla. Względne energie podane są w kcal/mol. Energie trypletowego stanu wzbudzonego podane są w nawiasach.

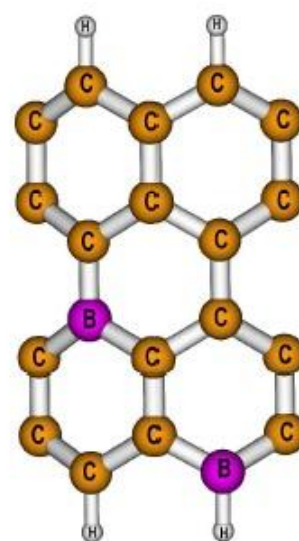
Wartości elektronicznej gęstości spinowej otrzymano w oparciu o rozkład Mullikena. Rozkład ładunku wyznaczono w oparciu o analizę populacyjną Mullikena i przybliżenie NBO (Natural Bond Orbitals) (73). W wybranych przypadkach policzono także atomowe gęstości spinowe wynikające z obliczeń NBO.



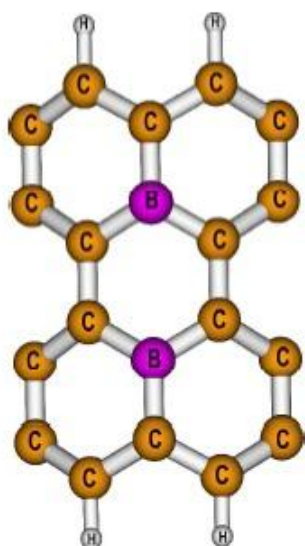
a) $\Delta E = 9.5$



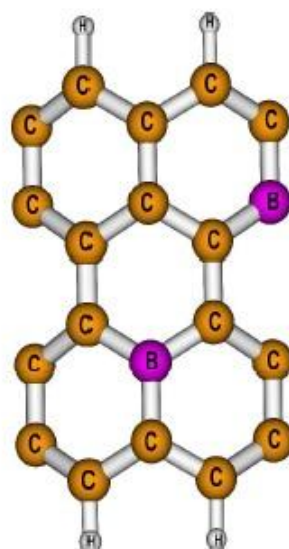
b) $\Delta E = 10.6$



c) $\Delta E = 16.6$

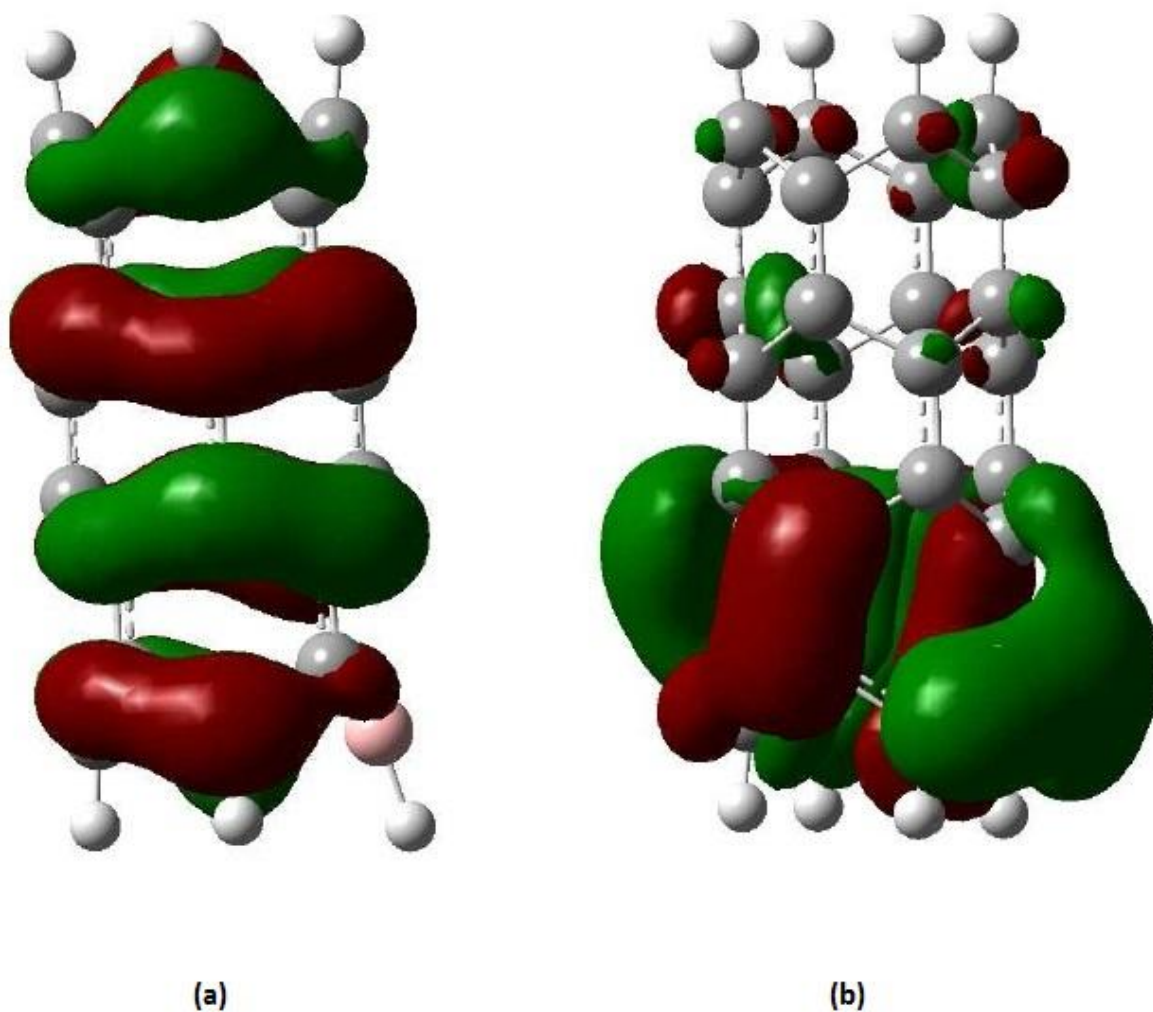


d) $\Delta E = 18.8$



e) $\Delta E = 36.4$

Rys. 44. Izomery (4,0) oraz (9,0) podstawione dwoma atomami boru oddzielone dwoma atomami węgla. Względne energie podane są w kcal/mol.

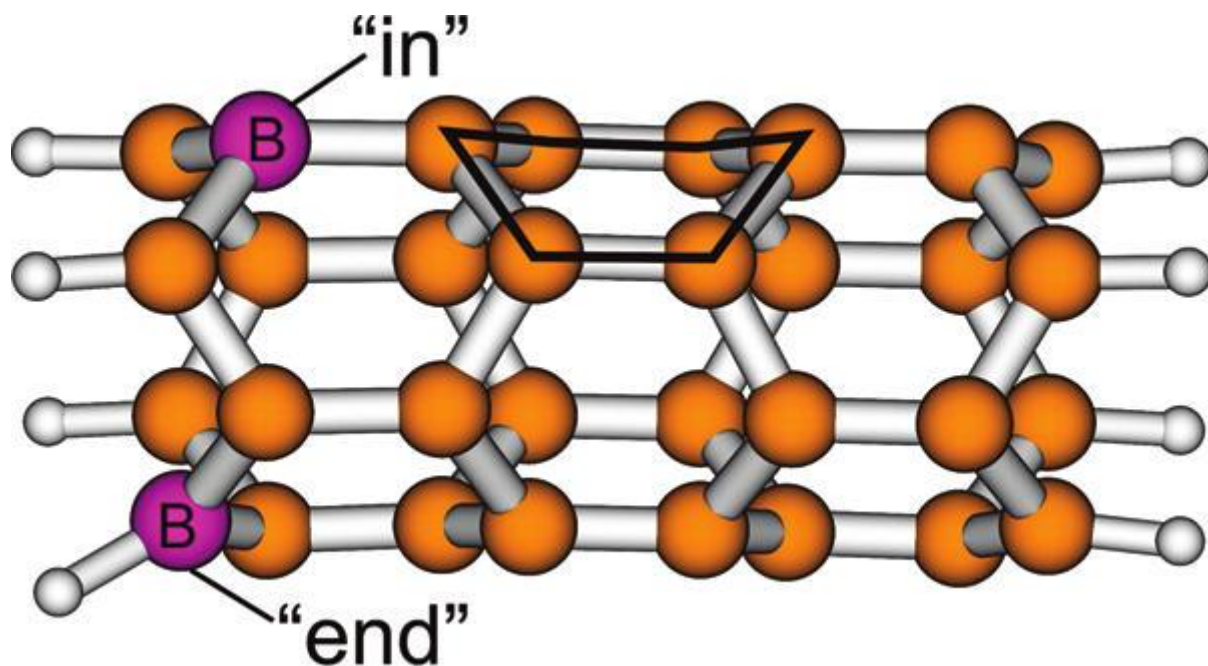


Rys. 45. Obraz orbitalu molekularnego obsadzonego przez jeden elektron izomeru “end” oraz “in” przy użyciu otwartopowłokowego DFT.

7.2 Wyniki

7.2.1 Struktura wzbogaconych nanorurek węglowych.

Struktura nanorurek (4,0) zbudowana jest poprzez połączenia uszeregowanej sieci sześciowęglowych łódkowych fragmentów. Zoptymalizowane struktury pokazują, że wzór ten nie ulega zmianie (Rys. 46). Każdy ciężki atom w pobliżu regionu zakończonego wodorem (węgiel lub bor) tworzy trzy zdeformowane kąty (CBC, HBC lub HCB). Szkielet łódki (nie związany z borem) ma średnio dwa kąty C-C-C jeden 111° oraz 108° i jest powtarzany mniej lub bardziej symetrycznie przez całą długość rurki. Podstawienie borem nie niszczy tego podstawowego szkieletu.



Rys. 46. Nanorurka (4,0) podstawiona dwoma atomami boru z zaznaczonymi pozycjami „end” oraz „in”.

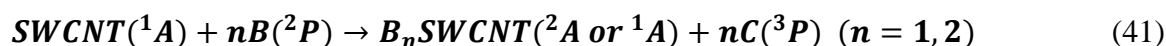
Główne zaburzenie geometrii pochodzi od wydłużonego wiązania B-C w wyniku zmiany długości wiązania C-C wynoszącej 1,41 Å na 1,47 Å wiązania B-C. Zaburzenie pochodzące od boru ma naturę lokalną i tylko nieznacznie wpływa na sąsiednie pierścienie.

Nanorurka wzbogacona dwoma atomami boru posiada długie wiązanie B-B (1,71 Å) jednakże i w tym wypadku zaburzenie ma charakter lokalny. Jedyną deformacją jest to, że atom boru bardziej wystaje na zewnątrz niż średnia powierzchnia regularnej CNT (4,0). Izomery z atomami boru oddzielonymi jednym lub więcej atomami węgla wykazują ten sam rodzaj deformacji. Struktura łożkowa izomerów z borem oddzielonym przez trzy atomy węgla posiadają te same parametry strukturalne jak w odpowiadającej strukturze podstawionej jednym borem. Wychodzący poza płaszczyznę kąt torsyjny, który wynosi około 34° w CNT (4,0) prowadzi do znaczącego zaburzenia sprzężenia wiązania π . Łódki składające się na CNT, tak jak pokazano na Rys. 46 we wzbogaconej nanorurce (9,0) są bardziej płaskie ze średnim kątem dwuściennym wychodzącym poza płaszczyznę równym 20°. W konsekwencji szkielet łożki posiada podobny kąt C-C-C wynoszący średnio 119°. Odległości B-C są porównywalne z tymi uzyskanymi dla CNT (4,0) uzmysławiając, że głównymi siłami wpływającymi na strukturę są odległości międzyatomowe. Obraz zaburzeń geometrii wskazuje, że parametry geometryczne zachowują podobieństwo w danej grupie izomerów.

Badania eksperymentalne na wzbogaconych borem nanorurkach (74) jak również na graficie (75) pokazują, że stałe sieci krystalicznej zmieniają się nieznacznie w porównaniu z regularną nanorurką wskazując na nieznaczną zmianę w topologii struktury. Obserwowane, w obliczeniach lokalne efekty strukturalne zgadza się z tą obserwacją.

7.2.2 Energetyka

Podstawienie borem czystych nanorurek prowadzi do destabilizacji energetycznej. Pomimo tego podstawienie polepsza niektóre właściwości mechaniczne i chemiczne takie jak odporność na utlenienie (61). W tej pracy stabilność podstawionych nanorurek jest definiowana jako zmiana energii w następującej reakcji podstawienia

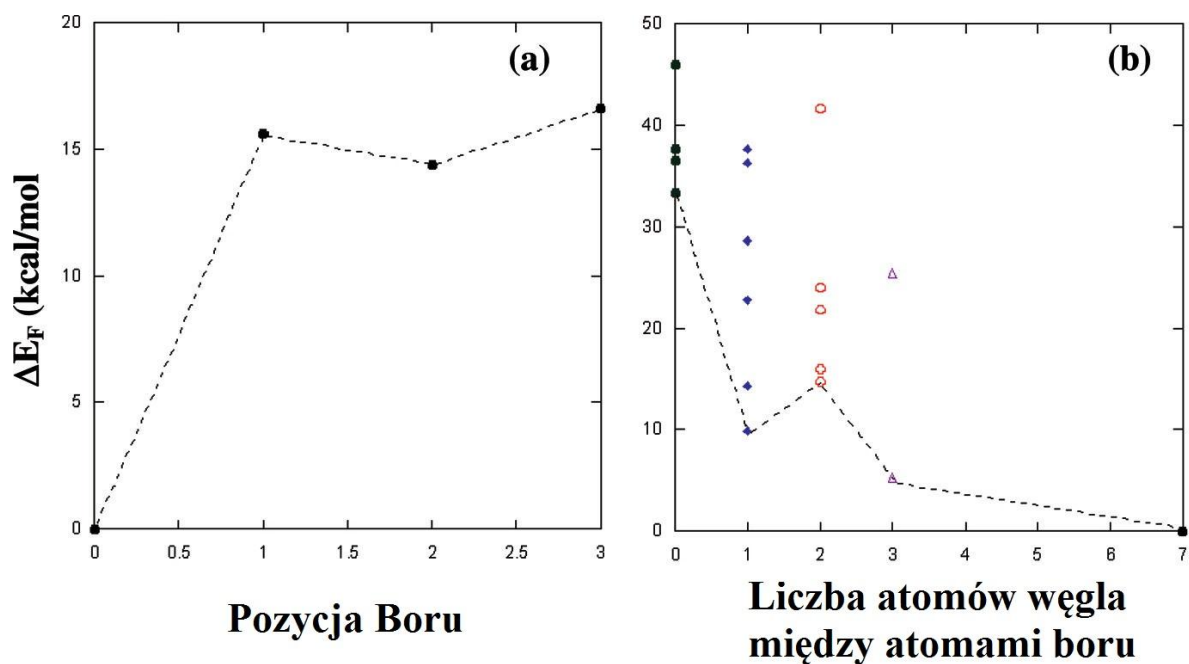


W powyższym równaniu, SWCNT oznacza zakończone wodorem jednościenne nanorurki węglowe, B_nSWCNT odpowiada nanorurkom wzbogaconym borem. Jeśli przyjąć, że E_{SWCNT}, E_{B_nSWCNT}, E_B oraz E_C odpowiada odpowiednio energiom SWCNT, B_nSWCNT, atomów boru oraz atomów węgla to zmianę energii ΔE można opisać równaniem

$$\Delta E = E_{B_nSWCNT} + nE_C - (E_{SWCNT} + nE_B) \quad (42)$$

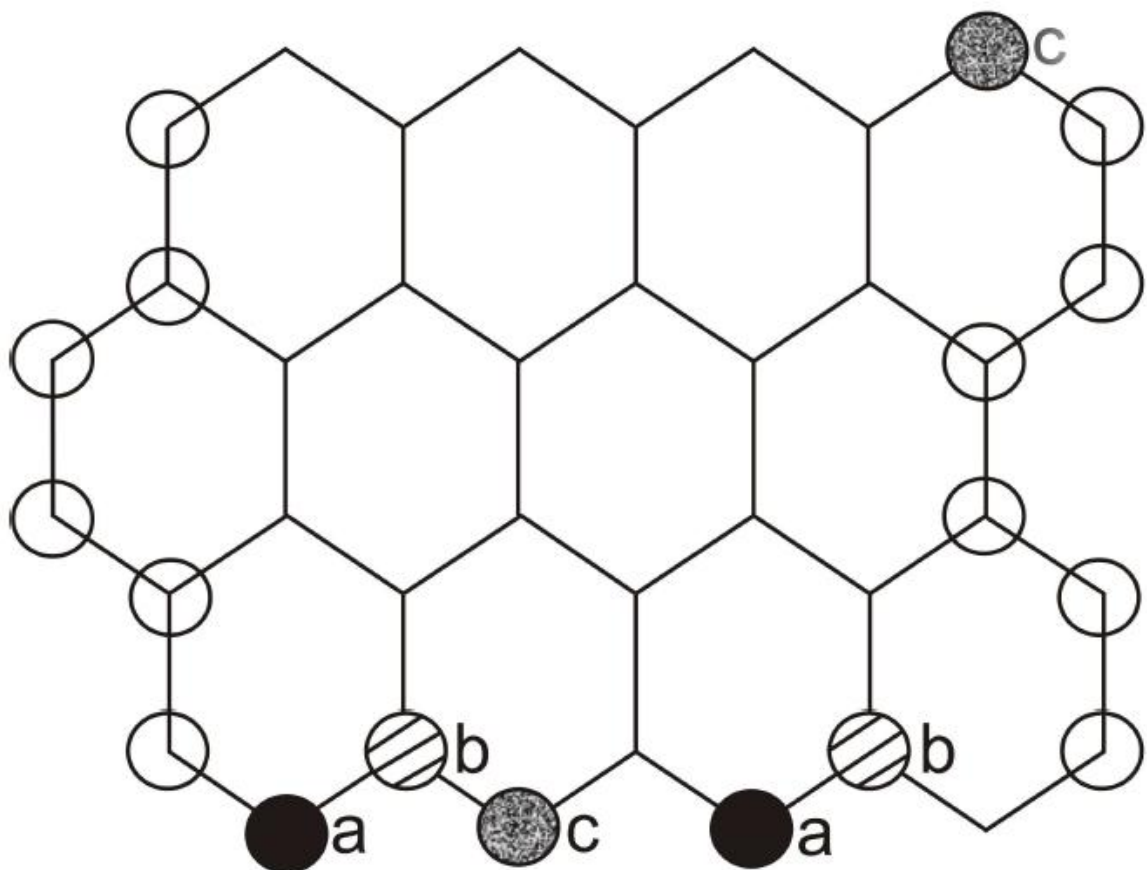
Zmieniając lekko powyższe równanie można spowodować, że będzie ono wyglądało jak wyrażenie na energię tworzenia (ΔE_F) używane w innych pracach (68)(76). Dlatego ΔE można uznać za energię, która jest potrzebna podczas substytucyjnego podstawienia CNT borem w warunkach równowagi termodynamicznej.

Obliczona zmiana energii ΔE (która jest odpowiednikiem ΔE_F) z równania (42) została przedstawiona na Rys. 47. Z obliczeń wynika, że energia CNT (4,0) po podstawieniu jednym atomem boru wzrasta o przynajmniej 20 kcal/mol.



Rys. 47. Energia tworzenia (E_F) różnych izomerów (a) pojedynczo (b) podwójnie podstawionych atomami boru.

Odnosząc się do wcześniejszych badań atom boru chętniej podstawia się w terminalnej pozycji rurki (pozycja „end” na Rys. 46) (60). postawienie wewnątrz rurki (pozycja „in” na Rys. 46) wymaga 14 kcal/mol i jest znacząco wyższą energią w porównaniu z innymi wewnętrznymi pozycjami (Rys. 41). Powyższe wartości całkowicie zgadzają się z wielkościami otrzymanymi w symulacji dynamiki molekularnej (61).



- a) $\Delta E = 0.0$ (6.3)
 b) $\Delta E = 20.2$ (36.1)
 c) $\Delta E = -4.9$ (1.8)

Rys. 48. Izomery domieszkowane dwoma atomami boru oddzielonymi przez trzy atomy węgla (a oraz b) oraz izomer reprezentujący najdłuższe możliwe wiązanie B-B dla nanorurki (4,0). Względne energie podane są w kcal/mol. W nawiasach podano energie odpowiadające stanom trypletowym.

Podstawienie dwóch atomów (Rys. 48) wymaga 32,1 kcal/mol. Wartości te odpowiadają sprzężeniu prowadzącemu do singletowego stanu elektronowego. Energia destabilizacji odległych centrów Boru sparowanych do stanu trypletowego jest prawie addytywna (39 kcal/mol) w porównaniu z podstawieniem jednym borem (20 kcal/mol). Bezpośrednie wiązanie B-B jest charakterystyczne dla najmniej trwałych cząsteczek. Pozycja „end” jest preferowaną pozycją w BSWCNT. Narzucona niestabilność w porównaniu z czystą nanorurką jest proporcjonalna do liczby zajętych miejsc w pozycjach „in” oraz „end” (Rys. 46). Różnica

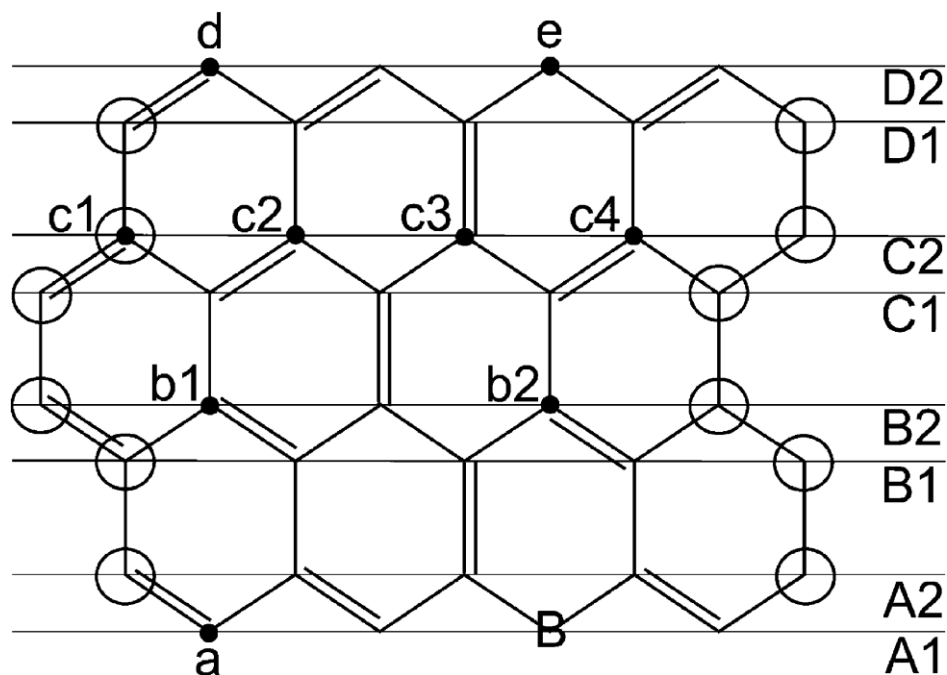
energetyczna ΔE pomiędzy „in-end” wynosi około 10 kcal/mol gdy atomy boru są odseparowane od siebie przez przynajmniej jeden atom węgla (Rys. 47). Destabilizacja wzbogaconych struktur węglowych, gdy ilość atomów boru wzrasta, jest zgodna z obserwowaną małą ilością domieszki w dostępnych materiałach węglowo-borowych (61). Podstawowym stanem elektronowym CNT z dwoma atomami boru jest singlet, któremu towarzyszą nisko leżące wzbudzone stany trypletowe. Energia wzbudzenia (~ 6 kcal/mol) wskazuje, że stan trypletowy odgrywa znaczącą rolę we wszystkich właściwościach materiałów z domieszką boru. Obecność nisko leżących wzbudzonych stanów elektronowych zgadza się z badaniami EPR i wskazuje na obecność dużej gęstości niesparowanych elektronów w cząsteczkach B/C (74)

7.2.3 Charakterystyka spinowej gęstości elektronowej

Wciśnięcie atomu boru w rurkę węglową zakłóca nie tylko jej strukturę geometryczną ale także strukturę elektronową. Bor wprowadza tzw. dziurę typu p. W konsekwencji półprzewodzące i diamagnetyczne nanorurki stają się metaliczne i paramagnetyczne(63). Domieszkowanie wpływa na wiele właściwości włączając w to reaktywność chemiczną powierzchni. Reaktywność zmodyfikowanej nanorurki może odpowiadać rozkładowi elektronowej gęstości spinowej mającej wpływ na oddziaływania kowalencyjne oraz rozkładowi ładunku, który jest odpowiedzialny za oddziaływania jonowe. Włożenie atomu boru w nanorurkę albo w grafen powoduje deficyt elektronów oryginalnie wysyconym systemie, poważnie zaburzając sprzężenie sieci wiązań π . Rozkład niesparowanych elektronów jest kontrolowany przez elektroujemność atomów.

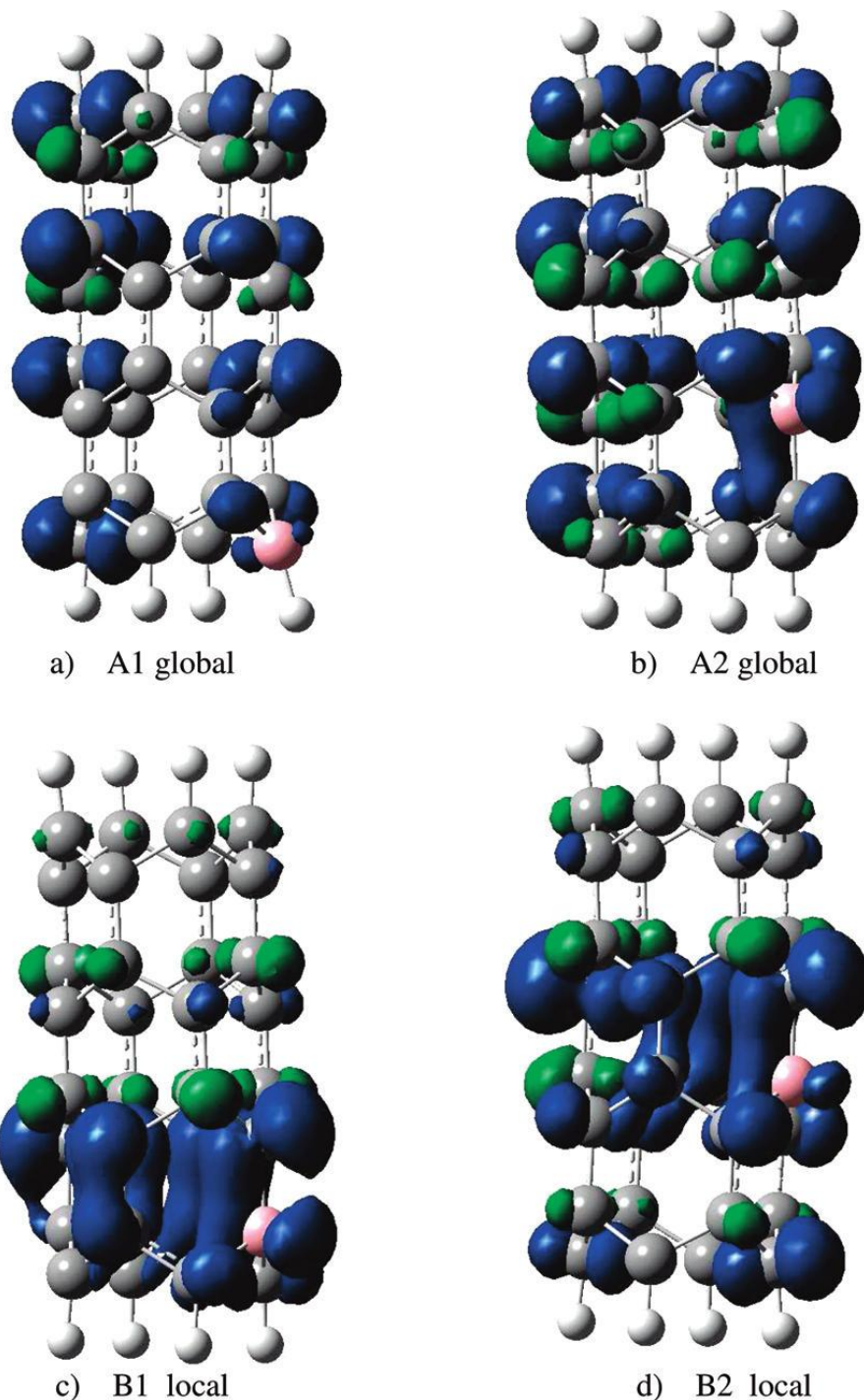
7.2.4 Substytucja pojedynczym atomem boru

Nanorurka (4,0) zbudowana jest z czterech koron (A, B, C oraz D Rys. 49), które zawierają dwa zbiory nierównocennych atomów położonych na równoległych płaszczyznach (indeksy 1 oraz 2, Rys. 49). Taka struktura pozwala na uzyskanie czterech izomerów domieszkowanych po jednym atomie boru, gdzie bor zastępuje atomy węgla w pozycjach A1, B2, C3 oraz D4 (Rys. 50). W tym wypadku sprzężenie π prowadzi do wzmocnienia gęstości elektronowej na płaszczyznach A1, B2, C2 oraz D2 (Rys. 49).



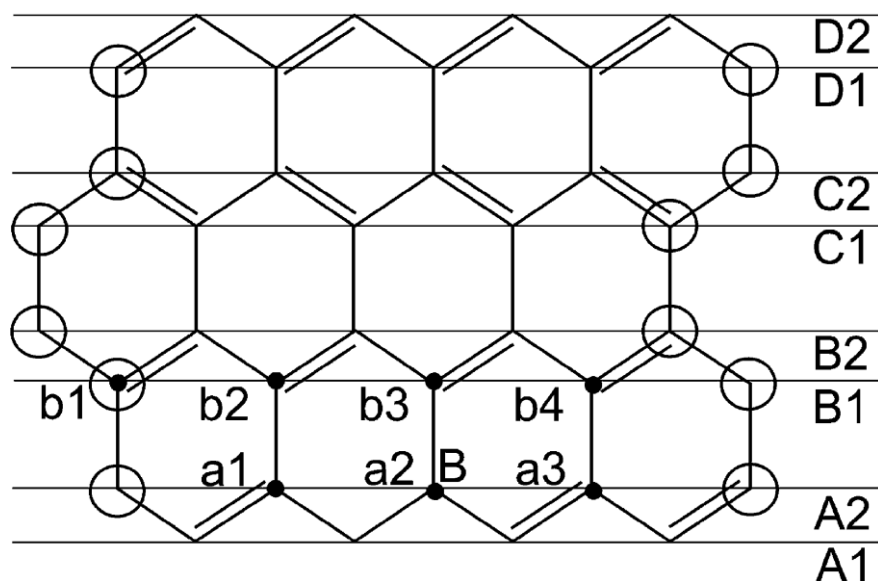
Rys. 49. Płaski rzut podstawionej borem nanorurki węglowej (4,0) w pozycji „end”. Kółka odpowiadają atomom równocennym. Małe litery odpowiadają atomom z atomową gęstością spinową powyżej 0,1 e.

Odpowiadająca elektronowa gęstość spinowa (ESD) została przedstawiona na Rys. 50. W tym wypadku, gęstość spinowa posiada „globalną” charakterystykę, z atomami przenoszącymi gęstość spinową powyżej 0,1 e rozłożoną na całym szkielecie. Atom boru posiada nieistotną gęstość spinową (0,05 e), a największa atomowa gęstość spinowa (ASD) zlokalizowana jest na atomie węgla oddzielonym od atomu boru poprzez największą odległość (atom d na Rys. 49). Izomer gdzie bor znajduje się płaszczyźnie B1 (Rys. 50) również posiada „globalny” rozkład gęstości elektronowej. Takie zachowanie łatwo wyjaśnić tym, że rozkład doskonale pasuje do modelu sprzężenia wiązań przedstawionemu na Rys. 49.



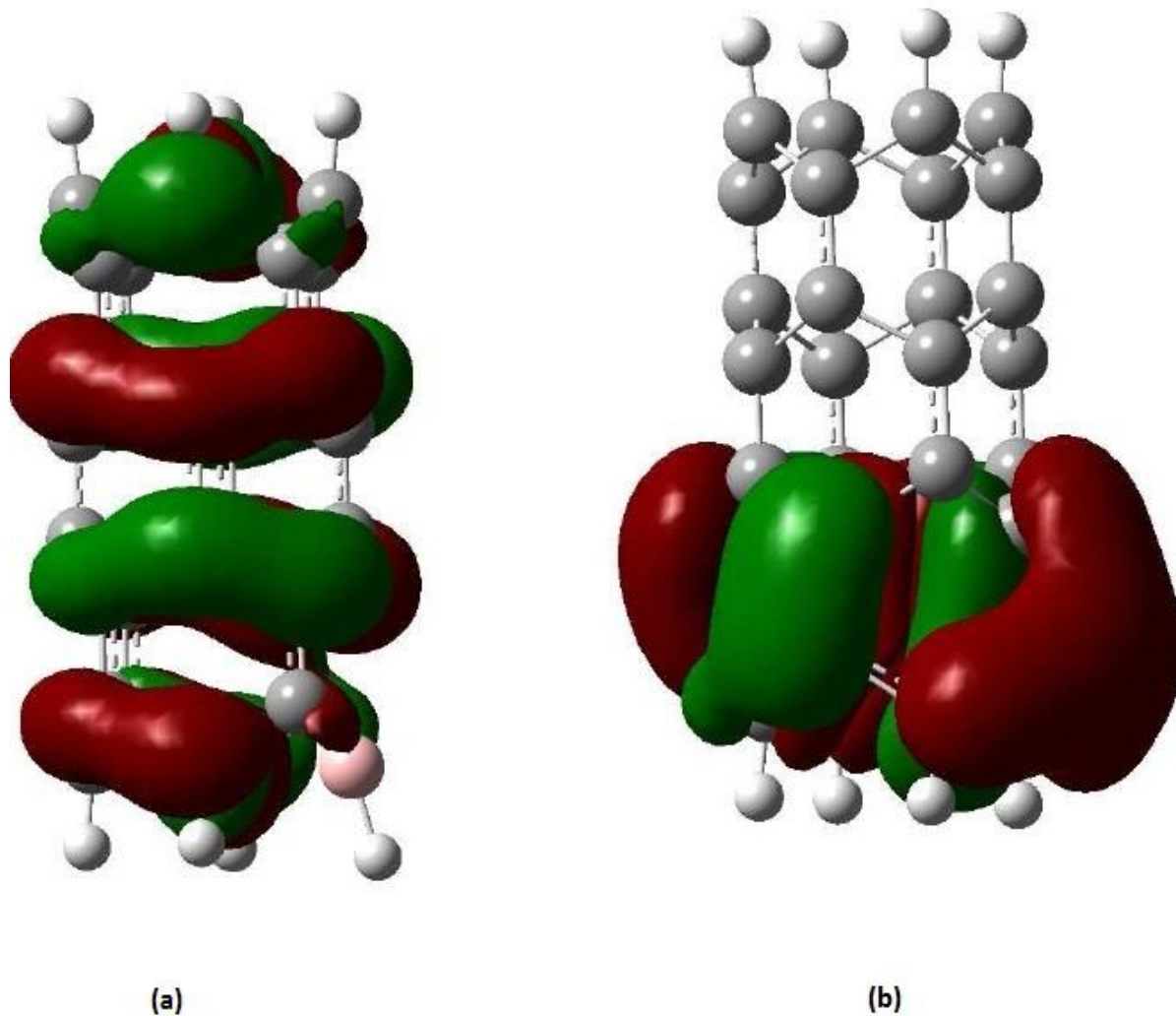
Rys. 50. Powierzchnie elektronicznej gęstości spinowej dla CNT podstawionej jednym atomem boru. Powierzchnie gęstości są przedstawione dla 0,003e.

Podstawienie atomem boru w płaszczyznach A2 lub B2 (Rys. 51) prowadzi do innego rozkładu ESD, który w tym przypadku wykazuje charakter lokalny (Rys. 50). Znacząca ilość ASD zlokalizowana jest na atomie boru (0,19 e). Ten fenomen wpływa na całą topologię gęstości spinowej. Podobną lokalny rozkład zaobserwować można w przypadku kiedy izomer posiada podstawienie atomem boru w płaszczyźnie D.



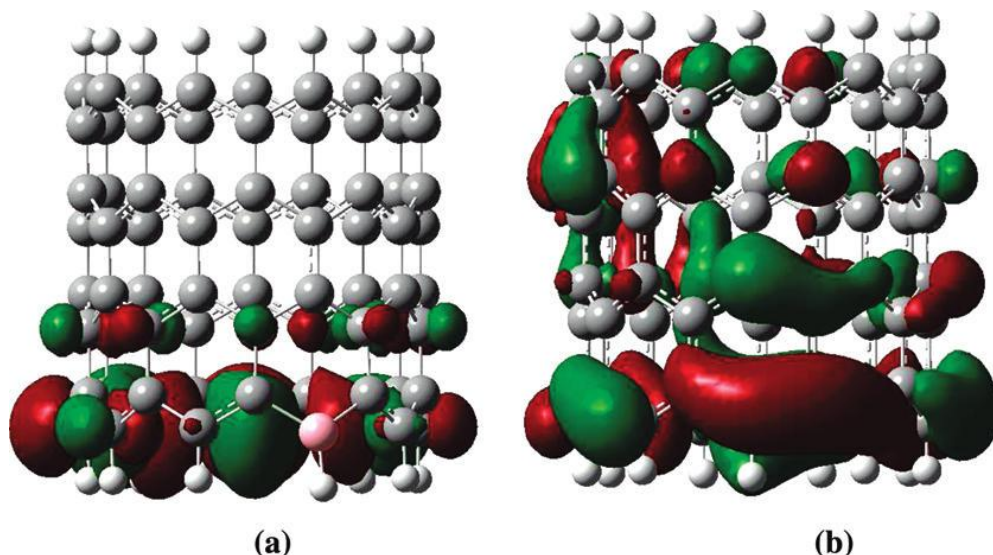
Rys. 51. Płaska projekcja nanorurki (4,0) podstawionej atomem boru w pozycji A2 („in”). Małe litery oznaczają atomy z ASD powyżej 0,1 e.

Położenie rodnikowego elektronu można wyjaśnić możliwym sprzężeniem π , które zezwala na zlokalizowanie gęstości na atomie boru. Różnica w rozkładzie gęstości może prowadzić do różnej reaktywności powierzchni domieszkowanej nanorurki węglowej. Ze względu na to, że CNT domieszkowane w pozycji „end” są preferowane termodynamicznie delokalizacja ESD jest ważną cechą domieszkowanych materiałów oraz znacząco wpływa na funkcjonalizację poprzez obecność obcych atomów. Taka topologia gęstości elektronowej może pomóc mechanizmowi adsorpcji wodoru (77). Podobny efekt zauważono w nanorurkach (6,0) w wyniku delokalizacji potencjału elektrostatycznego(78). Delokalizacja gęstości elektronowej może zostać przedstawiona poprzez podstawione pojedynczym elektronem orbitale molekularne (Rys. 45 oraz Rys. 52). Podstawiona atomem boru CNT posiada podobne właściwości z globalnym oraz lokalnym rozkładem ASD w funkcji lokalizacji domieszkowanego atomu.



Rys. 52. Obraz orbitalu molekularnego obsadzonego jednym elektronem w pozycji "end" (a) oraz "in" (b).

Obraz przedstawiający pojedynczo obsadzony orbital molekularny (Rys. 53), pokazuje zależność topologii orbitalu molekularnego od pozycji boru i w konsekwencji zależność ASD. Symetria oraz topologia orbitali molekularnych determinuje wszystkie właściwości stanów elektronowych i stanowi przybliżenie pierwszego stopnia rozkładu gęstości. Badanie orbitali molekularnych wskazuje istnienie globalnych oraz lokalnych orbitali w każdej serii odpowiadającej konkretnemu izomerowi. Kryterium energetyczne determinuje kolejność orbitali i bezpośrednio nie wpływa na właściwości geometryczne rozkładu gęstości.

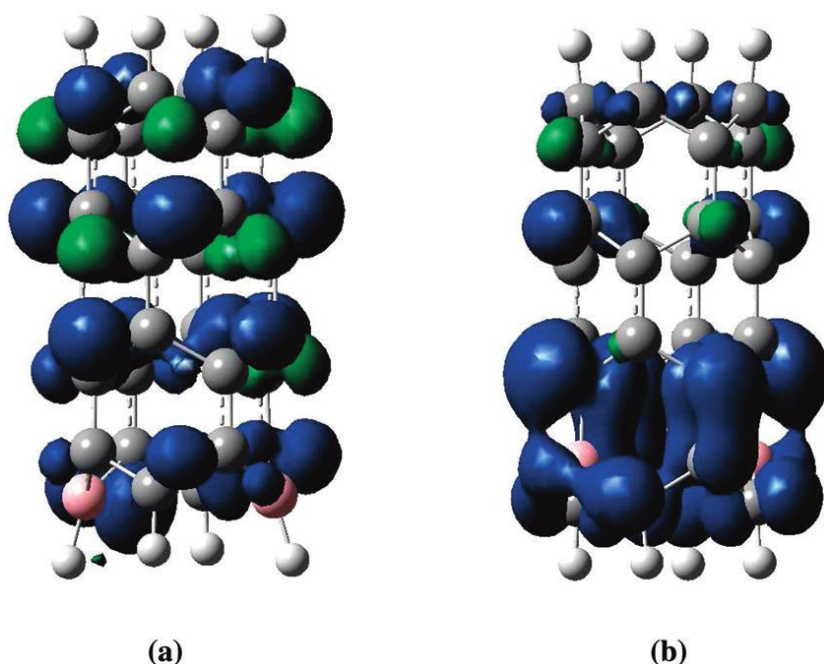


Rys. 53. Pojedynczo obsadzone orbitale molekularne najniżej energetycznych izomerów (9,0) podstawionych borem nanorurek w pozycjach „end” oraz „in”.

Rozkład ładunków atomowych otrzymanych w metodzie NBO (ang. Natural Bond Orbital) jak również analiza rozkładu Mullikena wykazuje podobne zachowanie. Charakterystyki ładunku są niezależne od pozycji boru w szkielecie nanorurki. Atom boru tworzy dodatnie centrum z ładunkiem atomowym (NBO) 0,54 oraz 0,60 e w izomerach A1 („end”) oraz B1 („in”), a atomy węgla z całkowicie ujemnym ładunkiem otaczają to centrum. Atom wodoru B-H w izomerze „end” (A1) prawie nie posiada ładunku. Centra borowe bez względu na strukturę izomeru mają charakter lokalny. Podobnie jak w CNT (4,0) w CNT (9,0) ładunek jest lokalnie zaburzony przez podstawienie atomu boru.

7.2.5 Podstawienie dwoma atomami boru.

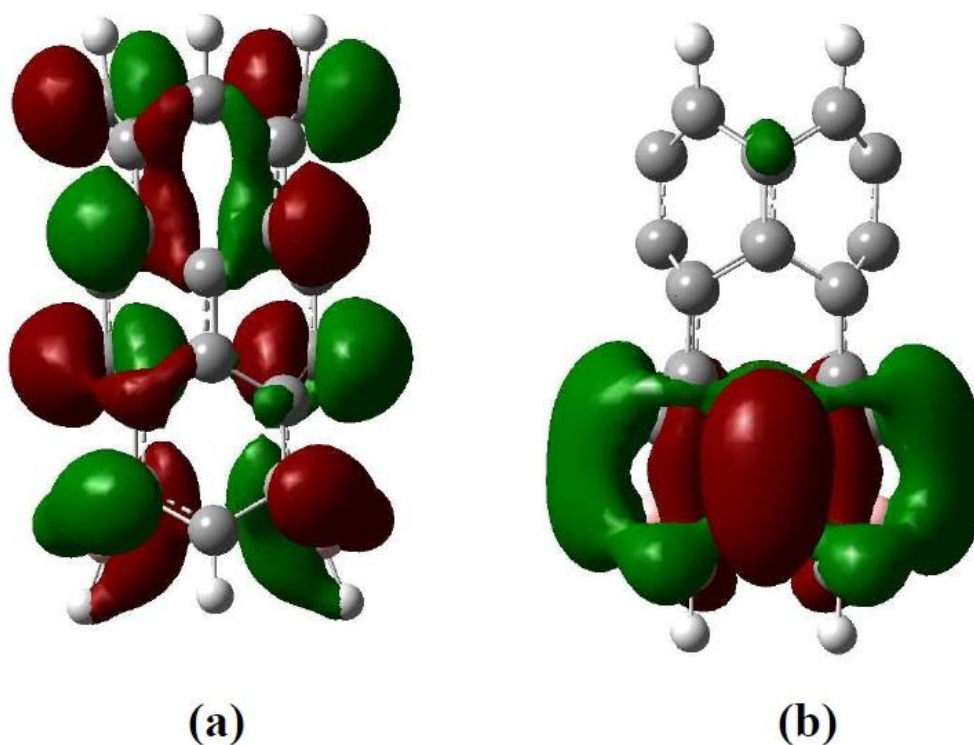
Stanem elektronowym podstawionych dwoma borami nanorurek jest stan singletowy. pomimo to odpowiadające im stany trypletowe położone są na tyle blisko ($\Delta E \sim 6$ kcal/mol), że należy je rozważyć jako konkurencyjne stany podstawowe możliwe dla zajścia reakcji. Najbardziej stabilnym izomerem CNT (4,0) jest izomer posiadający atomy boru w pozycji „end” oddzielone od siebie najdłuższą z możliwych odległości (Rys. 48). Jego orbital HOMO posiada globalną topologię, a elektronowa gęstość spinowa najniższego trypletu również posiada rozkład globalny i może być z grubsza rozważana jako superpozycja dwóch niezależnych rozkładów obserwowanych w izomerach „end” podstawionych jednym atomem boru (Rys. 54).



Rys. 54. Powierzchnia elektronicznej gęstości spinowej stanu trypletowego z dużą odległością między atomami boru (trzy atomy węgla) dla struktury „end-end” (a) oraz „in-in” (b)

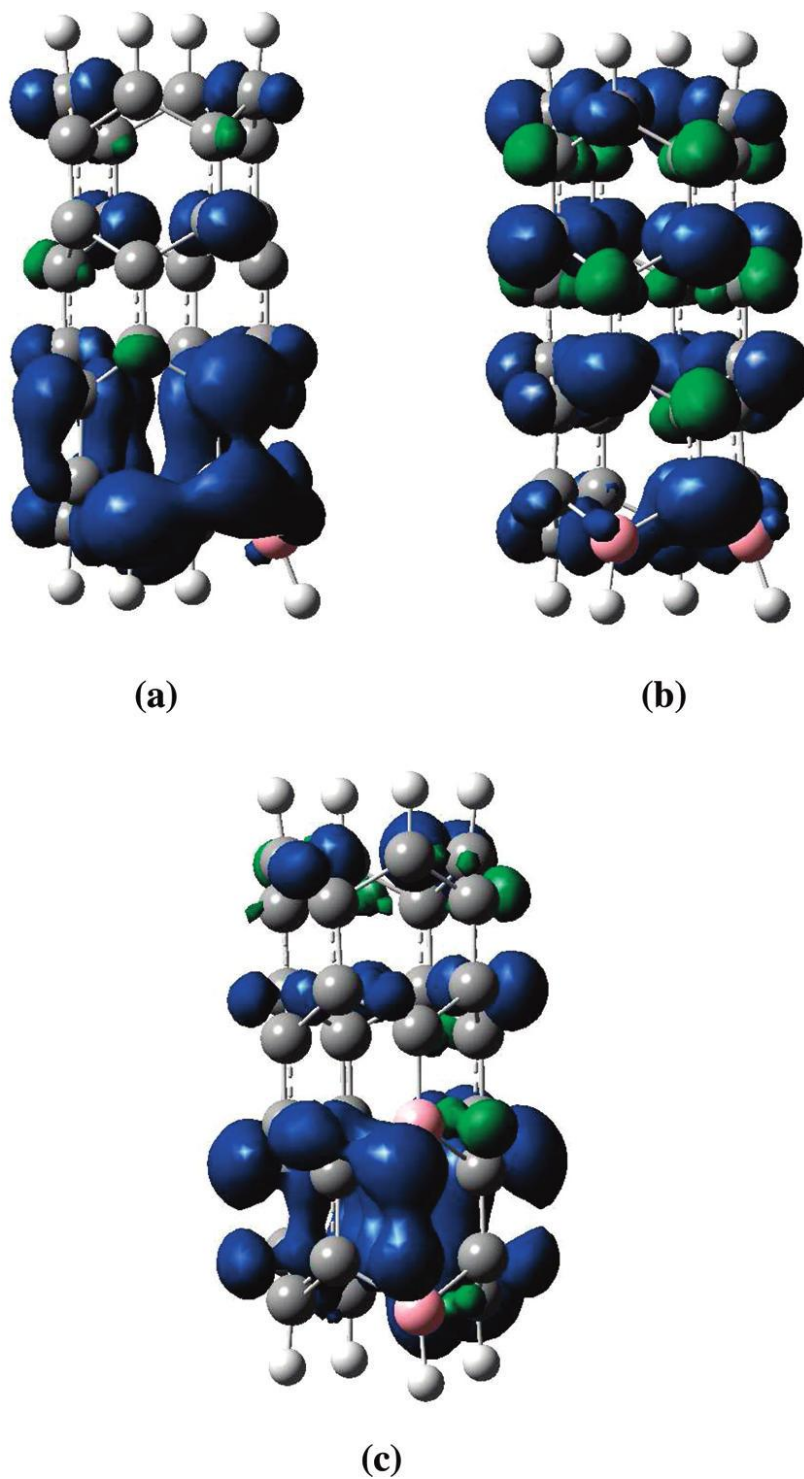
Izomery z dużą odległością pomiędzy centrami boru (trzy atomy węgla) chronią charakter lokalny, który jest widziany jako HOMO topologii lokalnej (Rys. 55). ESD dla trypletowego stanu elektronicznego ma także charakter lokalny (Rys. 54). Badania atomowej gęstości spinowej wskazują w przybliżeniu addytywną naturę poprzez superpozycję centrów, powodującą zwiększenie gęstości elektronicznej w jednym oraz wygaszenie w innym regionie. Całość pokazuje lokalny charakter izomeru „in-in”. Izomer „end-in” posiada oba możliwe rozkłady (lokalny i globalny).

Obliczone ładunki NBO pokazują lokalny charakter centrów borowych. Ładunki zgromadzone na atomie boru jak i na sąsiadujących atomach węgla posiadają podobny charakter jak CNT z domieszką jednego atomu boru. Ładunki atomowe są podobne niezależnie od rozważanego stanu elektronicznego.



Rys. 55. Obraz orbitalu HOMO dla struktury podstawionej dwoma atomami boru oddzielonymi trzema atomami węgla. Struktura (a) odpowiada izomerowi „end-end”. Struktura (b) odpowiada izomerowi „in-in”.

Najniższy energetycznie stan trypletowy reprezentowany przez izomery z małą odległością między atomami boru (B-B, B-C-B oraz B-C-C-B) posiada atomy boru w pozycji „end”. Pomimo porównań do CNT podstawionych jednym atomem boru środowisko centrów borowych jest zaburzone, a izomery z dwoma borami można rozważać jako superpozycję struktur domieszkowanych jednym atomem boru. Addytywna natura spinowej gęstości elektronowej jest całkowicie niedwuznaczna, a rozkłady globalne i lokalne są dobrze widoczne (Rys. 56). Atomy boru w pozycji „in” wzmacniają lokalną gęstość. Oddziaływania w wyniku obecności atomu boru prowadzą do wzmocnienia gęstości w obszarze cząsteczki gdzie ESD nie byłoby widoczne gdyby gęstość była idealnie addytywna.



Rys. 56. Elektronowa gęstość spinowa dla energetycznie najniższych izomerów. (a) B-B, (b) B-C-B, (c) B-C-C-B.

Rozkład ładunku stanowi zjawisko z addytywnymi właściwościami. Separacja pojedynczych atomów węgla jest wystarczająca aby ładunki były addytywne ze średnim ładunkiem NBO na atomie boru równym 0,55 e i ładunkami na sąsiadujących atomach węgla

równymi $-0,3$ e. Atom węgla w strukturze B-C-B posiada dwa ujemne ładunki $0,6$ e, a całość ma charakter lokalny.

7.2.6 Wnioski

Domieszkowanie nanorurek węglowych wyznacza drogę rozwoju struktury elektronowej tego typu systemów i może być sposobem na kontrolowane wzbogacenie wybranych właściwości. Potencjalne zastosowanie tych materiałów spowodowało rozległe badania węglowych i domieszkowanych borem nanorurek. W obecnych badaniach teoretycznych wykonano obliczenia DFT różnych izomerów domieszkowanych borem modeli CNT (4,0) oraz (9,0) aby poznać wpływ domieszkowania na strukturę oraz właściwości elektronowy takich układów. Podstawienie atomem boru nanorurki węglowej prowadzi do lokalnych zaburzeń strukturalnych szkieletu poprzez wydłużenie długości wiązania B-C (w porównaniu z długością wiązania C-C w niepodstawionych nanorurkach). Domieszkowanie czystych nanorurek prowadzi do destabilizacji układu w sensie takim, że energia tworzenia jest większa niż zwykłych CNT. Wysoka koncentracja atomów boru zwiększa dalej koszt energetyczny (np. destabilizację) tworzenia. Obserwacja ta zgadza się z wynikami eksperymentalnymi oraz przewidywaniem, że najbardziej stabilny izomer posiada atom boru w terminalnej pozycji nanorurki (pozycja „end”).

Podstawienie atomem boru poważnie zakłóca sprzężenie π układu. Nowe ułożenie orbitali molekularnych zależy krytycznie od tego w jakim miejscu atom węgla został zamieniony. W przypadku nanorurki (4,0) podstawienie jednym atomem boru w pozycji A1 prowadzi do globalnego rozkładu atomowej gęstości spinowej, a umieszczenie go w płaszczyźnie A2 (Rys. 51) powoduje rozkład lokalny. Podstawienie w pozycji „in” także powoduje lokalny lub globalny rozkład. Natura orbitali molekularnych oraz rozkładu gęstości elektronowej w efekcie podstawienia dwóch atomów boru jest w przybliżeniu addytywne. Rozkład ładunku atomowego zawsze posiada charakter lokalny z dodatnio naładowanym atomem boru otoczonym przez negatywnie naładowane atomy węgla. Taki charakter rozkładu gęstości elektronowej wpływa na reaktywność powierzchni CNT. Podobne globalne oraz lokalne rozkłady elektronowej gęstości spinowej oraz właściwości ładunków zaobserwowano zarówno w strukturach (4,0) jak i (9,0) co wskazuje na ogólną naturę tego zjawiska.

Rozdział 8

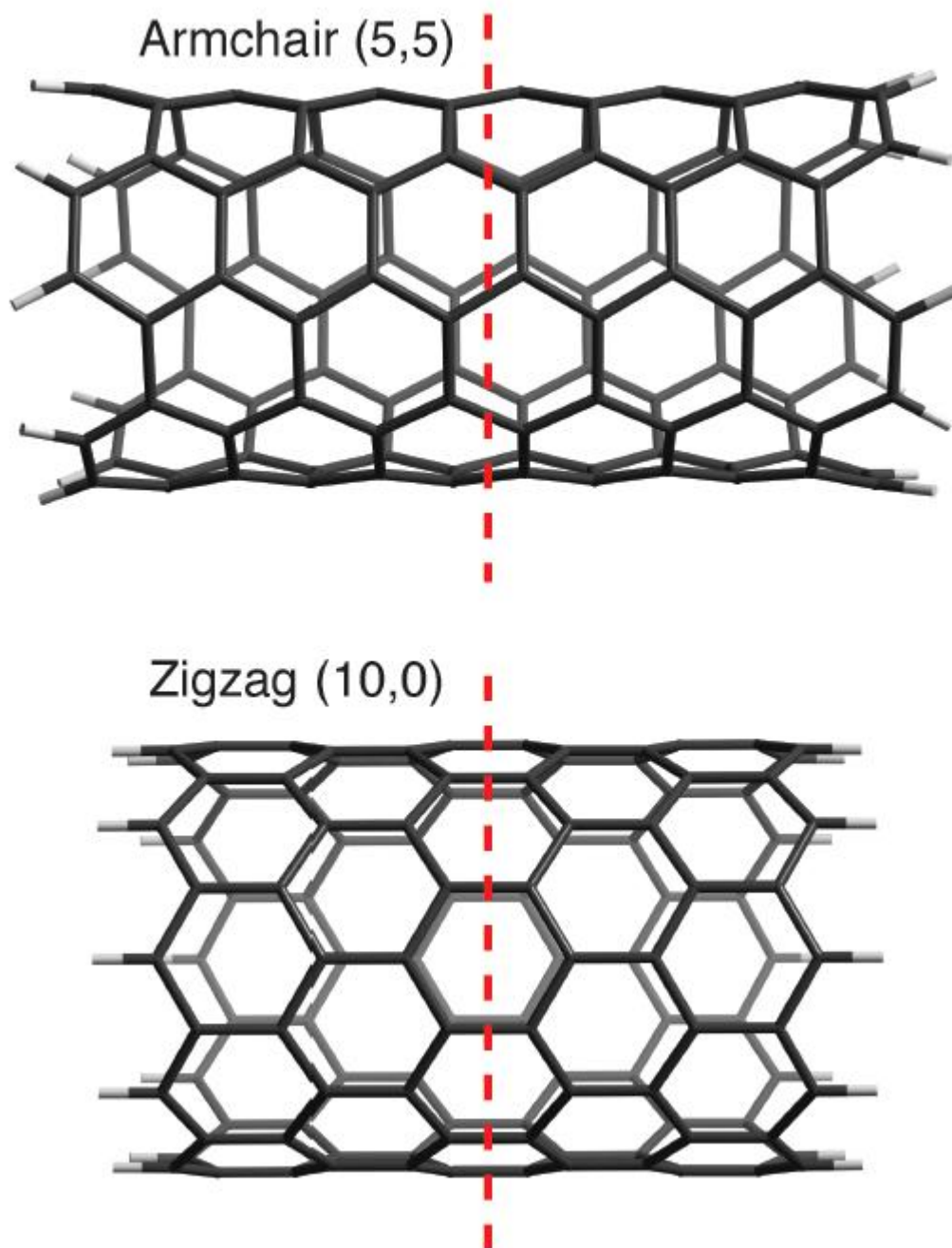
Wybrane właściwości adsorbenta na przykładzie nanorurek węglowych

Od czasu pojawienia się nanorurek węglowych (CNT) (79) narodziło się wiele możliwości ich użycia ze względu na ich proporcje oraz godne uwagi mechaniczne, termiczne, optyczne lub elektroniczne właściwości (20-25). Wytrzymałość ich włókien powoduje, że są idealne do produkcji silnych i jednocześnie lekkich materiałów (80). Możliwości transportu ciepła przez te materiały ustępują tylko diamentom i są ukierunkowane (81) (82) co powoduje, że można by ich użyć w celu odprowadzania ciepła lub ogólnie jako materiały termiczne (TIM) do chłodzenia układów mikroelektronicznych (83). Ich właściwości optyczne zostały wykorzystane w tranzystorach polowych (84-87) i to dowodzi, że CNT można by użyć w przyszłości w fotonice i optyce (88). Nanorurki węglowe mogą mieć charakter metaliczny, półmetaliczny lub półprzewodzący i to wpływa na ilość możliwych zastosowań jako naturalnie nanokształtne materiały przyszłości technologii półprzewodników. Niektóre z tych zastosowań zostały pokazane w laboratoriach badawczych na przykład niezmienna pamięć nanorurkowa (89,90), łączniki z nanorurek węglowych (91,92) oraz nanowęglowe kanały tranzystorowe (93). Niska oporność metalicznych CNT porównywalna jest z nano miedzią, a wysoka przewodność półprzewodnikowych CNT porównywalna jest z krzemem. Główną przeszkodą, która uniemożliwia masową produkcję konektorów i tranzystorów jest to, że produkcja CNT prowadzi do uzyskania mieszaniny nanorurek węglowych o różnych właściwościach. Szczególną nadzieją dla zastosowań technologicznych są jednościenne nanorurki węglowe (SWNT). Są one jednoznacznie zdefiniowane przez średnicę oraz to w jaki sposób ich heksagonalne struktury są zorientowane. Można to opisać przy pomocy dwóch liczb całkowitych (n,m) zwanych indeksem SWNT. Ich struktura wewnętrzna determinuje także to jakie właściwości elektroniczne ma dana nanorurka. Jeśli strony sześciocłonowych pierścieni są zorientowane wzdłuż osi nanorurki jest to tak zwana nanorurka zigzag. Każda inna orientacja struktur grafenowych daje w rezultacie chiralne SWNT. Technika osadzania katalitycznego (CVD) jest na dzień dzisiejszy najbardziej rzetelną metodą produkcji nanorurek aczkolwiek wszystkie metody opierają się taki sam mechanizm wzrostu nanorurki czyli

modyfikowaną wersję ustalonego mechanizmu faza gazowa-ciecz-ciało stałe (VLS) (94-98). Aktywnym miejscem wzrostu CNT jest obszar wzajemnego oddziaływania między wzrastającą nanorurką, a cząstką metalu, która katalizuje jej wzrost, np. wzrost górnego końca albo dolnego różni się tylko tym czy cząstka metalu jest związana z substratem czy nie. Aby być dobrym centrum katalitycznym cząstka metalu musi (i) rozkładać gaz zawierający cząsteczki węgla, (ii) tworzyć czopki grafitowe na swojej powierzchni oraz (iii) stabilizować wzrost otwartego końca utrzymując dziurawą strukturę (98) (99) co jest wymagane tylko dlatego, że CNT są dziurawe. Kryteria (i) oraz (ii) są wspólną cechą wzrostu nanorurek metodą VLS natomiast kryterium (iii) jest specyficzne dla wzrostu CNT. Kryteria (i)-(iii) spełnione są przez elementarne żelazo, kobalt i nikiel (100-104) oraz ich stopy, jak również przez niekatalityczne metale, głównie molibden (105-107). Ograniczona liczba prac wskazuje również na to, że i inne metale spełniają te kryteria np. ruten (108) oraz ren (109). Kryterium (iii) jest spełnione (98) kiedy wiązania metal-węgiel są na tyle silne aby spowodować dysocjację cząstki katalitycznej oraz SWNT, po której następuje stworzenie czopka otwartego końca nanorurki. Zbyt słabe wiązanie metal-węgiel nie jest w stanie stabilizować otwartego końca CNT co wykazano w przypadku czystej miedzi i złota. Z drugiej strony zbyt silne wiązanie metal-węgiel mogłoby faworyzować powstawanie węglików metali zamiast CNT (np. molibden lub wanad). Udowodniono, że wiązania metal-węgiel można dopasować tak by katalizowały wzrost CNT poprzez zmieszanie słabo wiążących metali (Cu, Pd) z tymi co wiążą węgiel silnie (Mo lub W) (110) udowadniając w ten sposób, że cząstki Fe, Co, oraz Ni nie mają wyłączności na katalizowanie wzrostu CNT, a jedynie tworzą wiązania nanostrukturalnym węglem sp^2 o wymaganej mocy. Wzrastająca liczba badań obliczeniowych jest podjęta aby zrozumieć wzrost CNT (98,99,110-120), które mają prowadzić do kontrolowanego wzrostu chiralnych SWNT. W tym rozdziale zostały policzone jednościenne nanorurki węglowe, które następnie zostały przecięte na dwa kawałki w celu zbadania stabilności otwartego końca CNT. Praca ta odnosi się bezpośrednio do wzrostu nanorurek z obciążonych nanorurek, które są punktem startowym dla wzrostu specyficznych CNT (121-124). Energie wiązania zostały obliczone przy użyciu metody DFT tak aby uzyskać parametry dla pól siłowych dynamiki molekularnej (MD) (125-129). Porównano także względne stabilności nanorurek zakończonych atomami wodoru oraz ich obciążonych końców w zależności od chiralności tubki.

8.1 Wyniki i dyskusja

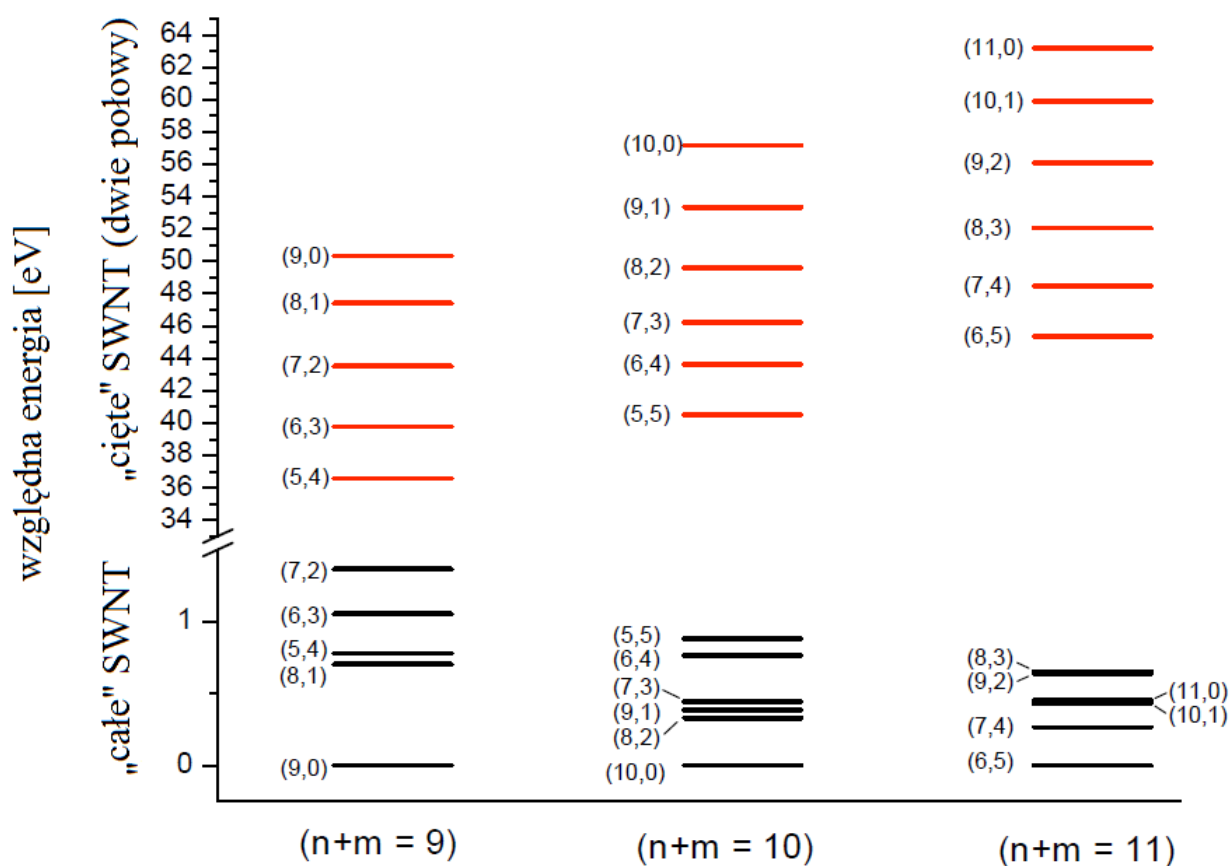
Obliczenia wykonano dla trzech serii SWNT z dziewięcioma, dziesięcioma oraz jedenastoma atomami węgla na każdym końcu (po 18,20 oraz 22 atomy węgla na każdą warstwę). SWNT (5,5) oraz (10,0) z serii ($n+m=10$) przedstawiono na Rys. 57. Jeśli by przedstawić SWNT poprzez wektor (n,m) seria ($n+m=9$) zawiera pięć różnych SWNT, (5,4), (6,3), (7,2), (8,1) oraz (9,0). Serie ($n+m=10$) oraz ($n+m=11$) zawierają po sześć różnych SWNT odpowiednio (5,5), (6,4), (7,3), (8,2), (9,1) i (10,0) oraz (6,5), (7,4), (8,3), (9,2), (10,1) i (11,0). Przebadano segmenty z sześcioma warstwami zakończonymi z obu stron atomami wodoru zwane dalej „całymi” (przedstawione na Rys. 57 nanorurki (5,5) oraz (10,0)) oraz segmenty z trzema warstwami zakończone z jednej strony atomami wodoru, a z drugiej zostawione otwarte jako model SWNT o otwartym końcu zwane dalej „połówkami” (przecięte sześciowarstwowe nanorurki na dwie równe połowy). W rezultacie otrzymano stechiometrię $C_{108}H_{18}$ oraz $C_{54}H_9$ dla serii ($n+m=9$), $C_{120}H_{20}$ i $C_{60}H_{10}$ dla serii ($n+m=10$) oraz $C_{132}H_{22}$ i $C_{66}H_{11}$ dla serii ($n+m=11$). Używając tych geometrii obliczono energie tzw. zwisających wiązań (ang. dangling bonds). Przeprowadzono obliczenia testowe fragmentów SWNT zawierających po osiem warstw i wyliczono energię zwisających wiązań zbieżną do 0,02 eV na każde wiązanie. Warto zauważyć, że dla fragmentów rurki nie uzbieźniono osobno każdego indeksu ponieważ celem było przedstawienie modelu krótkiego fragmentu rurki, który jest tworzony podczas początku wzrostu rurki.



Rys. 57. Struktura molekularna zakończonych atomami wodoru segmentów jednościennych nanorurek węglowych (SWNT) reprezentujących „całe” SWNT używane do obliczeń. Linia przerywana reprezentuje miejsce gdzie nanorurki zostały przecięte na połowy, które zostały użyte do obliczeń stabilności otwartych końców i energii zwisających końców. Na górze SWNT krzesłkowa (5,5). Dół SWNT typ zigzag (10,0).

Analiza „całego” segmentu SWNT zakończonego wodorami pokazała, że energie nie różnią się między sobą w całej serii co zostało zobrazowane na Rys. 58. Segmenty serii $(n+m=9)$ posiadają okno o energii 1,37 eV. Okna energetyczne dla segmentów serii

($n+m=10$) oraz ($n+m=11$) wynoszą odpowiednio 0,88 eV i 9,65 eV. Podobieństwo stabilności tych SWNT odzwierciedlone jest także we właściwościach geometrycznych i energetycznych. Na przykład średnia długość wiązania C-C w „całych” nanorurkach (5,5) wynosi 1,426 Å a w (10,0) 1,425 Å co praktycznie oznacza równą długość. Podobnie jeśli zostanie usunięty jeden atom wodoru z sześciowarstwowych nanorurek (5,5) oraz (10,0) energie reakcji wynoszą odpowiednio 4,770 eV i 4,794 eV. Zauważono także, że w nanorurkach zakończonych wodorem mających charakter zigzag obecny jest układ antyferromagnetyczny. W układach (7,2), (8,1), (9,0), (7,3), (8,2), (9,1), (10,0), (9,2), (10,1) oraz (11,0). Zgadza się to z wcześniejszymi wynikami (130), które przewidują stany antyferromagnetyczne dla segmentów SWNT typu zigzag (7,0), (8,0), (9,0) oraz (10,0).



Rys. 58. Część dolna: Względna energia „całych” SWNT zbudowana z sześciowarstwowych fragmentów serii ($n+m=9$), ($n+m=10$) oraz ($n+m=11$). Wszystkie energie zostały przyrównane do najbardziej stabilnych w każdej serii.

Część górna: Odpowiadająca równaniu (43) energia reakcji gdzie sześciowarstwowa rurka została pocięta na dwie równe części.

Aby zrealizować kontrolowany wzrost chiralny należy rozpatrzeć różne chiralne nanorurki jednakże ze względu na energię różnica między dwiema fundamentalnie różnymi rurkami takimi jak (8,1) i (5,4) wynosi zwykle około 0,1 eV i jest to dość blisko energii termalnej w warunkach wzrostu (1 kT przy 1000K wynosi 0,09eV). Wyniki te pokazują dlaczego tak trudno jest uzyskać chiralnie kontrolowany wzrost SWNT używając nawet monodispersyjnych nanocząsteczek katalitycznych. Zjawisko to można bezpośrednio przypisać małej różnicy termodynamicznej między rurkami o stałej liczbie atomów na końcu wzrastającego końca. W świetle tych wyników kwestionowanym staje się czy ta sama nanocząsteczka jest w stanie wyprodukować takie same SWNT dwa razy (z większym prawdopodobieństwem niż statystycznie). Okno energetyczne i potencjalna selektywność „całych” rurek mogły by być powiększone o rozważane większe fragmenty ale jedyną drogą uzyskania odpowiedniej długości rurki w praktyce jest przerośnięcie nanorurki w miejscach gdzie uzyskanie chiralności jest trudne poprzez podstawienie nanorurki odpowiednio długim fragmentem ze specyficzną chiralnością, a to wydaje się paradoksem.

Interesujący jest fakt, że różne typy SWNT posiadają dolną i górną granicę okna energetycznego w każdej z trzech serii. Dla serii ($n=m=9$) zigzag (9,0) i prawie krzeselkowa (5,4) rurka są najbardziej stabilne, podczas gdy SWNT (7,2) jest najmniej stabilna. Dla serii ($n+m=10$) nanorurka zigzag (10,0) jest najbardziej stabilna a krzeselkowa (5,5) najmniej. Ten porządek jest całkowicie odwrócony dla serii ($n+m=11$) gdzie prawie krzeselkowa (6,5) nanorurka jest najbardziej stabilna a prawie zigzag (9,2) i (8,3) są najmniej stabilne. Ponadto porządek zależy od długości rozważanego fragmentu. Podczas testowania zbieżności w odniesieniu do ilości warstw węglowych okazało się że względna stabilność serii ($n+m=9$) jest inna gdy obliczono energię dla struktury z ośmioma warstwami. To oznacza, że wprowadzenie termodynamicznej kontroli wzrostu może nadal dawać mieszaninę metalicznych i półprzewodnikowych SWNT nawet jeśli osiągnie się ograniczony rozkład nanorurek o różnej średnicy. W ten sposób pojawia się fundamentalna przeszkoda dyktowana stabilnością SWNT przeszkadzająca w produkcji tylko metalicznych lub tylko półprzewodnikowych nanorurek tradycyjnym sposobem.

W przypadku wahań w energii całkowitej fragmentów SWNT w zależności od liczby warstw odkryto, że właściwości elektroniczne sześciowarstwowych segmentów SWNT różnią się od mikroskopowych (nieskończonych) SWNT. W Tab. 14 przedstawiono przerwy

energetyczne HOMO-LUMO zakończonych wodorami segmentów SWNT serii (n+m=9), (n+m=10) oraz (n+m=11). Podobne właściwości zostały opisane również w innej pracy (130).

Tab. 14. Przerwa energetyczna, ΔE w eV, między najwyższym obsadzonym orbitalem molekularnym (HOMO), a najniższym nieobsadzonym orbitalem molekularnym (LUMO) dla sześćo warstwowych fragmentów SWNT zakończonych atomami wodoru z serii (n+m=9), (n+m=10) oraz (n+m=11).

(n+m=9)		(n+m=10)		(n+m=11)	
index	ΔE	Indeks	ΔE	index	ΔE
(5,4)	1,49	(5,5)	0,19	(6,5)	1,29
(6,3)	0,93	(6,4)	0,15	(7,4)	0,87
(7,2)	0,37	(7,3)	0,30	(8,3)	0,39
(8,1)	0,49	(8,2)	0,38	(9,2)	0,42
(9,0)	0,66	(9,1)	0,48	(10,1)	0,49
		(10,0)	0,56	(11,0)	0,63

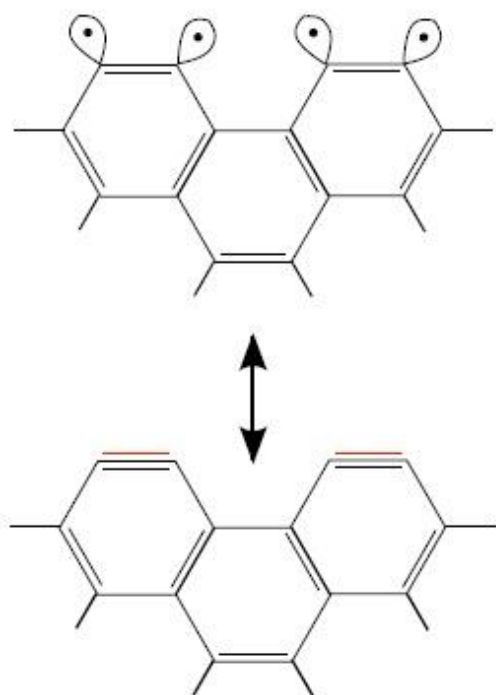
SWNT o otwartych końcach zostały skonstruowane poprzez przecięcie segmentów rurek zakończonych atomami wodoru na dwa identyczne segmenty (równanie 43). Takie podejście umożliwia określenie energii tworzenia zwisających wiązań poprzez podzielenie energii reakcji przez ilość zwisających wiązań w strefie wzajemnego oddziaływania.



W przeciwieństwie do „całych” SWNT energie dwóch otwartokońcowych SWNT mają znacznie szerszy zakres równy 13,7 eV, 16,5 eV i 17,8 eV dla serii (n+m=9), (n+m=10) oraz (n+m=11) (Rys. 58). Innymi słowy otwarty koniec, który reprezentuje obszar oddziaływania z cząsteczką katalizującego metalu w regionie wzrostu SWNT, jest dużo bardziej wrażliwy dla różnych nanorurek chiralnych. Również w przeciwieństwie do „całych” SWNT porządek „połówek” jest taki sam dla wszystkich trzech serii gdzie nanorurki najbardziej podobne do krzeselkowych ((5,4), (5,5) oraz (6,5)) są najbardziej stabilne a nanorurka zigzag (najmniej krzeselkowa) ((9,0), (10,0) i (11,0)) są najmniej stabilne. Można zauważyć przyrostowy wzrost energii od 2,9 – 4,5 eV (1,4 – 2,2 eV dla „połowy” SWNT) przy zmniejszaniu drugiego indeksu nanorurki. Taki efekt można by uzyskać poprzez kinetycznie kontrolowany wzrost SWNT w celu uzyskania produktu o określonym indeksie.

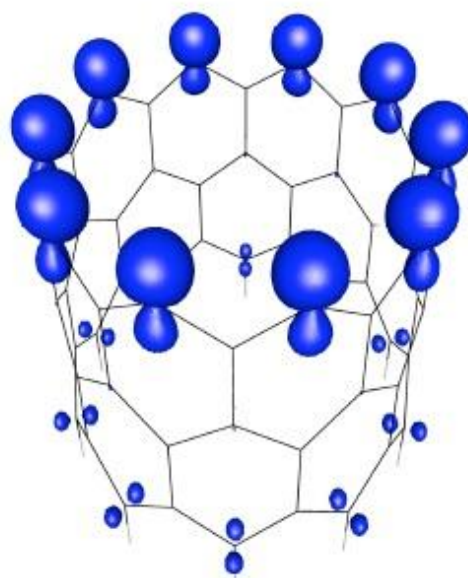
Otwartokońcowy trend stabilności związany z chiralnością można wytłumaczyć badając w jaki sposób są stabilizowane zwisające wiązania na obciętych końcach. Jeszcze ważniejsze jest kiedy te końce, będąc na sąsiadujących atomach węgla, mogą tworzyć częściowo potrójne wiązania ze sobą, a tak jest w przypadku wszystkich zwisających wiązań w nanorurce krzeselkowej (Rys. 59). Z obliczeń wynika, że optymalna liczba niesparowanych elektronów na otwartych końcach SWNT jest równa $u=n-m$, gdzie n i m są liczbami całkowitymi indeksu (n,m) SWNT. W tym przypadku porządek magnetyczny jest zawsze ferromagnetyczny. Liczba niesparowanych elektronów jest pośrednią miarą jak wiele zwisających wiązań łączy się w potrójne wiązania przy pewnym indeksie nanorurki po symetrycznym pocięciu. Dla serii $(n+m=10)$ istnieje możliwość uzyskania maksymalnie dziesięciu niesparowanych elektronów (w przypadku nanorurki $(10,0)$) a dla, na przykład $(7,3)$ cztery zwisające wiązania parują się pozostawiając trzy niesparowane elektrony.

Stabilizacja potrójnym wiązaniem zakończenia rurki typu krzeselkowego



Gęstość spinowa na zakończeniu nanorurki typu ziggzag

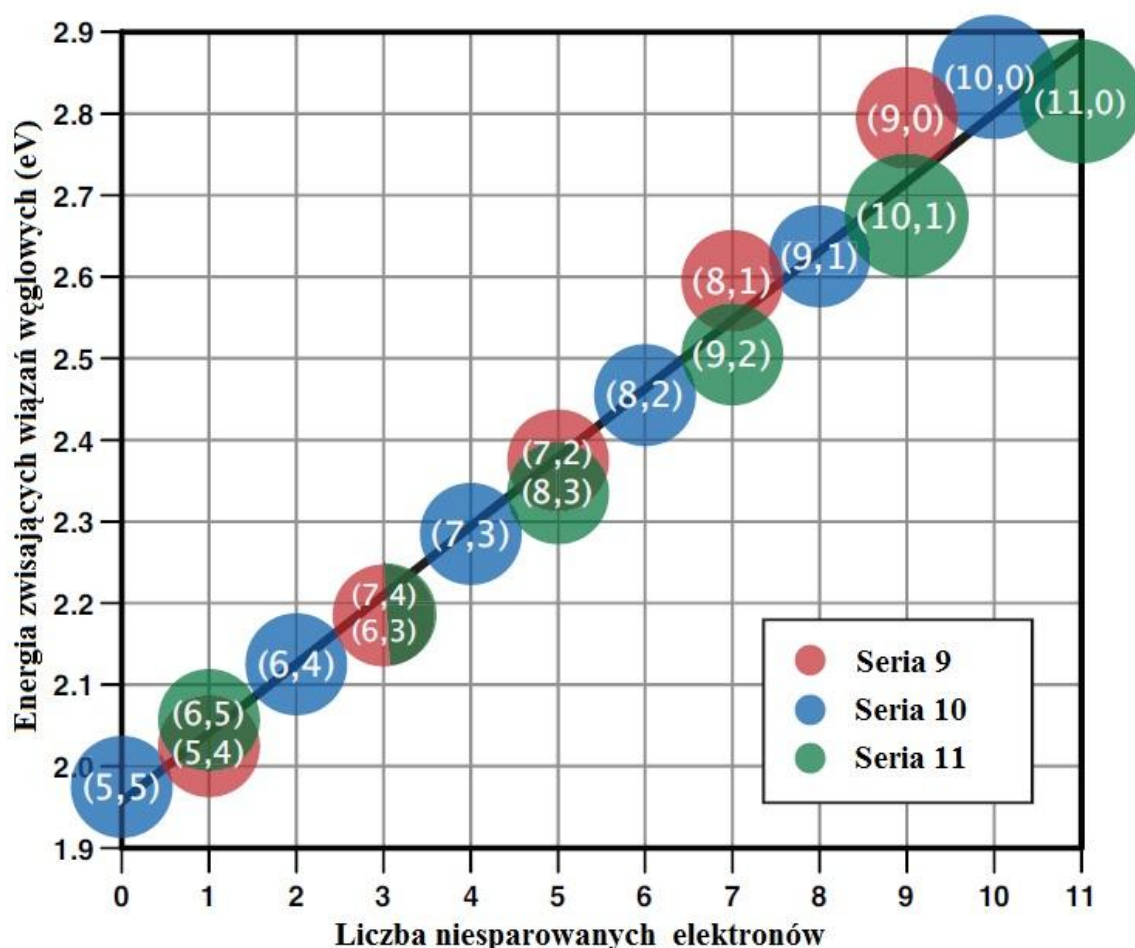
(brak możliwości stabilizacji potrójnym wiązaniem)



Rys. 59. Fragment przedstawiający stabilizację nanorurki typu krzeselkowego o otwartym końcu (na lewo) powstająca w wyniku tworzenia potrójnych wiązań, których brak w nanorurce typu ziggzag (po prawej).

Obecność potrójnego wiązania potwierdzona jest także poprzez długość wiązania C-C, które mieści się w zakresie 1,243 Å – 1,250 Å we fragmentach krzesłkowych pociętych SWNT w porównaniu do normalnych częściowych podwójnych wiązań we fragmentach zigzag. Analiza Mullikena pokazuje, że mały ujemny ładunek jest obecny zarówno na końcu zigzag jak i krzesłkowym stąd ładunek cząstkowy jest taki sam bez względu na to czy elektrony tworzą potrójne wiązanie czy są w postaci zwisających wiązań.

Na Rys. 60 przedstawiono zmianę energii zwisających wiązań od 1,98 eV do 2,85 eV w zależności od liczby niesparowanych elektronów. Jak widać trend jest prawie liniowy. Wynika to z różnicy stabilizacji brzegów SWNT opisywanej powyżej i przez to nie jest to związane bezpośrednio z siłą wiązania C-C w równowadze (131,132).



Rys. 60. Energie zwisających wiązań węglowych obliczone z równania (43) podzielone przez liczbę atomów węgla. W zestawieniu z liczbą niesparowanych elektronów dla każdej „połówki” SWNT o otwartym końcu. Istnieje liniowa relacja między energią zwisających wiązań, a liczbą niesparowanych elektronów.

Wiązania C-C w krzeselkowych SWNT nie są słabsze (czyli dłuższe) od tych w strukturze zigzag, ale kiedy SWNT jest przecięte, dodatkowa cząstkowa stabilizacja zmniejsza energię tworzenia zwisających końców w porównaniu z SWNT typu zigzag. Tego efektu stabilizacyjnego nie ma kiedy usunie się tylko jeden atom wodoru z zakończonych wodorem końców nanorurek (5,5) oraz (10,0) co daje niemalże równą energię odcięcia wodoru.

Cząstkowa stabilizacja otwartego końca SWNT jest odpowiedzialna także za różnicę w sile wiązania węgiel-metal obliczanej z energii dysocjacji struktur krzeselkowych i zigzag związanych z klasterami metali (98,99) i powierzchniami (111). Różnica w sile wiązania wynosi około 1 eV na wiązanie ale nie powoduje ona, że SWNT typu zigzag wiążą się silniej z metalami. Sposób liczenia energii wiązania węgiel-metal w ten sposób odzwierciedla zdolność tworzenia otwartego końca SWNT w taki sposób aby stabilizować zwisające wiązania.

Autor sugeruje, że możliwą drogą aby wykorzystać tę różnicę w energii dysocjacji między strukturami krzeselkowymi a zigzag byłoby wprowadzenie takiego protokołu badań, który potęgowałby selektywną dysocjację rurek, które są bardziej podobne do krzeselkowych niż zigzag jako, że mają niższą barierę dysocjacji tak jak to mówi postulat Hammonda: „Stan przejściowy dysocjacji rurki typu zigzag z katalitycznej cząsteczki metalu powinien być dużo wyższy niż odpowiadający mu stan przejściowy nanorurki typu krzeselkowego ponieważ energie dwóch produktów różnią się znacząco poprzez dodatkową, cząstkową energię stabilizacji spowodowaną tworzeniem się potrójnego wiązania C-C na otwartym końcu SWNT”. Jednym ze scenariuszy jest dodanie jednego lub kilku kroków wyżarzania po początkowym wzroście SWNT w celu zdysocjowania produktów krzeselko podobnych, po którym następuje kontynuacja wzrostu tylko rurek przypominających typ zigzag. Jeśli dałoby się odzyskać fragment krzeselkowy można by spowodować osobno ich wzrost. Pomimo tego pokazano, że istnieje znaczna różnica w stabilności otwarto końcowych SWNT różnej chiralności, która nie jest obecna w nanorurkach zakończonych wodorem, a to mogłoby być wykorzystane w celu uzyskania kontrolowanego chiralnego wzrostu nanorurek.

8.2 Wnioski

Obliczono względną stabilność wszystkich możliwych chiralnych nanorurek zakończonych atomami wodoru posiadających 18, 20, oraz 22 atomy węgla w każdej warstwie. W każdej serii energia całkowita o różnej chiralności zmienia się o odpowiednio 1,4 eV, 0,9 eV oraz 0,7 eV co przeszkadza w chiralnie kontrolowanym wzroście. Sytuacja wygląda dużo bardziej obiecująco dla segmentów SWNT z otwartymi końcami gdzie różnica między dwoma chiralnie różniącymi się SWNT może wynosić 0,87 eV na każde zwisające wiązanie przypadające na każdy atom węgla obecny na otwartym końcu. Ponadto dla segmentów SWNT zakończonych atomami wodoru zarówno struktury zigzag jak i krzeselkowa mogą być najstabilniejsze dla danej średnicy. To oznacza, że termodynamicznie kontrolowany wzrost w ograniczonym zakresie będzie w rezultacie dawać metaliczne i półprzewodzące nanorurki. Z drugiej strony wyniki pokazują, że w przypadku SWNT o otwartych końcach struktury łódkowe są zawsze najstabilniejsze w wyniku stabilizacji zwisających wiązań sąsiednich atomów węgla poprzez tworzenie wiązań potrójnych. Stabilność SWNT o otwartych końcach zależy od liczby potrójnych wiązań jakie może tworzyć, a związane to jest bezpośrednio z chiralnością rurki. Bezpośrednią konsekwencją jest również kontrola niesparowanych elektronów na otwartych końcach. Ten wyraźny trend stabilno-chiralny otwartych końców może zostać użyty w procesie który krytycznie zależy od dysocjacji SWNT z ich katalitycznych cząstek prowadząc do kinetycznie kontrolowanego wzrostu produktu tylko typu zigzag.

8.3 Detale obliczeniowe

Ponieważ procedury obliczeniowe wykorzystane w tym rozdziale różnią się od tych opisanych w Rozdziale 3, bieżący rozdział jest uzupełniony opisem metod obliczeniowych. W pracy przeprowadzono całkowitą optymalizację geometrii używając metody DFT z uogólnionym przybliżeniem gradientowym (GGA) dla funkcjonału wymiany i korelacji z formułą PBE (133) używając przybliżenia RI (ang. resolution of identity). Do obliczeń użyto bazy funkcyjnej def2-TZVP (134,135) zaimplementowanej w programie TURBOMOLE (136-139). Ładunki Mullikena zostały obliczone przy użyciu mniejszej bazy funkcyjnej def2-DZVP

używając geometrii obliczonej przy pomocy PBE/def2-TZVP aby uniknąć sztucznego efektu metody kiedy ładunki Mullikena obliczane są przy pomocy poszerzonej bazy.

Wszystkie obliczenia przeprowadzono na nieograniczonych oraz spinowo spolaryzowanych funkcjach falowych. Ferromagnetyczne stany podstawowe zostały ustawione jak zawsze (np. poprzez multiplety spinowe z większą ilością elektronów na powłokach alfa niż beta). Liczba niesparowanych elektronów nie była relaksowana samouzgodnieniowo. Zamiast tego przeszukano możliwe multiplety dla każdej cząsteczki w celu ustalenia optymalnej liczby niesparowanych elektronów.

Antyferromagnetyczne stany singletowe dla SWNT zakończonych atomami wodoru zostały skonstruowane przy użyciu orbitali alfa z wyniku ferromagnetycznego, które wykorzystano jako startowe orbitale zatrzymując te samą liczbę niesparowanych elektronów ale ułożonych antyferromagnetycznie. Liczba par spinowych w stanach antyferromagnetycznych została obliczona metodą samouzgodnieniową poprzez obliczenia typu single-point za pomocą programu VASP (Vienna ab initio simulation package) (140-143) używając metody projector augmented-wave (144,145), która pozwala na inicjalizację jednego końca rurki przy pomocy spinów zwróconych ku górze, a drugą przy pomocy spinów zwróconych w dół. Ograniczenie energii bazy funkcyjnej było na poziomie 500 eV a rozmycie funkcji Gaussa na poziomie 0,05 eV użyte w celu częściowego obsadzenia elektronowego. W rezultacie obsadzenie było zawsze całkowite albo bliskie całkowitemu (>0,99).

Wyniki dla rurek antyferromagnetycznych są zgodne dla TURBOMOLE oraz VASP, a różnica energii pomiędzy najbardziej stabilnym rozwiązaniem ferromagnetycznym, a antyferromagnetycznym minimum zgadza się dobrze we wszystkich przypadkach za wyjątkiem jednego. Nanorurka (6,4) jest najbardziej stabilna w stanie niemagnetycznym obliczonym przy pomocy TURBOMOLE podczas gdy obliczona przy pomocy programu VASP jest antyferromagnetyczna. Energia całkowita przyrównana do najstabilniejszego ferromagnetycznego rozwiązania wynosi odpowiednio -21 oraz -32 meV. W dwóch podejściach obliczeniowych różnią się tylko o 10 meV co jest w tych obliczeniach całkowicie bez znaczenia.

Rozdział 9

Podsumowanie i wnioski

Z powodu nielicznych prac eksperymentalnych, badania aktywnych konformerów toksycznych związków fosforoorganicznych nadal nie przyniosły odpowiedzi na kluczowe pytania dotyczące natury działań tych związków. Przeprowadzone badania pokazały, że badane cząsteczki posiadają dużo niskoenergetycznych konformerów połączonych przejściowymi stanami rotacyjnymi. Badane konformery występują zarówno w fazie wodnej jak i gazowej. Oddziaływania w roztworze wodnym powodują zwiększenie różnic energetycznych między konformerami ale nie mają wpływu na strukturę ogólnego profilu energetycznego. Energia stanów przejściowych łączących poszczególne konformery jest na tyle niska, że nie stanowi przeszkody dla przejść między konformerami co powoduje, że optymalna konformacja związku może być łatwo osiągnięta. Budowa konformerów jest zbliżona do budowy konformerów acetylocholino co powoduje ich specyficzne działanie inhibicyjne.

Badania adsorpcji związków fosforoorganicznych na powierzchniach tlenków metali alkalicznych (MgO, CaO) dały odpowiedź na pytania dotyczące natury oddziaływań pomiędzy daną powierzchnią a cząsteczką. Cząsteczki związków fosforoorganicznych przyłączają się do powierzchni tlenku poprzez atom tlenu grupy fosforylowej oraz atom metalu (Ca, Mg). W wyniku tego następuje wzmocnienie drgań grupy fosforylowej co można zauważyć analizując widmo Ramana oraz widmo w podczerwieni. Własność tą można wykorzystać w celu detekcji związków tego typu. Struktura powierzchni tlenku odkształca się minimalnie w porównaniu z izolowaną strukturą kryształu. Związki fosforoorganiczne adsorbowane są słabiej na powierzchni tlenku wapnia niż na powierzchni tlenku magnezu.

Adsorpcja cząsteczek toksycznych związków fosforoorganicznych na powierzchniach nanorurek pokazuje, że oddziaływania pomiędzy tymi cząsteczkami, a nanorurkami są bardzo słabe. Na powierzchni nanorurki wzbogaconej borem cząsteczki te adsorbowane są nieco silniej niż na powierzchni nanorurki bez atomu boru. Niestety oddziaływanie to jest zbyt słabe aby można było zauważyć wzmocnienie pasma pochodzącego od drgań rozciągających grupy fosforylowej. Pojawiają się za to inne pasma, które możnaby uznać za

„charakterystyczne”. Jednakże badania pokazują, że nanorurki nie są zbyt dobrym wskaźnikiem detekcyjnym związków fosforoorganicznych.

Modyfikacja czystych nanorurek przez domieszkowanie prowadzi do destabilizacji układu. Podstawienie nanorurek atomem boru zakłóca sprzężenie π układu a nowa organizacja orbitali molekularnych zależy krytycznie od tego w jakim miejscu atom węgla został zamieniony. Rozkład ładunku atomowego zawsze posiada charakter lokalny z dodatnio naładowanym atomem boru otoczonym przez negatywnie naładowane atomy węgla. Taki charakter rozkładu gęstości elektronowej wpływa na reaktywność modyfikowanych powierzchni CNT.

Różne typy nanorurek węglowych posiadają dolną i górną granicę okna energetycznego w każdej z trzech obliczonych serii. Dla serii ($n+m=9$) najbardziej stabilne są zigzag (9,0) i prawie krzeselkowa rurka (5,4), podczas gdy nanorurka (7,2) jest najmniej stabilna. Dla serii ($n+m=10$) nanorurka zigzag (10,0) jest najbardziej stabilna a krzeselkowa (5,5) najmniej. Taki porządek jest całkowicie odwrócony dla serii ($n+m=11$) gdzie prawie krzeselkowa (6,5) nanorurka jest najbardziej stabilna a prawie zigzag (9,2) i (8,3) są najmniej stabilne. Struktury łańcukowe SWNT o otwartych końcach są zawsze najstabilniejsze w wyniku stabilizacji zwisających wiązań sąsiednich atomów węgla poprzez tworzenie wiązań potrójnych. Stabilność SWNT o otwartych końcach zależy od liczby potrójnych wiązań jakie może tworzyć, a związane to jest bezpośrednio z chiralnością rurki.

Rozdział 10

Streszczenie

W niniejszej pracy przedstawiono wyniki badań teoretycznych struktur fosforoorganicznych związków toksycznych zawierających wiązanie fosforylowe. Badania obejmowały przebadanie związków pod względem podobieństwa do acetylocholinylu oraz zbadanie procesu adsorpcji związków na powierzchniach tlenków metali oraz struktur węglowych.

Badania adsorpcji objęły wykorzystanie widm w podczerwieni oraz Ramana zaadsorbowanych cząsteczek w celu ich detekcji. Przeprowadzono także wnikliwą analizę natury oddziaływań w kompleksach adsorbent-adsorbat.

Wpływ modyfikacji powierzchni struktur węglowych na powinowactwo adsorpcyjne został zbadany na przykładzie podstawienia atomów węgla w nanorurkach atomami boru.

Badania nanorurek węglowych dotyczyły sposobu otrzymywania konkretnych nanorurek oraz ich właściwości w zależności od budowy. W tym celu przeprowadzona została analiza konformacyjna wybranych nanorurek.

Rozdział 11

Spis literatury

1. **A.D. Toy, D.W. Walsh,**. *Phosphorus Chemistry in Everyday Living, sec. edn.* Washington, DC : ACS, 1987.

2. **Y.-C. Yang, J.A. Baker, J.R. Ward.** *Chem. Rev.* 1992, 92, str. 1729.

3. **Y.-C. Yang.** *Acc. Chem. Res.* 1999, 32, str. 109.

4. **K.A. van Houten, D.C. Heath, R.S. Pilato,**. *J. Am. Chem. Soc.* 1998, 120, str. 12359.

5. **S.M. Kanan, C.P. Tripp,**. *Langmuir.* 2001, 17, str. 2213.

6. **S.W. Zhang, T.M. Swager.** *J. Am. Chem. Soc.* 2003, 125, str. 3420.

7. **L. Viveros, S. Paliwal, D. McCrae, J. Wild, A. Simonian,**. *Sens. Actuat. B.* 2006, 115, str. 150.

8. **J.D.S. Newman, J.M. Roberts, G.J. Blanchard.** *Anal. Chem.* 2007, 79, str. 3448.

9. **F. Yan, T. Vo-Dinh,**. *Sens. Actuat. B.* 2007, 121, str. 61.

10. **G.W. Wagner, P.W. Bartram ,O.B. Koper, K.J. Klabunde,**. *J. phys. Chem. B.* 1999, 103, str. 3225.

11. **G.W. Wagner, O.B. Koper, E. Lucas, S. Decker, K.J. Klabunde,**. *J. Phys. Chem. B.* 2000, 104, str. 5118.

12. **G.W. Wagner, L.R. Procell, R.J. O'Connor, S. Munavali, C.L. Carnes, P.N. Kapoor, K.J. Klabunde,**. *J. Am. Chem. Soc.* 2001, 123, str. 1636.

13. **A. Kiselev, A. Mattson, M. Andersson, A.E.C. Palmqvist, L. Osterlund,**. *J. Photobiol. A: Chem.* 2006, 184, str. 125.

14. **D. Majumdar, S. Roszak, J. Leszczynski,**. *J. Phys. Chem. B.* 2006, 110, str. 13597.

15. **D. Majumdar, S. Roszak, J. leszczynski,**. *Mol. Phys.* 2007, 105, str. 2551.

16. **R.D. Suenram, R.S. DaBell, D.F. Plusquellic, M.W. Ellzy, J.M. Lochner, J.O. Jensen, A.C. Samuels,**. *J. Mol. Spect.* 2005, 231, str. 28.

17. **A. R. Hight Walker, R. D. Suenram, A. Samuels, J. Jensen, M.W. Ellzy, J.M. Lochner, et. al,**. *J. Mol. Spect.* 2001, 207, str. 77.

18. **F. Worek, P. Eyer, L. Szinicz, H. Thiermann,**. *Toxicolog.* 2007, 233, str. 155.

19. **A.D. Becke**. *J. Chem. Phys.* 1993, 98, str. 5648.
20. **C. Lee, W. Wang, R.G. Parr**. *Phys. Rev.* 1988, B 37, str. 785.
21. **S.H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair**. *Can. J. Phys.* 1980, 58, str. 1200.
22. **W. Kołos, J. Sadlej**,. *A i cząsteczka*. Warszawa : WNT, 1998.
23. **B. Jeziorski, W. Kołos**,. *Molecular Interactions*. 1982, 3.
24. **H. B. Jansen, P. Ross**,. *Chem. Phys. Lett.* 1969, 3, 140.
25. **B. Liu, A. D. McLean**,. *J. Chem. Phys.* 1973, 59, str. 4557.
26. **S.F. Boys, F. Bernardi**,. *Mol. Phys.* 1970, 19, str. 5.
27. **K. Szalewicz, B. Jeziorski**,. *Molecular Interactions, from van der Waals to Strongly Bound Complexes*. [red.] S. Scheiner. Chichester : Wiley, 1997.
28. **B. Jeziorski, K. Szalewicz**,. *Intermolecular Interactions by Perturbation Theory in: Encyclopedia of Computational Chemistry*. [red.] N.L. Allinger. brak miejsca : von Regue Schleyer.
29. **A. J. Sadlej**. *Mol. Phys.* 1980, 39, str. 1249.
30. **A. Klamt, G. Schüürmann**,. *J. Chem. Soc.* 1993, 2, str. 799.
31. **E. Clementi, et. all.** *Independent Electron Model: Hartree-Fock for Many-Electron As"*. Leiden : Escom, 1990.
32. **M.J. Frish et al.** GAUSSIAN 03, Revision C.02. *Gaussian Inc.*,. 2004.
33. **R. W. Góra, W. Bartkowiak, S. Roszak, J. Leszczynski**,. *J. Chem. Phys.* 2002, 117, str. 1031.
34. **R. W. Góra, W. A. Sokalski, J. Leszczynski, V. Pett**,. *J. Phys. Chem. B.* 2005, 109, str. 2027.
35. **GAUSSVIEW**. Commercial Molecural Graphics Software,. 2004.
36. <http://www.origin.pl/>.
37. http://www.msg.ameslab.gov/GAMESS/GAMESS_Manual/refs.pdf.
38. **J. K. Hwang, G. Kling, S. Creighton, A. Warshel**,. *J. Am. Chem. Soc.* 1998, 110, str. 5267.
39. **J. Florian, A. Warshel**,. *J. Phys. Chem. B.* 1998, 102, str. 719.
40. <http://pl.wikipedia.org/wiki/Acetylocholina>.

41. *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*. brak miejsca : Elsevier, 2000.
42. **R. L. McCreery**. *Raman Spectroscopy for Chemical Analysis*. brak miejsca : Wiley - Interscience, 2000.
43. **K. Kneipp, H. Kneipp, I. Itzkan, R. Dasari, M. Feld,**. *Chem. Rev.* 1999, 99, str. 2957.
44. **P.J. Hay, W.R. Wadt**. *J. Chem. Phys.* 1985, 82, str. 270.
45. **H. Dunning Jr., P.J. Hay, H.F. SchaeferIII**. *Methods of Electronic Structure, Theory*. New York : Plenum Press, 1977. vol. 2.
46. **Huckel W**. *Structural Chemistry of Inorganic compounds*. Amsterdam : Elsevier, 1951.
47. **G.W. Wagner, L.R. Procell, R.J. O'Connor, S. Munavalli, C.L.** *J. Am. Chem. Soc.* 2001, 123, str. 1636.
48. **S. Iijima**. *Nature*. 1991, 354, str. 56.
49. **D. Lu, Y. Li, S. V. Rotkin, U. Ravaioli, K. Schulten,**. *Nano Lett.* 2004, 287, str. 2383.
50. **P. G. Collins, K. Bradley, M. Inshigami, A. Zettl,**. *Science*. 2000, 287, str. 1801.
51. **D. Goldberg, Y. Bando, W. han, K. Kurashima, T. Sato,**. *Chem. Phys. Lett.* 1999, 308, str. 337.
52. **D. L. Caroll, Ph. Redlich, X. Blase, J.-C Charlier, S. Curran, P. M. Ajayan, S. Roth, M. Ruhle,**. *Phys. Rev. Lett.* 1998, 81, str. 2332.
53. **J. Y. Li, J. Bernholc,**. *Phys. Rev. B.* 1993, 47, str. 1708.
54. **K. McGuire, N. Gothard, P. L. Gai, M. S. Dresselhaus, G. Sumanasekera, A. M. Rao,**. *Carbon*. 2005, 43, str. 219.
55. **X. Blase, J. C. Charlier, A. Vita, R. Car, Ph. Redlich, M. Terrones, W. K. Hsu, S. L. Carroll, P. M. Ajayan,**. *Phys. Rev. Lett.* 1999, 83, str. 5078.
56. **W. K. Hsu, S. Firth, Ph. Redlich, M. Terrones, H. Terrones, Y. Q. Zhu, N. Grobert, A. Schilder, R. J. H. Clark, H. W. Kroto, D. R. M. Walton,**. *J. Mater. Chem.* 2000, 10, str. 1425.
57. **W. K. Hsu, S. Y. Chu, E. Munoz-PPicone, J. L. Boldu, S. Firth, P. Franchi, B. P. Roberts, A. Schilder, H. Terrenes, N. Grobert, Y. Q. Zhu, M. Terrones, M. E. McHenry, H. W. Kroto, D. R.M. Walton,**. *Chem. Phys. Lett.* 2000, 323, str. 572.
58. **J. Zhao, R. H. Xi,**. *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2003, 3, str. 459.
59. **J. Katakoski, A. V. Krasheninnikov, Y. Ma, A. S. Foster, K. Nordlund, R. M. B. Nieminen,**. *Phys. Rev. B.* 2005, 71, str. 205408.

60. **O. Ponomarenko, M. W. radny, P. V. Smith,**. *Phys. Rev. B.* 2006, 74, str. 125421.
61. **Z. Peralta-Inga, P. Lane, J. S. Muray, S. Boyd, M. E. Grice, C. J. O'Connor, P. Politzer,**. *Nano. Lett.* 2003, 3, str. 21.
62. **S. S. Yu, W. T. Zheng, Q. B. Wen, B. Zheng, H. W. Tian, Q. Jiang,**. *IEEE Trans. Nanotechnol.* 2006, 5, str. 595.
63. **P. Redlich, P. M. Loeffter, A. J. Bill, F. Aldinger, M. Ruhle,**. *Chem. Phys. Lett.* 1996, 260, str. 465.
64. **A. Agrawal, H. Xinnon, D. R. Uhlmann, R. T. Pepper, C. R. Desper,**. *Adsorption.* 1986, 21, str. 3455.
65. **L. Firlej, S. Roszak, B. Kuchta, P. Pfeifer, C. Wexler,**. *J. Chem. Phys.* 2009, 131, str. 164702.
66. **L. Firlej, B. Kuchta, C. Wexler, P. Pfeifer,**. *Adsorption.* 2009, 15, str. 312.
67. **A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold,**. *Chem. Rev.* 1988, 88, str. 899.
68. **W. K. Hsu, T. Nakajima,**. *Carbon.* 2002, 40, str. 445.
69. **M. Endo, T. Hayashi, S.H. Hong, T. Enoki, M. S. Dresselhaus,**. *J. Appl. Phys.* 2001, 90, str. 5670.
70. **S. B. Fagan, R. Mota, A. J. R. Da Silva, A. Fazzio,**. *Nano Lett.* 2004, 4, str. 975.
71. **A. J. Lachawiec, G. Qi, R. T. yang,**. *Langmuir.* 2005, 21, str. 11418.
72. **P. Politzer, J. S. Murray, P. Lane, M. C. Concha, P. Jin, Z. Peralta-Inga.** *J. Mol. Model.* 2005, 11, str. 258.
73. **S. Iijima, T. Ichihashi.** *Nature.* 1993, 363, str. 603.
74. **M. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P. Avouris.** *Carbon Nanotubes: Synthesis, Structure, properties and Applications.* Berlin : Springer-Verlag, 2001.
75. **C. N. R. Rao, B. C. Satishkumar, A. Govindaraj, M. Nath.** *Chemical Physical Chemistry.* 2001, 2, str. 78.
76. **R. H. Baughman, A. A. Zakhidov, W. A. de Heer.** *Science.* 787, 297, str. 787.
77. **T. W. Ebbesen, H. J. Lezec, H. Hiura, J. W. Bennett, H. F. Ghaemi, T. Thio.** *Nature.* 1996, 382, str. 54.
78. **S. Wong, J. Harper, P. Lansbury, C. Lieber.** *J. Am. Chem. Soc.* 1998, 120, str. 603.

79. I. Heller, J. Kong H. Heering, K. Williams, S. Lemay, C. Dekker. *Nano Lett.* 2005, 5, str. 137.
80. O. Breuer, U. Sundararaj. *Polym. Compos.* 2004, 25, str. 630.
81. P. K. Schelling, L. Shi, K. E. Goodson. *Matter Today.* 2005, 8, str. 30.
82. I. Ivanow, A. Puzos, G. Eres, H. Wang, Z. Pan, H. Cui, R. Jin, J. Howe, D. B. Geohegan. *Appl. Phys. Lett.* 2006, 89, str. 223110.
83. W. Kim, R. Wang, A. Majumdar. *Nano Today.* 2007, 2, str. 40.
84. M. Wang, L. M. Peng, J. Wang, Q. Chen. *J. Phys. Chem. B.* 2005, 109, str. 110.
85. A. G. Rinzler, J. H. Hafner, P. Nikolaev, P. Nordlander, D. T. Colvert, R. E. Smalley, L. Lou, S. G. Kim, D. anek. *Science.* 1995, 269, str. 1550.
86. W. A. de Heer, A. Chatelain, D. A. Ugarte. *Science.* 1995, 270, str. 1179.
87. W. B. Choi, D. S. Chung, J. H. Kang, H. Y. Him, Y. W. Jin, I. T. Han, Y. H. Lee, J. E. Jung, N. S. Lee, G. S Park, J. M. Kim. *Appl. Phys. Lett.* 1999, 75, str. 3129.
88. Y. Huang, X. Duan, C. M. Lieber. *Small.* 2005, 1, str. 142.
89. W. B. Choi, S. Chae, E. bae, J. W. Lee, B. -H. Cheong, J. -R. Kim, J. -J. Kim,. *Appl. Phys. Lett.* 2003, 82, str. 275.
90. U. Ganguly, C. lee, T. -H. Hou, E. C. Kan,. *IEEE Trans. Nanotechnol.* 2007, 2, str. 605.
91. P. Avouris, Z. Chen, V. Perebeinos,. *Nat. Nanotechnol.* 2007, 2, str. 605.
92. G. Close, S. Yasuda, B. Paul, S. Fujita, H. -S. Wong,. *Nano. Lett.* 2008, 8, str. 706.
93. J. chste, L. Lechner, P. Morfin, G. Feve, T. Kontos, J.-M. Berrior, D. Glatti, H. Happy, P. Hakonen, B. Placais. *nano. Lett.* 8, str. 525.
94. R. S. Wagner, W. C. Ellis. *Appl. Phys. Lett.* 1964, 4, str. 89.
95. R. T. K Baker, M. A. Barber, P. S. Harris, F. S. Feates, R. J. Waite. *J. Catal.* 1972, 26, str. 51.
96. Y.Saito. *Carbon.* 1995, 33, str. 979.
97. J. A. Rodriguez-Manzo, M. terrones, H. Terrones, H. W. Kroto, L. Sun, F. Banhart,. *Nat. nanotechnol.* 2007, 2, str. 307.
98. F. Ding, P. Larsson, J. Larsson, R. Ahuja, H. Duan, A. Rosen, K. Bolton,. *Nano. Lett.* 2008, 8.

99. **P. Larsson, J. A. Larsson, R. Ahuja, F. Ding, B. I. Yakobson, H. Duan, A. Rosen, K. Bolton,** *Phys. Rev. B.* 2007, 75, str. 115419.
100. **Y. J. Jung, B. Q. Wei, R. Vajtai, P. M. Ajayan, Y. Homma, K. Prabhakaran, T. Ogino,** *Nano Letters.* 2003, 3, str. 561.
101. **C. S. Du.** *J. Phys. Chem. B.* 2003, 107, str. 13251.
102. **D. Ciuparu, Y. Chen, S. Lim, G. L. Haller, L. Pfefferle,** *J. Phys. Chem. B.* 2004, 108, str. 503.
103. **N. S. Kim, Y. T. Lee, J. Park, J. B. Han, Y. S. Choi, J. choo, G. H. Lee,** *J. Phys. Chem B.* 2003, 107, str. 9249.
104. **Y. L. Li, I. A. Kinloch, M. S. P. Shaffer, C. Singh, J. Geng, B. F. G. Johnson, A. H. Windle,** *Chem. Mater.* 2004, 16, str. 5637.
105. **Y. Li, J. Liu, U. Q. Wang, Z. L. Wang,** *Chem. Mater.* 2001. 13, str. 1008.
106. **B. Wang, L. Wei, L. yao, L. -J. Li, Y. H. Yang, Y. Chen,** *J. Phys. Chem. C.* 2007, 111, str. 14612.
107. **Q. W. Li, H. Yan, Y. Cheng, J. Zhang, Z. F. A. Liu,** *J. Mater. Chem.* 2002, 40, str. 2737.
108. **M. L. Mabudafhasi, R. Bodkin, C. P. Nicolaides, X. Y. Liu, M. J. Witcomb, N. J. Coville.** *Carbon.* 2002, 40, str. 2737.
109. **M. Ritschel, A. Leonhardt, D. Elefant, S. Oswald, B. Büchner.** *J. Phys. Chem. C.* 2007, 111, str. 8414.
110. **Z. Li, J. A. Larsson, P. Larsson, R. Ahuja, J. M. Tobin, J. O'Byrne, M. A. Morris, G. Attard, J. D. Holmes,** *J. Phys. Chem. C.* 2008, 112, str. 12201.
111. **O. V. Yazyev, A. Pasquarello,** *Phys. Rev. Lett.* 2008, 100, str. 156102.
112. **X. Fan, R. Buczko, A. A. Puretzky, D. B. Geohegan, J. Y. Howe, S. T. Pantelides, S. J. Pennycook.** *Phys. Rev. Lett.* 2003, 90, str. 145501.
113. **Y. H. Lee, S. G. Kim, D. anek,** *Phys. Rev. Lett.* 1997, 78, str. 2393.
114. **J. -C. Charlier, A. DeVita, X. Blase, R. Car,** *Science.* 1997, 275, str. 646.
115. **J. Gavillet, A. Loiseau, C. Journet, F. Willaime, F. Ducatselle, J. -C. Charlier,** *Phys. Rev. Lett.* 2001, 87, str. 275504.
116. **J. -Y. Raty, F. Gygi, G. Galli.** *Phys. Rev. Lett.* 2005, 95, str. 096103.
117. **S. Reich, L. Li, J. Robertson,** *Chem. Phys. Lett.* 2006, 421, str. 469.

118. S. Reich, L. Li, J. Robertson, *Phys. Rev. B.* 2005, 72, str. 165423.
119. S. Helveg, C. Lopez-Cartes, J. Sehested, P. L. Hansen, B. S. Clausen, J. R. Rostrup-Nielsen, F. Abild-Pedersen, J. K. Nørskov, *Nature.* 2004, 427, str. 426.
120. Y. -H. Shin, S. Hong, *Appl. Phys. Lett.* 2008, 92, str. 043103.
121. Y. H. Wang, M. J. Kim, H. W. Shan, C. Kittrell, H. Fan, L. M. Ericson, W. -F. Hwang, S. Arepalli, R. H. Hauge, R. E. Smalley, *Nano Lett.* 2005, 5, str. 997.
122. R. E. Smalley, Y. B. Li, V. C. Moore, B. K. Price, R. Colorado Jr., H. K. Schmidt, R. H. Hauge, A. R. Barron, J. M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.* 2006, 128, str. 15824.
123. T. Iwasaki, J. Robertson, H. Kawarada, *Nano Lett.* 2008, 8, str. 886.
124. Y. Ohta, Y. Okamoto, S. Irle, K. Morokuma, *ACS Nano.* 2008, 2, str. 1437.
125. K. Bolton, F. Ding, A. Rosén, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2006, 6, str. 1211.
126. F. Ding, K. Bolton, A. Rosén, *J. Phys. Chem. B.* 2004, 108, str. 17369.
127. F. Ding, K. Bolton, A. Rosén, *Comput. Mater. Sci.* 2006, 35, str. 243.
128. H. Duan, F. Ding, A. Rosén, A. Harutyunyan, T. Tokune, S. Curtarolo, K. Bolton, *Eur. Phys. J. D.* 2007, 43, str. 185.
129. S. Maruyama, Y. Shibuta, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 2002, 387, str. 311.
130. O. Hod, G. E. Scuseria, *ACS Nano.* 2008, 2, str. 2243.
131. J. A. Larsson, D. Cremer, *J. Mol. Struct.* 1999, y 485-486, str. 385.
132. D. Cremer, A. Wu, A. Larsson, E. Kraka, *J. Mol. Model.* 2000, 6, str. 396.
133. J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 1996, 77, str. 3865.
134. A. Schäfer, C. Huber, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* 1994, 100, str. 5829.
135. F. Weigend, M. Häser, H. Patzelt, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* 1998, 294, str. 143.
136. O. Treutler, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* 1995, 102, str. 346.
137. M. von Arnim, R. Ahlrichs, *J. Comp. Chem.* 1998, 19, str. 1746.
138. K. Eichkorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* 1995, 240, str. 283.
139. R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chm. Phys. Lett.* 1989, 162, str. 165.

140. **G. Kresse, J. Hafner,**. *Phys. Rev.* 1993, 47, str. 558.
141. **G. Kresse, J. Hafner,**. *Phys. Rev. B.* 1994, 49, str. 14251.
142. **G. Kresse, J. Furthemüller.** *Comput. Mat. Sci.* 1996, 6, str. 15.
143. **G. Kresse, J. Furthmüller,**. *Phys. Rev. B.* 1996, 54, str. 11169.
144. **P. E. Blöchl.** *Phys. Rev. B.* 1994, 50, str. 17953.
145. **G. Kresse, D. Joubert.** *Phys. Rev. B.* 1999, 59, str. 1758.

Rozdział 12

Wykaz publikacji i prezentacji konferencyjnych

12.1 Wykaz publikacji

1. J. Saloni, W. Kołodziejczyk, S. Roszak, D. Majumdar, G. Hill Jr, J. Leszczyński, *Local and Global Electronic Effects in Single and Double Boron-Doped Carbon Nanotubes*, Journal of Physical Chemistry C **114**, 1528-1533 (2010)
2. J. D. Baran, W. Kołodziejczyk, P. Larsson, R. Ahuja, J. A. Larsson *On the Stability of Single-Walled Carbon Nanotubes and Their Growing Ends*, in preparation
3. W. Kołodziejczyk, D. Majumdar, S. Roszak, J. Leszczyński, *Probing the role of P=O stretching mode enhancement in nerve-agent sensors: Simulation of the adsorption of diisopropylfluorophosphate on the model MgO and CaO surfaces*, Chemical Physics Letters **450** (1-3), 138–143 (2007)

12.2 Wystąpienia konferencyjne

- W. Kołodziejczyk, Sz. Roszak, Konferencja Naukowa Studentów, "Gazy działające na układ nerwowy: struktura i właściwości", Wrocław 2005
- W. Kołodziejczyk, Sz. Roszak, Szkoła Fizykochemii organicznej, "Gazy działające na układ nerwowy: struktura i właściwości", Czocha 2005
- W. Kołodziejczyk, Sz. Roszak, Konferencja Naukowa Studentów, "Nerve gases: Structure and properties", Wrocław 2006
- W. Kołodziejczyk, P. C. Thompson, CCMSI Summer Institute 2006, Hot Springs, AR, USA, July 24 2006, "Ab Initio Interaction Energies of hydrogen-bonded Guanine and Aspartic Complexes"
- W. Kołodziejczyk, P.C. Thompson, G. Hill, S. Roszak, J. Leszczyński CCTCC 2006 , Jackson, USA, MS, „Theoretical Study of Interactions Between DNA Bases With Amino Acids By ab initio Calculations”

- W. Kołodziejczyk, D. Majumdar, S. Roszak, J. Leszczynski. CCTCC 2006, Jackson, MS, USA „Theoretical conformational on DFP to probe the role of its low- energy conformers on biological activity”
- W. Kołodziejczyk, D. Majumdar, S. Roszak, J. Leszczynski. SSCC 2007, Jackson, MS, USA „Theoretical conformational studies on the low-energy conformers of the nerve agents DFP and VX”
- W. Kołodziejczyk, D. Majumdar, S. Roszak, J. Leszczynski. Modelling Interactions in Biomolecules, Prague,
- W. Kołodziejczyk, D. Majumdar, S. Roszak, J. Leszczynski. CCTCC 2008, Jackson, MS, USA “Probing the role of P=O stretching mode enhancement in nerve-agent sensors: Simulation of the adsorption of diisopropylfluorophosphate on the model MgO and CaO surfaces”
- J. Saloni, W. Kołodziejczyk, S. Roszak, G.Hill Jr., J. Leszczynski. CCTCC 2008, Jackson, MS, USA „Hydrogen Storage in Boron-Carbon Structures”
- W. Kołodziejczyk, J. D. Baran, P. Larsson, R. Ahuja, J. A. Larsson, CCTCC 2008, Jackson, MS, USA “On the stability of Single-Walled Carbon Nanotubes and Their Growing Ends”