

UNIVERZITET U BEOGRADU
FAKULTET ZA FIZIČKU HEMIJU

Bojana R. Kuzmanović

**Strukturna i elektrohemijska svojstva
polianilina i njegovih kompozita sintetisanih u
prisustvu nestehiometrijskog cerijum(IV)-
oksida $\text{CeO}_{2-\delta}$ - eksperimentalni i teorijski
pristup**

doktorska disertacija

Beograd, 2020.

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF PHYSICAL CHEMISTRY

Bojana R. Kuzmanović

Structural and electrochemical properties of polyaniline and its composites synthesized in the presence of non-stoichiometric cerium(IV)-oxide $\text{CeO}_{2-\delta}$ - experimental and theoretical approach

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2020.

Mentori:

1. dr Biljana Šljukić Paunković, vanredni profesor

Univerzitet u Beogradu, Fakultet za fizičku hemiju

2. dr Nenad Ivanović, naučni savetnik

Univerzitet u Beogradu, Institut za nuklearne nauke „Vinča”

Članovi komisije:

1. dr Biljana Šljukić Paunković, vanredni profesor

Univerzitet u Beogradu, Fakultet za fizičku hemiju

2. dr Nenad Ivanović, naučni savetnik

Univerzitet u Beogradu, Institut za nuklearne nauke „Vinča”

3. dr Ivana Stojković Simatović, vanredni profesor

Univerzitet u Beogradu, Fakultet za fizičku hemiju

4. dr Milica Vujković, viši naučni saradnik

Univerzitet u Beogradu, Fakultet za fizičku hemiju

Datum odbrane: _____

Zahvalnica

Doktorska disertacija pod nazivom: „Strukturna i elektrohemijska svojstva polianilina i njegovih kompozita sintetisanih u prisustvu nestehiometrijskog cerijum(IV)-oksida $CeO_{2-\delta}$ - eksperimentalni i teorijski pristup”, urađena je u okviru projekta „Optoelektronski nanodimenzionalni sistemi - put ka primeni” (III45003), Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije. Deo rezultata vezan za proračune, urađen je u Institutu za nuklearne nauke „Vinča”, Univerziteta u Beogradu, dok je eksperimentalni deo i fizičkohemijska karakterizacija urađen na Fakultetu za fizičku hemiju, Univerziteta u Beogradu.

Želim da izrazim zahvalnost svima koji su doprineli realizaciji ove disertacije.

Zahvaljujem se dr Nenadu Ivanoviću, naučnom savetniku INN „Vinča” na razumevanju, pomoći pri tumačenju rezultata, savetima koji su doprineli konačnom izgledu ove doktorske disertacije i ukazanoj prilici za doktorske studije i mentorstvo.

Dr Biljani Šljukić Paunković, vanrednom profesoru na Fakultetu za fizičku hemiju, Univerziteta u Beogradu želim da se zahvalim na mentorstvu, ukazanom poverenju, dostupnosti i sugestijama tokom izrade doktorske disertacije.

Dr Ivani Stojković Simatović, vanrednom profesoru na Fakultetu za fizičku hemiju, Univerziteta u Beogradu želim da se zahvalim na dostupnosti, razumevanju i ukazanom poverenju.

Dr Milici Vujković, višem naučnom saradniku na Fakultetu za fizičku hemiju, Univerziteta u Beogradu želim da se zahvalim za ogroman doprinos u izradi ove doktorske disertacije, naročito u realizaciji elektrohemijskih merenja, podršku i dostupnost u svakom smislu.

Izuzetnu zahvalnost dugujem takođe i dr Nataši Tomić, naučnom saradniku Instituta za fiziku, Univerziteta u Beogradu na pomoći u realizaciji sinteze materijala, ogromnoj podršci i prijateljstvu.

Svojoj porodici i svim svojim prijateljima neizmernu zahvalnost dugujem za podršku, snagu, razumevanje i ljubav.

Ovu doktorsku disertaciju posvećujem svojoj majci koja je bila najbolji prijatelj i najveća podrška.

Naslov: Strukturna i elektrohemijska svojstva polianilina i njegovih kompozita sintetisanih u prisustvu nestehiometrijskog cerijum(IV)-oksida $\text{CeO}_{2-\delta}$ - eksperimentalni i teorijski pristup

Sažetak

Uprkos opsežnim istraživanjima i primenama polianilina (PANI), uticaj kiseonika i -OH grupe na njegova svojstva nije u potpunosti razjašnjen. Zbog toga su u ovoj tezi urađeni detaljni kvantni proračuni interakcija PANI_PNB (pernigranilin baza) i PANI_EB (emeraldin baza) tertramera sa O_2 , H_2O i -OH grupom i promena nastalih usled vezivanja O atoma i -OH grupe na različite položaje na njima. Ustanovljeno je da perturbacije indukovane vezivanjima jako zavise od forme PANI, od atoma ili grupe koja se veže i od položaja vezivanja na molekulu, što nudi raznovrsne mogućnosti modifikacije svojstava PANI materijala i razumevanje njihovih promena u realnim uslovima eksploatacije. Posebno je interesantna mogućnost uspostavljanja provodnog režima i jake apsorpcije u vidljivom delu spektra uočena u ovako modifikovanom PANI_PNB. Ova saznanja su iskorišćena tokom eksperimentalnih ispitivanja sinteze, svojstava i mogućnosti primene kompozita sačinjenih od PANI_ES (emeraldin so) i nanoprahova $\text{CeO}_{2-\delta}$ sa različitom koncentracijom O-vakancija, dobijenih sintezom u čvrstom stanju ili hidrotermalnom sintezom. Struktura, termodinamička i elektrohemijska svojstva kompozita PANI_ES@ $\text{CeO}_{2-\delta}$ su ispitana FTIR i ramanskom spektroskopijom, skenirajućom elektronskom mikroskopijom, TG/DTA analizom i metodom CV. Utvrđeno je da PANI_ES- $\text{CeO}_{2-\delta}$ interakcije slabe veze između lanaca polimera, smanjuju provodljivost kompozita, ali, zavisno od svojstava ugrađenog oksida, olakšavaju privlačenje jona iz elektrolita i pospešuju skladištenje naelektrisanja u kompozitu. Dobijeni rezultati pokazuju da su ispitivani kompoziti novi materijali, sa izuzetno velikim kapacitetom za skladištenje naelektrisanja, stabilni u kiselom rastvoru, što ih čini veoma perspektivnim za izradu elektroda za superkondenzatore.

Ključne reči: PANI_PNB, PANI_EB, kiseonik, -OH grupa, proračuni, nestehiometrijski cerijum (IV)-oksid $\text{CeO}_{2-\delta}$, sinteza $\text{CeO}_{2-\delta}$ u čvrstom stanju, hidrotermalna sinteza $\text{CeO}_{2-\delta}$, PANI- $\text{CeO}_{2-\delta}$ interakcija, superkondenzatori

Naučna oblast: Fizička hemija

Uža naučna oblast: Fizička hemija materijala, Fizička hemija - kvantna hemija

UDK broj:

Title: Structural and electrochemical properties of polyaniline and its composites synthesized in the presence of non-stoichiometric cerium(IV)-oxide $\text{CeO}_{2-\delta}$ - experimental and theoretical approach

Abstract

In spite of intensive investigation and applications of polyaniline (PANI) influence of oxygen and -OH group on its properties is not well understood. For this reason detailed quantum-mechanic calculations of pernigraniline base PANI_PNB, and emeraldine base PANI_EB tetramers interactions with O_2 , H_2O , and -OH group, and of consequences of O and -OH attachment on various molecular positions were performed. It was established that attachment induced perturbations strongly depend on PANI form, the attached specie, and the attachment position, offering versatile possibilities for PANI modification, and for monitoring its behavior under realistic exploitation conditions. The established possibility to produce the conducting regime and strong absorption in the visible range of spectrum in PANI_PNB modified that way is particularly interesting. These findings were used during experimental investigation of synthesis, properties and application possibilities of emeraldine salt PANI_ES- $\text{CeO}_{2-\delta}$ composites. $\text{CeO}_{2-\delta}$ powders were produced by self-propagated solid state synthesis, or hydrothermal synthesis and contain different concentrations of O-vacancies. Structure, thermodynamical and electrochemical properties of PANI_ES@ $\text{CeO}_{2-\delta}$ composites were investigated by SEM, FTIR, Raman, TG/DTA and CV measurements. It was found that PANI_ES- $\text{CeO}_{2-\delta}$ interactions, in dependence on $\text{CeO}_{2-\delta}$ properties, weaken the polymer interchain bonds, decrease the composites mobility, but elevate ions attraction from electrolyte and improve the composites charge storage ability. The obtained results suggest that the investigated composites are novel materials with very high charge storage capacity, stable in acid solution, which makes them highly perspective as supercapacitors electrode materials.

Keywords: PANI_PNB, PANI_EB, oxygen, -OH group, calculations, non-stoichiometric cerium(IV)-oxide $\text{CeO}_{2-\delta}$, solid-state synthesis of $\text{CeO}_{2-\delta}$, hydrothermal synthesis of $\text{CeO}_{2-\delta}$, PANI- $\text{CeO}_{2-\delta}$ interaction, supercapacitors

Scientific field: Physical chemistry

Scientific subfield: Physical chemistry of materials, Physical chemistry - quantum chemistry

UDC number:

Sadržaj

| | |
|--|-----------|
| UVOD..... | 1 |
| 1. TEORIJSKI DEO | 4 |
| 1.1. Uvod u fiziku organskih poluprovodnika | 4 |
| 1.1.1. Transportna svojstva organskih poluprovodnika | 5 |
| 1.1.2. Polaroni u organskim poluprovodnicima | 5 |
| 1.1.3. Uticaj elektronske strukture na transportna svojstva organskih materijala | 7 |
| 1.1.4. Transport naelektrisanja u OFET i OLED | 9 |
| 1.2. Optička svojstva organskih poluprovodnika | 10 |
| 1.2.1. Elektroluminiscencija u organskim poluprovodnicima | 12 |
| 1.3. Struktura i forme polianilina (PANI)..... | 12 |
| 1.3.1. Dobijanje (sinteza) PANI | 14 |
| 1.3.2. Hemijska oksidativna polimerizacija PANI..... | 14 |
| 1.3.3. Elektrohemijska polimerizacija PANI..... | 15 |
| 1.3.4. Mehanizmi polimerizacije PANI | 16 |
| 1.4. Dopiranje PANI..... | 18 |
| 1.5. Svojstva PANI..... | 19 |
| 1.5.1. Transportna svojstva PANI..... | 19 |
| 1.5.2. Optička svojstva PANI..... | 20 |
| 1.6. Proračuni molekula..... | 22 |
| 1.6.1. Molekulska mehanika | 23 |
| 1.6.2. Metode zasnovane na kvantnoj mehanici..... | 23 |
| 1.6.3. Metoda linearne kombinacije atomskih orbitala (LCAO) | 24 |
| 1.6.4. Polu-empirijske kvantnomehaničke metode | 25 |
| 1.6.5. Tipovi molekulskih proračuna | 26 |
| 1.6.6. Optimizacija strukture molekula | 26 |
| 1.7. Proračuni svojstava molekula | 26 |
| 1.7.1. Elektronska struktura i molekulske orbitale | 27 |
| 1.7.2. Totalna energija molekula | 27 |
| 1.7.3. Multiplentnost, konfiguraciona interakcija i Møller-Plesset korelaciona energija | 28 |
| 1.7.4. Proračuni elektronskih prelaza i UV/Vis spektri | 29 |
| 1.7.5. Proračuni vibracionih spektara | 29 |
| 1.8. Molekulska dinamika..... | 31 |
| 1.9. Struktura i svojstva CeO ₂ | 31 |
| 1.9.1. Kiseonične vakancije u CeO ₂ i njihov značaj..... | 33 |
| 2. EKSPERIMENTALNI DEO | 36 |
| 2.1. Priprema uzoraka | 36 |
| 2.1.1. Sinteza polianilina..... | 36 |

| | |
|---|----|
| 2.1.2. Sinteza praha $\text{CeO}_{2-\delta}$ reakcijom u čvrstom stanju ($\text{CeO}_{2-\delta}$ -SS)..... | 36 |
| 2.1.3. Hidrotermalna metoda sinteze praha $\text{CeO}_{2-\delta}$ ($\text{CeO}_{2-\delta}$ -HT) | 36 |
| 2.1.4. Sinteza kompozita PANI_ES@ CeO_2 | 36 |
| 2.2. Eksperimentalne tehnike i metode istraživanja | 37 |
| 3. REZULTATI I DISKUSIJA | 39 |
| 3.1. Proračuni pernigranilin (PNB), emeraldin (EB) i leukoemeraldin (LB) forme PANI ... | 39 |
| 3.2. Uticaji vezivanja hidroksilne grupe i kiseonika na svojstva PANI_PNB i PANI_EB | 42 |
| 3.3. Pregled važnijih rezultata proračuna PANI oligomera..... | 57 |
| 3.3.1. Infracrveni i UV/Vis spektri PANI_PNB i PANI_EB tetramera | 61 |
| 3.4. Kompoziti PANI_ES@ CeO_2 i njihova svojstva..... | 65 |
| 3.4.1. Električna svojstva kompozita PANI_ES@ $\text{CeO}_{2-\delta}$ | 65 |
| 3.4.2. Morfologija $\text{CeO}_{2-\delta}$ prahova i kompozita PANI_ES@ $\text{CeO}_{2-\delta}$ | 65 |
| 3.4.3. FTIR spektri PANI_ES i kompozita PANI_ES@ $\text{CeO}_{2-\delta}$ | 68 |
| 3.4.4. Ramanski spektri PANI_ES i kompozita PANI_ES@ $\text{CeO}_{2-\delta}$ | 69 |
| 3.5. Elektrohemijska merenja i skladištenje naelektrisanja u kompozitima PANI- $\text{CeO}_{2-\delta}$.. | 72 |
| 3.5.1. Merenja metodom ciklične voltametrije..... | 72 |
| 3.5.2. Uži interval napona | 72 |
| 3.5.3. Prošireni interval napona | 76 |
| 4. ZAKLJUČAK | 81 |
| 5. LITERATURA..... | 84 |
| PRILOZI..... | 93 |
| Prilog A. Objavljeni naučni radovi iz oblasti teze..... | 93 |
| Prilog B. Biografija i bibliografija kandidata i izjave propisane od strane Univerziteta u Beogradu | 94 |

UVOD

Intenzivna, višedecenijska istraživanja fundamentalnih svojstava i mogućnosti primene organskih materijala u elektronskim i optoelektronskim uređajima, ubrzala su razvoj organskih (polu)provodnika i početkom 21. veka, dovela do nove revolucije u elektronici. Organski (polu)provodnici nisu novi materijali. Antracen, prototip organskog poluprovodnika, proučavan je još početkom 20. veka [1,2]. Nešto kasnije, 1960. godine, novi podstrek istraživanjima u ovoj oblasti dalo je otkriće elektroluminescencije molekulskih kristala [3,4], a počevši od 1970. godine, uspešna sinteza i kontrolisano dopiranje, omogućili su, da se za izradu organskih (polu)provodnika, pored malih molekula, koriste i konjugovani polimeri. Organski (polu)provodni polimeri bi se mogli definisati kao sistemi sačinjeni od velikog broja gradivnih jedinica (oligomera), povezanih jednostrukim i dvostrukim kovalentnim vezama, koje se ponavljaju po nekom pravilnom obrascu i omogućavaju produženu π -elektronsku konjugaciju [5]. Intenzivna istraživanja organskih (polu)provodnika tokom 1980-tih, omogućila su izradu relativno efikasnih organskih fotonaponskih ćelija (OPVC), prvih tranzistora sa aktivnim slojem načinjenim od organskih tankih filmova (OFET) i elektroluminescentnih dioda (OLED) visokih performansi, dobijenih naparavanjem molekulskih filmova u vakuumu. Ovi značajni uspesi, doveli su 2000. godine, do dodele Nobelove nagrade za hemiju, trojici istaknutih naučnika (Alan MacDiarmid, Hideiki Shirakawa i Alan J. Heeger) iz ove oblasti [6]. Ogroman napredak u kvalitetu komponenti načinjenih od (polu)provodnih polimera, omogućio je i masovnu izradu jeftinih naprava, kao što su aktivni OLED displeji sa OFET matricom, izvori svetlosti zasnovani na OLED, solarni paneli zasnovani na OPVC i štampana integrisana OFET kola, ukratko, razvoj „organske” elektronike na fleksibilnim podlogama.

Polianilin (PANI) i njegovi derivati spadaju među veoma perspektivne (polu)provodne materijale. Razlog za to je njihova dobra stabilnost u različitim spoljašnjim okruženjima, mogućnost jednostavne i kontrolisane sinteze, dostupnost i niska cena polaznog monomera, širok spektar prilagodljivih svojstava, uključujući tu i lako podešavanje oksidacionog stanja i nivoa dopiranja [7-9]. Intenzivna istraživanja mogućnosti hemijske modifikacije PANI [10] i formiranja različitih nanostrukture [11], kao i mogućnosti njegove primene, kao aktivnog materijala za elektrode, baterije i kondenzatore [12,13], inhibitora korozije [14] i aktivnog materijala u senzorima [15,16], rezultirali su velikim brojem istraživačkih radova i patenata [17].

Sve navedene karakteristike PANI su suštinski korelisane, a razumevanje ovih međuzavisnosti je neophodno za njegovu sveobuhvatnu praktičnu primenu, zbog čega su one detaljno istraživane, kako eksperimentalno [8,9,18], tako i pomoću proračuna različitih nivoa tačnosti [19-23]. Osim toga, u realnim uslovima eksploatacije, kod zaštite od korozije [24] i u senzorskim uređajima [9,23], usled kontaminacije ili degradacije materijala, može doći do neželjenog dopiranja ili vezivanja atoma i grupa za PANI. Zbog toga je neophodno detaljno poznavanje PANI interakcije sa različitim elementima, grupama i molekulima. Uticaj kiseonika i vlage na svojstva PANI već je ispitivan eksperimentalno [9,25,26], sa fokusom na O_2 i H_2O interakciju sa emeraldin bazom (EB) i emeraldin soli (ES). Dobijeni rezultati su pokazali da postoji preferencijalan pristup O_2 i H_2O različitim položajima na PANI molekulima, različite kinetike i jačine O_2 i H_2O interakcija sa PANI, koje dodatno zavise i od položaja njihovog vezivanja. Ustanovljeno je i da se male količine molekula vode jako vezuju za PANI i da ne mogu da se uklone iz materijala osim pumpanjem na povišenim temperaturama, u vakuumu [25], kao i da PANI ima znatno veću propustljivost O_2 nego N_2 , što omogućava izradu visoko selektivnih membrana za separaciju ovih gasova [26]. Pored toga, proračuni velike tačnosti su pokazali da vezivanje -OH grupe za spoljašnje prstenove anilinskih trimeri jako utiče na strukturu, elektronsku strukturu, IR i UV/Vis spektre i ostale osobine ovih molekula [27].

Da bi se dopunila i proširila pomenuta istraživanja, u prvom delu ove doktorske disertacije urađeni su polu-empirijski i ab-initio kvantnomehantički proračuni pernigranilin (PNB) i EB PANI tetramera (PANI_PNB i PANI_EB) sa fenil prstenom na jednom kraju i proračuni posledica njihove interakcije sa O_2 , H_2O i -OH grupom, uključujući tu i efekte vezivanja atoma O i -OH grupe na

različite položaje na obe vrste molekula. Na taj način su, na molekulskom nivou, ustanovljeni najverovatniji položaji prilaza O₂ i H₂O molekulima PANI_PNB i PANI_EB, kao i promene strukture, raspodele naelektrisanja i elektrostatičkog potencijala, relevantnih energija i entalpija, infracrvenih (IR) i elektronskih (UV/Vis) spektara ravnotežnih konformacija PANI_PNB i PANI_EB tetramera, koje nastaju kao posledica specifičnih vezivanja -OH grupe i atoma O za njih. Rezultati su upoređeni sa postojećim eksperimentalnim podacima i rezultatima sličnih proračuna i diskutovani su uticaji pojedinih vezivanja na postojeće i potencijalne primene PANI_PNB i PANI_EB materijala. Osim toga, proračuni različitih PNB molekula koji su urađeni u okviru ove Teze omogućili su dublji uvid u jedinstvena strukturalna i elektronska svojstva PANI_PNB, kao što su Peierls distorzija, dimerizacija dužina veze i torzionih uglova između prstenova i samolokalizacija polarona [21,28,29], koja može da dovede do preferencijalne protonacije i segregacije protonovane i neprotovane faze [21].

Pomenuta izuzetna svojstva čine PANI veoma pogodnom matricom za dalju proizvodnju složenijih sistema. Kako bi se prevazišla ograničenja koja potiču od njegove loše obradivosti i relativno slabih mehaničkih performansi, on se često kombinuje sa neorganskim materijalima. Mnogi neorganski oksidi (TiO₂, CeO₂, ZnO, grafen oksid, SiO₂, Fe_xO_y, MnO₂ i dr.), a posebno oni retkih zemalja i prelaznih metala, lako interaguju sa PANI, što omogućava dobijanje kompozita sa unapređenim mehaničkim, termičkim, dielektričnim, električnim i optičkim svojstvima [30-34]. To se može ostvariti, bilo različitim tretmanima PANI ili/i korišćenjem različitih oksidnih struktura dobijenih pogodnim postupcima sinteze. Među oksidnim materijalima, oni sa „core-shell” (jezgroljuska) strukturom, koja se obično formira „Ostwald ripening” mehanizmom, poslednjih godina privlače sve više pažnje, zbog mogućih primena u nano-katalizatorima, enkapsulaciji materijala, površinskoj funkcionalizaciji, solarnim ćelijama, elektrolizi vode, itd. [30-32]. Opravdanost korišćenja modela jezgroljuska za opisivanje nanočestica (NP) CeO₂ sfernog oblika [33] potvrđena je i rezultatima EELS (Electron Energy Loss Spectrometry) merenja čestica različitih prečnika. Ova merenja su pokazala da smanjenje veličine nanokristala dovodi do povećane redukcije CeO₂ i rasta koncentracije Ce³⁺ jona [34], jer se jezgro NP CeO₂, koje sadrži pretežno Ce⁴⁺ jone, smanjuje sa smanjenjem NP u odnosu na ljusku NP, načinjenu pretežno od nestehiometrijskog CeO_{2-δ} oksida, koji sadrži uglavnom Ce³⁺ jone. Veoma zanimljivi hibridni materijali (nano-kompoziti) sa omotačem od organskog polimera na neorganskom jezgru, pogodni za primene u katalizi, elektronici i optici, dobijaju se ugradnjom neorganskih NP u PANI [35,36].

Za razliku od raznovrsnih i brojnih studija kompozita PANI@TiO₂ [37-40], dosadašnja proučavanja nano-kompozita PANI@CeO₂ uglavnom su bila usmerena na razvoj senzora, uključujući biosenzore, senzore vlage, senzore H₂O₂ i drugih gasova [41-46]. Pokazalo se da ugradnja NP CeO₂ u PANI, dovodi do poboljšanja različitih karakteristika senzora, ali i poboljšanja termičkih [47,48] i elektrohemijskih svojstva [49,50] PANI i njegovoj većoj efikasnosti pri zaštiti od korozije [51]. Fleksibilnost strukture PANI omogućava povećanu pokretljivost Ce jona i prenos naelektrisanja preko polimernih lanaca, pa samim tim i dobru provodljivost kompozita [44]. Istraživanja su pokazala da nanokompoziti sa CeO₂ jezgrom (n-tip provodnosti) i umreženim PANI omotačem (p-tip provodnosti), mogu da formiraju i p-n heterospoj i tako omogućavaju realizaciju visoko osetljivih gasnih senzora, sa brzim odzivom i dugoročnom stabilnošću na sobnoj temperaturi [42].

Iako su kompoziti oksida retkih zemalja i provodnih polimera privukli veliku pažnju i kao materijali za izradu superkondenzatora, studije o uticaju Ce-oksida na skladištenje naelektrisanja u PANI su još uvek prilično retke. Nedavno je pokazano [52] da veze PANI sa površinom CeO₂ preko -OH i -NCO funkcionalnih grupa poboljšavaju elektrokatalitička i kapacitivna svojstva kompozita i da se mešanjem CeO₂ sa 10% PANI može dobiti kompozit sa izuzetnim pseudokapacitivnim svojstvima [49]. Pošto elektrohemijska aktivnost elektroda zasnovanih na kompozitu PANI@CeO₂ uključuje i elektronsku provodljivost i difuziju jona, i inače visoka vrednost kapaciteta čistog oksida od 927 Fg⁻¹ uvećavana je do ekstremno visoke vrednosti od 1452 Fg⁻¹ u kompozitu. U drugom slučaju, višak reaktivnih slobodnih kiseonika, prouzrokovan

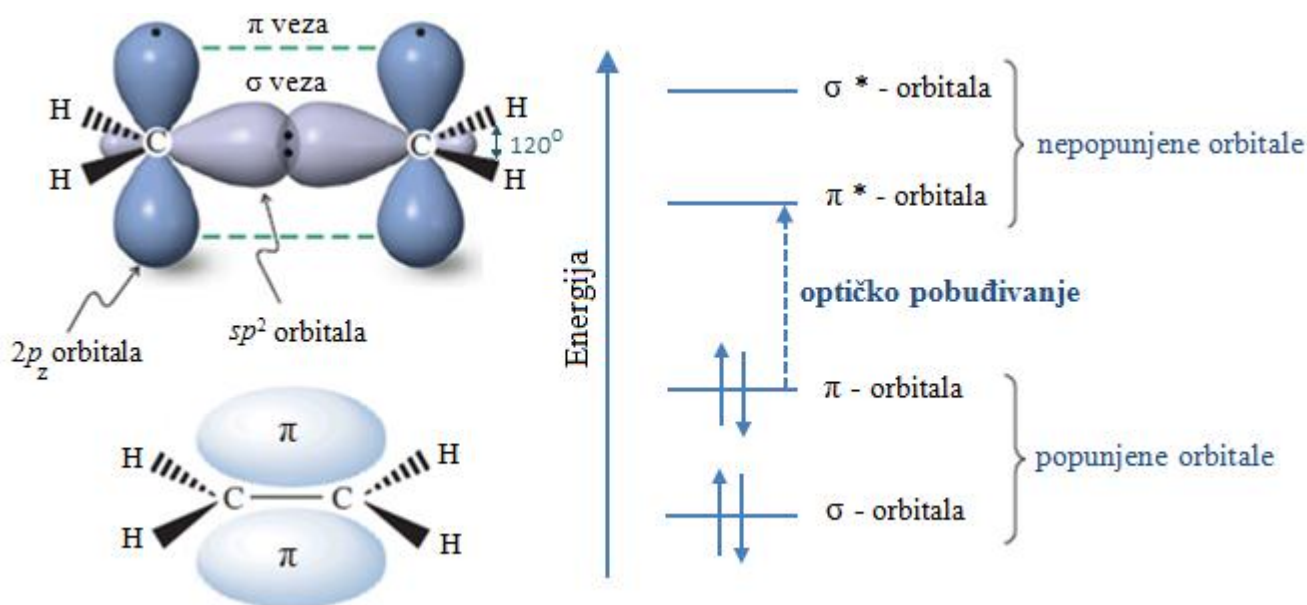
defekatima, omogućio je da kapacitet nanokompozita Ni-CeO₂@PANI, sintetisanih in-situ hemijskom oksidativnom polimerizacijom anilina, na približno sfernim NP Ni-CeO₂, dostigne 894 Fg⁻¹ (na 1 Ag⁻¹) [50].

Kako bi se ispitale mogućnosti kompozita PANI@CeO_{2-δ}, kao materijala za skladištenje naelektrisanja, u drugom delu ove doktorske disertacije ispitana su strukturna, električna, termička i elektrohemisjka svojstva kompozita PANI sa CeO_{2-δ} različite vakantnosti. Kompoziti su sintetisani tipičnom hemijskom polimerizacijom anilina (pri veoma kiselim uslovima), adsorbovanog na površini nanočestica CeO_{2-δ}. Korišćena su dva tipa čestica CeO_{2-δ}, koji sadrže različite frakcije vakancija kiseonika (V₀), sa ciljem da se ispita uticaj V₀ i sa njima povezanih -OH grupa na fizičko hemijska svojstva kompozita. Hidrotermalnom metodom je sintetisan oksid sa manjom koncentracijom (δ) V₀ (CeO_{2-δ}-HT) [53], a reakcijom u čvrstom stanju, oksid sa većom koncentracijom V₀ (CeO_{2-δ}-SS) [54,55]. Analizom FTIR spektara je potvrđeno prisustvo hemisorbovane H₂O i -OH grupa na površini oba ispitivana oksida, koje je veće na površini CeO_{2-δ}-SS, koji ima veću koncentraciju V₀. Utvrđeno je i kako obe vrste oksida, nano-dispergovane u PANI, utiču na strukturna, vibraciona, električna, morfološka i elektrohemisjka svojstva tako dobijenih kompozita, čime je ostvaren uvid i u PANI_ES interakcije sa CeO_{2-δ}, kao i uticaj koji na te interakcije imaju V₀ i sa njima povezane -OH grupe. Na osnovu toga, predložen je i mehanizam polimerizacije anilina u prisustvu nanočestica CeO_{2-δ}. Uticaj obe vrste CeO_{2-δ} na elektrohemisjske karakteristike i sposobnost skladištenja naelektrisanja u kompozitima PANI_ES@CeO_{2-δ}, ispitan je u kiselom elektrolitičkom rastvoru (1M HCl), metodom ciklične voltametrije, u stabilnom intervalu potencijala, pri brzini polarizacije od 20 mVs⁻¹. Visoke vrednosti izmerene kapacitivnosti objašnjene su sa strukturnog, morfološkog i električnog aspekta, imajući u vidu prethodno postignuta saznanja o mehanizmima PANI-CeO₂ interakcija. Ispitane su i mogućnosti skladištenja naelektrisanja u kompozitima u širokom opsegu potencijala u kome dolazi do elektrohemisjske oksidacije emeraldin soli (ES) do pernigranilin soli (PNS), što je retko ispitivano u literaturi. Dobijeni rezultati pokazuju da su ispitivani kompoziti novi materijali sa visokom kapacitivnošću i dobrom stabilnošću u kiselom elektrolitičkom rastvoru, koji su pogodni za izradu elektroda superkondenzatora.

1. TEORIJSKI DEO

1.1. Uvod u fiziku organskih poluprovodnika

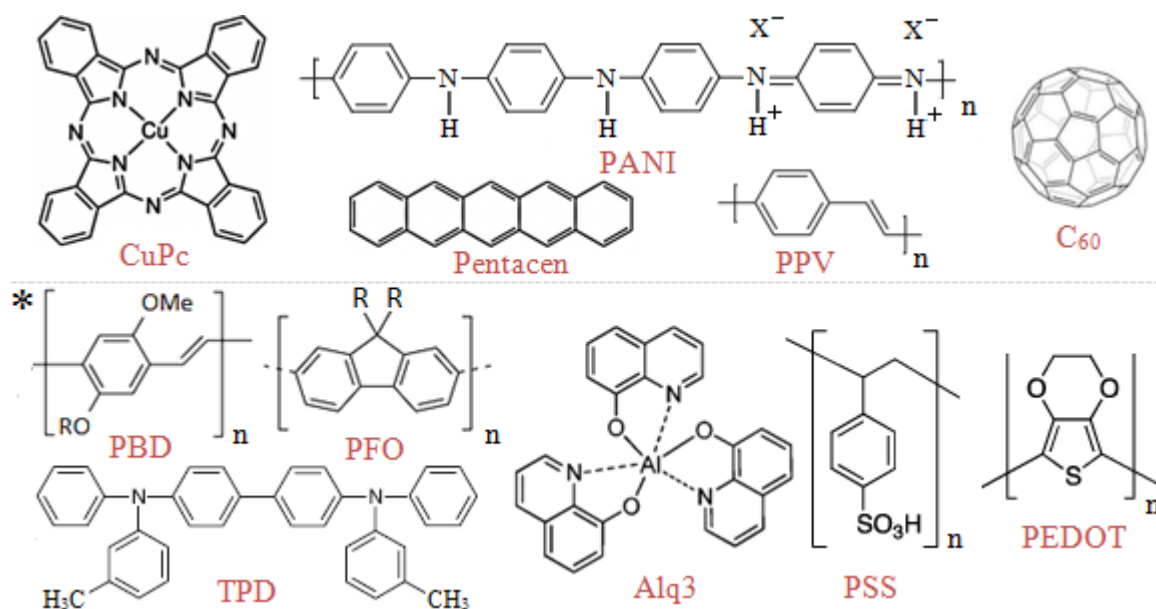
Za razliku od kovalentnih i kovalentno-polarnih veza u neorganskim poluprovodnicima, kao što su Si i GaAs, hemijske veze u organskim molekulskim kristalima imaju bitno drugačiju prirodu, daleko su slabije i uglavnom su Van der Valsovog (Van der Waals) tipa. Zbog toga je delokalizacija elektronskih talasnih funkcija, pa shodno tome i pokretljivost nosilaca naelektrisanja i većina mehaničkih svojstava, u njima znatno slabija, energetski procep širi, infracrveni spektri komplikovaniji, tačka topljenja niža, a termička stabilnost lošija. Organski poluprovodnici se obično prave, ili od malih organskih molekula, ili od polimera. U oba slučaja, valentne orbitale C-atoma su obično sp^2 hibridizovane, a p_z orbitale formiraju sistem konjugovanih π -veza, što je na slici 1.1, prikazano za slučaj etena [56].



Slika 1.1. Levo: σ - i π - veza u najjednostavnijem π -konjugovanom sistemu, etenu. Desno: principna šema energetskih nivoa π -konjugovanih molekula. U ovom slučaju, najniža energija ekscitacije (energetski procep) je razlika energija između nepopunjenih π^* i popunjenih π -orbitala.

σ -veze, koje se formiraju od s , p_x i p_y atomskih orbitala, su znatno jače od π -veze i daju najveći doprinos vezivnoj energiji molekula. Kod π -konjugovanih molekula energetski procep (E_g) se obično formira između π (najviše popunjene, (HOMO(0))) i π^* (najniže nepopunjene, (LUMO(0))) molekulske orbitale i najčešće ima vrednost između 1.5 i 4 eV, zbog čega oni jako apsorbuju svetlost u vidljivoj i (ili) bliskoj ultraljubičastoj (UV) oblasti spektra. E_g zavisi i od intenziteta i od dužine π -konjugacije u molekulu, što omogućava podešavanje optoelektronskih svojstava ovih materijala hemijskim putem. Kod organskih jedinjenja, E_g obično opada (raste talasna dužina prvog apsorpcionog pika) sa porastom dužine molekula, tj. π -konjugacije, pa je kod poliacena, u benzenu $E_g = 255$ nm (4.9 eV), a u pentacenu, $E_g = 580$ nm (2.1 eV).

Na slici 1.2 su prikazane strukture nekih tipičnih organskih poluprovodnika, a zvezdicom (*) su označeni oni koji se često koriste za izradu elektroluminiscentnih uređaja.



Slika 1.2. Molekulska struktura nekih tipičnih organskih poluprovodnika: CuPc, polianilin (PANI), pentacen, PPV (poli p-fenilen vinilen), C60 (fularen), *PBD (polibutadien), *PFO (poli(9,9-dioktilfluoren)), *TPD (N,N'-difenil-N,N'-bis(3-metilfenil)-(1,1'-difenil)-4,4'-diammin), *Alq3 (tris(8- hidroksihinolinato)aluminijum), *PSS (polistiren sulfonska kiselina), *PEDOT (polietilendioksitiofen). *- molekuli i polimeri koji se često koriste u elektroluminescentnim diodama.

1.1.1. Transportna svojstva organskih poluprovodnika

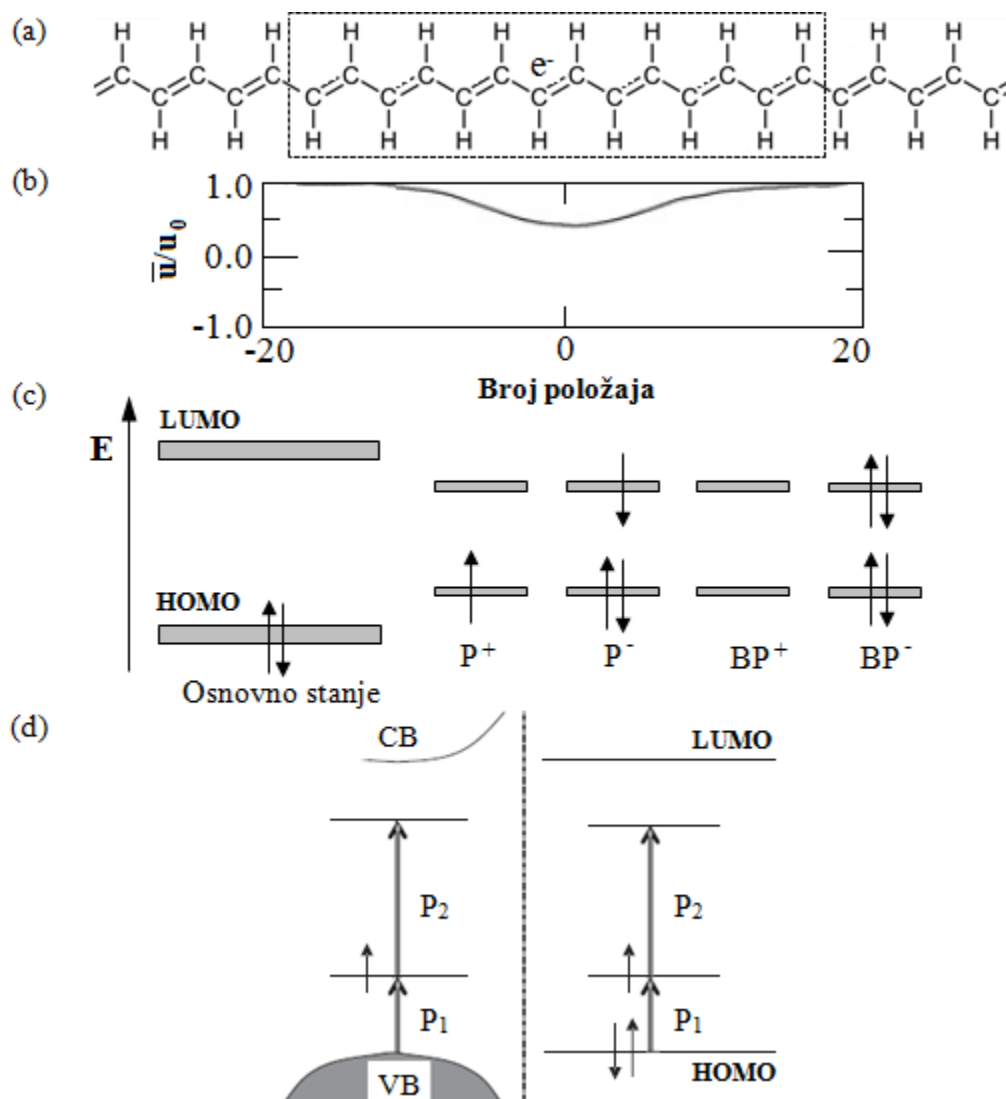
Nakon prvog izveštaja o metalnoj provodljivosti dopiranog poliacetilena 1977. godine [57], saznanja o π -konjugovanim polimerima (CP) rasla su veoma brzo i oni su počeli da se koriste u različitim organskim (opto)elektronskim uređajima. CP su kvazi-jednodimenzioni lanci sačinjeni pretežno od atoma ugljenika, sa poprečnom dimenzijom od oko 0.5 nm. π -elektronska stanja su konjugovana i delokalizovana duž tih lanca, formirajući karakterističnu elektronsku strukturu, koja može da se posmatra kao kombinacija elektronske strukture velikih molekula i niskodimenzionih neorganskih poluprovodnika [58]. Konjugovani segmenti u istom lancu mogu biti odvojeni izvijanjem i uvrtnjem lanca, defektima ili na neki drugi način [59], pa se ovi polimeri često modeluju pomoću odgovarajućih oligomera (relativno mali molekuli), od kojih mogu da se dobiju materijali sa visokom čistoćom, dobro definisanom hemijskom strukturom i dužinom konjugacije.

1.1.2. Polaroni u organskim poluprovodnicima

U neorganskim kristalima, polaronom se obično naziva sistem koji se sastoji od elektrona i lokalne deformacije kristalne rešetke koju on sam indukuje [60]. Pod dejstvom spoljašnjeg električnog polja, elektron (ili šupljina, ako je polaron pozitivan) se kreće zajedno sa pridruženom deformacijom, što omogućava proticanje struje polarona [61,62]. Polaronski efekat je posebno izražen u neorganskim jonskim kristalima, gde je Kulonova interakcija elektrona sa jonima jaka, dok je u kovalentnim kristalima, u kojima su atomi kvazi-neutralni, ovaj efekat u principu, mali. Jačina interakcije koja formira polaron opisuje se bezdimenzionom konstantom sprezanja, α , a pošto, pri kretanju kroz kristal, deformacija sledi elektron, njegova efektivna masa se značajno povećava.

U organskim materijalima polaroni mogu da se formiraju hemijskim dopiranjem, fotopobudom ili injektovanjem nosilaca naelektrisanja. Njihova priroda u ovim materijalima je bitno drugačija nego u neorganskim, mnoga pitanja su još uvek otvorena, pa istraživanja svojstava ovih polarona, osim praktičnog, imaju i veliki fundamentalni značaj. Elektron, koji dopiranjem ili

fotopobudom dospe u poluprovodni polimer sa nedegenerisanim osnovnim stanjem (slika 1.3(a)), ne ide u provodnu zonu, kao u neorganskim materijalima, nego na nivo neposredno ispod ivice provodne zone, formiran deformacijom polimernog lanca u njegovoj okolini [61].



Slika 1.3. (a) Šematski prikaz strukture negativno naelektrisanog polarona u poliacetilenu, (b) dimenzija polarona normalizovana na broj CH grupa (u_0 je razlika između dve dužine C=C veze), (c) elektronska struktura pozitivno (P^+) i negativno (P^-) naelektrisanih polarona i bipolarona (BP^+ , BP^-). (\uparrow) i (\downarrow) označavaju elektrone sa spinom gore (α) i spinom dole (β). (d) Različiti modeli pozitivnog polarona: Elektron-fonon (SSH) model (levo), Model molekularskih orbitala (desno). VB - valentna zona, CB - provodna zona. Sa P_1 i P_2 su označeni prelazi na i sa polaronskog nivoa, redom. Slika preuzeta sa dozvolom Copyright©2020 Elsevier Books iz ref. [61] S.C. Jain et al., *Conducting organic materials and devices, Semiconduct. Semimet.*

Ta deformacija može da obuhvati više od 20 položaja u polimernom lancu (slika 1.3(b)) i zajedno sa elektronom koji ju je proizveo, čini negativno naelektrisan polaron P^- , slika 1.3(c). Elektronska konfiguracija pozitivnog polarona P^+ (šupljina i prateća deformacija) koji se formira u polimeru dopiranom primesama p-tipa, kao i odgovarajuće bipolaronske strukture (BP^+ i BP^-), takođe su prikazane na slici 1.3(c). Bipolaron formiraju dva polarona istog znaka, koji se nalaze u neposrednoj blizini i međusobno se odbijaju, što doprinosi destabilizaciji bipolarona, a taj efekat teže da umanje joni dopanti koji se obično nalaze u njegovoj okolini. Bipolaron formira dva energetska nivoa u E_g , popunjena sa po dva elektrona (BP^-) ili šupljine (BP^+), pa je bipolaron čestica bez spina. Ako se u istom polimeru, elektron i šupljina formiraju istovremeno, mogu se istovremeno formirati i negativni i pozitivni polaroni i ako oni direktno interaguju, rekombinuju se i

neutrališu [61]. Na slici 1.3(d), levo, prikazan je elektron-fonon ili SSH (Su-Schrieffer-Heeger) model polarona, koji je razvijen za degenerisano osnovno stanje trans-poliacetilena [63], a kasnije proširen i na polimere sa nedegenerisanim osnovnim stanjem. Po ovom modelu, sprema elektron-fonon (Peierls nestabilnost), u polimerima sa jediničnim naelektrisanjem dovodi do formiranja dva lokalizovana polaronska nivoa u E_g . Model molekulskih orbitala, koji je zasnovan na kvantno-hemijskim proračunima, prikazan je na slici 1.3(d), desno. Slično prethodnom i ovaj model predviđa da spremanje elektron-fonon, u jedinačno naelektrisanom molekulu, dovodi do pojave dva lokalizovana polaronska nivoa u E_g . Postojanje optičkih prelaza, P_1 i P_2 , prikazanih na slici 1.3(d), potvrđeno je i eksperimentalno [3].

Uske (nekoliko kT na sobnoj temperaturi) polaronske zone i niske (1-10 cm^2/Vs) pokretljivosti polarona, ograničavaju mogućnosti primene uređaja napravljenih od organskih materijala u kojima je polaronski mehanizam prenosa dominantan. Osim toga, nisu u potpunosti poznati ni uticaji različitih defekata, interkcije između polimernih lanaca i efekata čvrstog stanja na ponašanje polarona, što je neophodno da bi se shvatili mehanizmi koji određuju njihovu pokretljivost u organskim filmovima. Veoma je važno ustanoviti i da li rekombinacija polarona zavisi od spina i zašto se singletni i tripletni ekscitoni, koji direktno utiču na performanse OLED, formiraju sa različitim verovatnoćama [64].

1.1.3. Uticaj elektronske strukture na transportna svojstva organskih materijala

U većini slučajeva, CP su neuređeni poluprovodnici sa širokim zonskim procepom, mada se od nekih, kao što su poli(3-alkiltiofen) ili polianilin, mogu dobiti filmovi sa određenim stepenom kristaliničnosti. U takvim slučajevima, svojstva i uređenih i neuređenih oblasti moraju da se usrednje na odgovarajući način, kako bi se ispravno protumačile makroskopske karakteristike materijala. Tipična vrednost relativne dielektrične konstante (ϵ) CP, kreće se u rasponu od 2.5 do 3, E_g je obično 2-4 eV, a gustina sopstvenih nosilaca je mala. Afinitet prema elektronu (χ) je određen položajem LUMO(0) orbitale i obično iznosi 2-3 eV, a jonizacioni potencijal (I), položajem HOMO(0) orbitale, u oba slučaja, u odnosu na vakuumski nivo. Optički spektri organskih materijala u ultra-ljubičastoj i vidljivoj oblasti (UV/Vis spektri) su takođe određeni prelazima između nekoliko najviših HOMO i nekoliko najnižih LUMO nivoa. Na njih utiče i konfiguraciona interakcija među molekulskim orbitalama i pravila izbora, koja određuju koji prelazi su dozvoljeni, zbog čega E_g određen pomoću optičkih merenja može da se razlikuje od razlike energija HOMO(0)-LUMO(0). Osnovne relacije koje povezuju gustine stanja (DOS) elektrona u provodnoj zoni (D_C), šupljina u valentnoj zoni (D_V) i njihove koncentracije n i p , date su jednačinama:

$$n = \int dE D_C (E - E_C) f(E - E_F), \quad p = \int dE D_V (E_V - E) [1 - f(E - E_F)] \quad (1.1)$$

gde je $f(E - E_F)$ Fermijeva funkcija raspodele nivoa po energijama, sa Fermijevom energijom E_F . Ako se pretpostavi da su E-stanja nedegenerisana, koncentracija slobodnih elektrona data je izrazom:

$$n = N_C \exp\{(E_F - E_C)/k_B T\} \quad (1.2)$$

gde je,

$$N_C = \int dE D_C(E) \exp\{-(E - E_C)/k_B T\} \quad (1.3)$$

Gustina elektronskih stanja u provodnoj zoni, N_C , određena je formom $D_C(E)$ preko jednačine (1.3), pri čemu E_C označava položaj maksimuma raspodele. Parabolični oblik $D_C(E)$, koji važi u mnogim slučajevima, pa i za molekulske materijale, omogućava korišćenje Nernstove (Nernst) jednačine [65], koja povezuje difuzionu i struju drifta. Ako gustina stanja polimera nije poznata, umesto nje često može da se koristi molekulska gustina stanja odgovarajućeg oligomera, koja je, za širine raspodele koje su male u odnosu na $k_B T$ ($k_B T_{295} = 25.4$ meV), reda veličine $N_C = N_V = 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, dok su vrednosti za šire raspodele, manje. U čvrstom stanju E_g dosta dobro odražava razliku između redukcionog i oksidacionog potencijala, jer su relaksacioni efekti koji prate međuzonski prelaz relativno mali. Međutim, kod molekulskih i polimernih materijala,

posebno za pobuđena stanja polaronskog tipa, u obzir moraju da se uzmu i doprinosi deformacija koje prate prelaz i lokalizaciju pobuđenog elektrona, kao i entropijski doprinosi, u slučajevima kada je u prelaz uključeno više redoks stanja. Raspodele polarona po energijama redoks stanja, mogu da se predstave na sličan način kao one u zonama (jednačina (1.3)), a koncentracija polarona, dobro je opisana jednačinom (1.2). Za slučaj nedegenerisanih stanja aproksimacije (1.2) i (1.3) se mogu primeniti i kada E_F leži u oblasti u kojoj je DOS nula, jer su vrednosti DOS koje su različite od nule, obično velike u poređenju sa $k_B T$. Zbog pomenutih efekata, ali i zbog inherentne neuređenosti polimernih materijala, u njima su obično prisutni i tzv. energetske „repovi”, koji se protežu izvan energetskih zona i često predstavljaju klopke za nosioce naelektrisanja. I za eksponencijalni i za Gausov [66] oblik DOS-a, jednačine (1.2) i (1.3) važe ako repovi DOS-a opadaju brže nego što raste rep Fermijeve raspodele. To ne mora da bude ispunjeno na niskim temperaturama, na kojima se često ispituju transportne osobine [67], pa u tom slučaju moraju da se koriste modeli koji u obzir uzimaju degeneraciju stanja.

Raspodela elektronskih nivoa i pokretljivost nosilaca naelektrisanja u polimerima i materijalima sačinjenim od malih molekula, često se analiziraju i modeluju na različit način, ponekad i na osnovu različitih fizičkih pristupa, čak i kada su obe vrste materijala sačinjene od sličnih, pa i identičnih molekula. Zbog toga je pogodno koristiti modele koji omogućavaju da se za dati materijal i postupak izračunavanja, ne menja fizička slika i oblik DOS-a, bez obzira za koju primenu se taj materijal koristi i da se karakteristike organskih poluprovodnika, kao što su mobilnost (μ) ili koeficijent difuzije (D), odrede za bilo koji oblik raspodele gustine elektronskih stanja [68]. Na taj način, jedan model može kvalitativno da objasni funkcionisanje velikog broja uređaja, reprodukuje oblik eksperimentalno dobijenih karakteristika, pa i apsolutne vrednosti nekih parametara. Međutim, pokazalo se da predviđanja dobijena pod uobičajenom pretpostavkom da su gustine stanja nosilaca male, često ne važe u OLED i OFET koji rade u režimima velikih gustina stanja. Zato je za kvantitativan opis njihovog rada neophodno eksperimentalno odrediti oblik i gustinu raspodele provodnih stanja i brzinu preskoka („hopping”) nosilaca naelektrisanja, koja kod uniformnih materijala ne zavisi od pravca, nego samo od veličine energije aktivacije, rastojanja između početnog i krajnjeg stanja i tipa mehanizma prenosa.

U spoljašnjem električnom polju formira se prostorni gradijent stanja nosilaca naelektrisanja i spušta njihova energija u odnosu na E_F , što omogućava „drift”-pokretljivost i proticanje struje. Ako su istovremeno aktivni različiti mehanizmi transporta nosilaca, njihova pokretljivost mora da se usrednji na odgovarajući način. Konstanta proporcionalnosti između spoljašnjeg električnog polja i toka nosilaca do kojeg ono dovodi, sadrži pokretljivost nosilaca. Ona je, za šupljine, data odnosom provodnosti σ_p i koncentracije p kao $\mu_p = \sigma_p / ep$ (izraz za elektrone je ekvivalentan) i obično se određuje iz strujne karakteristike uređaja. Međutim, mikroskopske veličine koje određuju pokretljivost, kao što je vreme preleta nosilaca naelektrisanja, moraju se eksperimentalno odrediti na drugi način. Pod određenim uslovima, koeficijent difuzije i pokretljivost iste vrste nosilaca naelektrisanja, u istom medijumu, povezani su Ajnštajnovom relacijom [69] (1.4):

$$\frac{D_n}{\mu_n} = \frac{D_p}{\mu_p} = \frac{k_B T}{e} = V_T \quad (1.4)$$

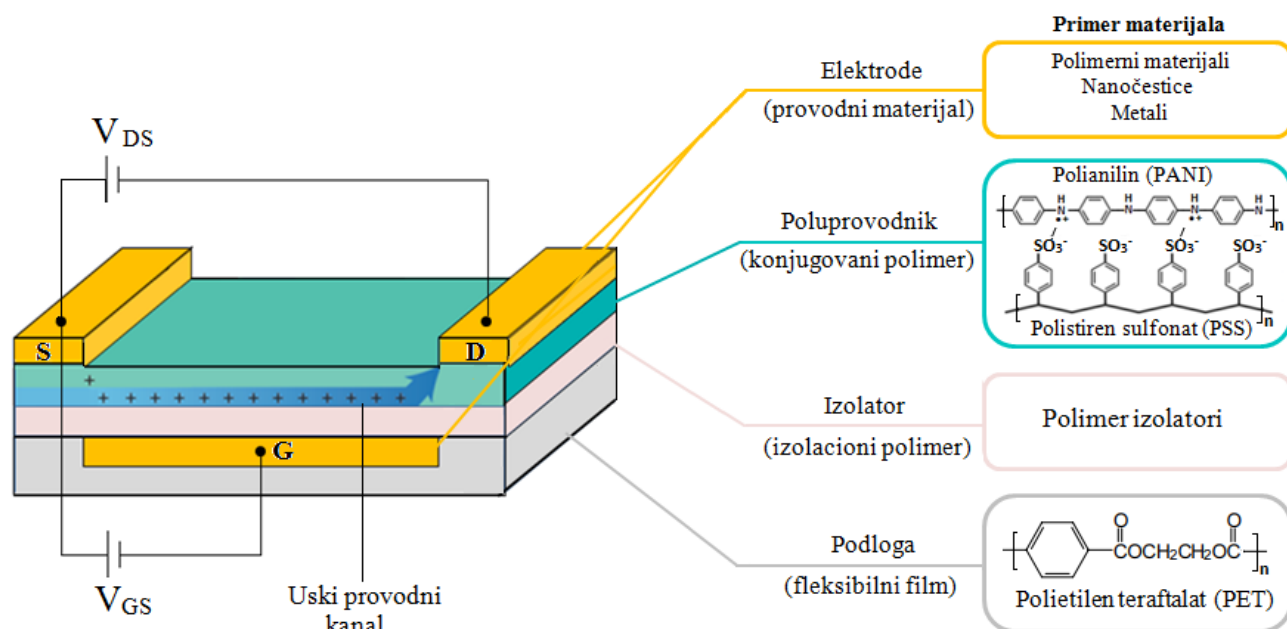
gde je V_T , termički potencijal, koji na sobnoj temperaturi $T = 300$ K iznosi 26 mV.

Čak i za one polimere koji se često koriste u praksi (PANI, P3AT i modifikovani PPV), trenutno postoji malo pouzdanih informacija o zavisnosti pokretljivosti nosilaca naelektrisanja od vrste i koncentracija dopanta, pogotovo za koncentracije ispod $N_A = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, tj. ispod 0.01 Mol%. Za kontrolu koncentracije u ovom opsegu, čistoća polaznog polimera je od suštinske važnosti, pa se moraju odstraniti i najmanji ostaci materijala, korišćenih u procesu njegovog dobijanja i izbeći neželjena oksidacija. Analize kondenzatora i tranzistora obično ukazuju na nivo sopstvenog dopiranja osnovnih materijala od oko $N_A = 10^{16} - 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. I u organskim monokristalima visokog kvaliteta sopstvena koncentracija akceptora N_A je oko 10^{13} cm^{-3} , a koncentracija centara zahvata (zamki) oko $10^{15} - 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, što zahteva pažljivo kontrolisano dopiranje primesama. Zbog svega pomenutog, kod mnogih neuređenih organskih materijala od interesa za elektroniku, nije lako

dostići nivo dopiranja koji omogućava dovoljno visoku pokretljivost nosilaca naelektrisanja. Empirijski je ustanovljen odnos između provodljivosti, koja od nivoa dopiranja zavisi kao $\sigma \sim N^{4.5}$ i pokretljivosti, $\mu \sim \sigma^{0.76}$, što ukazuje da pokretljivost od nivoa dopiranja zavisi kao $\mu \sim N^{3.4}$. I mehanizam prenosa i dužine preskoka nosilaca naelektrisanja, takođe zavise od N.

1.1.4. Transport naelektrisanja u OFET i OLED

Imajući u vidu prethodna razmatranja, jasno je zašto se pri izradi OFET-a i drugih organskih elektronskih uređaja, mora voditi računa o izboru pogodne kombinacije materijala i redosledu tehnoloških procesa, kako se ne bi oštetili ili „zagadili”, prethodno nanešeni organski slojevi. Organski poluprovodnici p-tipa su obično bolji i znatno stabilniji provodnici od poluprovodnika n-tipa, zbog čega je većina OFET-a p-tipa. Principijska šema jednog tipičnog OFET prikazana je na slici 1.4 [70].



Slika 1.4. Principijska šema OFET.

Princip rada OFET-a je sličan onom kod neorganskih tranzistora sa tankim filmom. Kada nema napona na gejt (G) elektrodi, struja između sors (S) i drejn (D) elektroda ne teče, jer je kanal između njih načinjen od sopstvenog (nedopiranog) poluprovodnika, koji je neprovodan. Kada se na G dovede odgovarajući napon (napon praga), slobodni nosioci naelektrisanja se nagomilavaju na spoju poluprovodnik/izolator i formiraju veoma uski provodni kanal, koji omogućava protok struje između S i D. Koncentracija i pokretljivost nosilaca naelektrisanja, pa i jačina struje u kanalu, zavisi od napona na G, od osobina poluprovodničkog materijala od kojeg je kanal napravljen i geometrije kanala. Rad OFET-a se zasniva na principu nagomilavanja nosilaca naelektrisanja, dok neorganski tranzistori skoro isključivo rade na principu inverzije nosilaca naelektrisanja, sa kanalom p-tipa koji je ugrađen između dva n-sloja, S i D. Dovođenjem napona na G neorganskog tranzistora, formira se oblast n-tipa i u p-kanalu (inverzija), kroz koju teče struja od S do D. Međutim, mehanizam nagomilavanja nosilaca ne omogućava tako fino podešavanja električnih karakteristika kanala kao mehanizam inverzije i daje velike vrednosti struja uključanja („on”) i isključenja („off”). Treba napomenuti, da za široke raspodele DOS, za koje aproksimacija nedegenerisanim stanjima nije dobra, nema pouzdanih eksperimentalnih podataka za oblast neposredno ispod praga provodnosti i oblast zasićenja OFET. U linearnom i režimu zasićenja, struja drejna I_d se može izraziti, redom, jednačinama 1.5 i 1.6:

$$I_d = \frac{W}{L} C_i \mu (V_g - V_t) V_d \quad (1.5)$$

$$I_d = \frac{W}{2L} C_i \mu (V_g - V_t)^2 \quad (1.6)$$

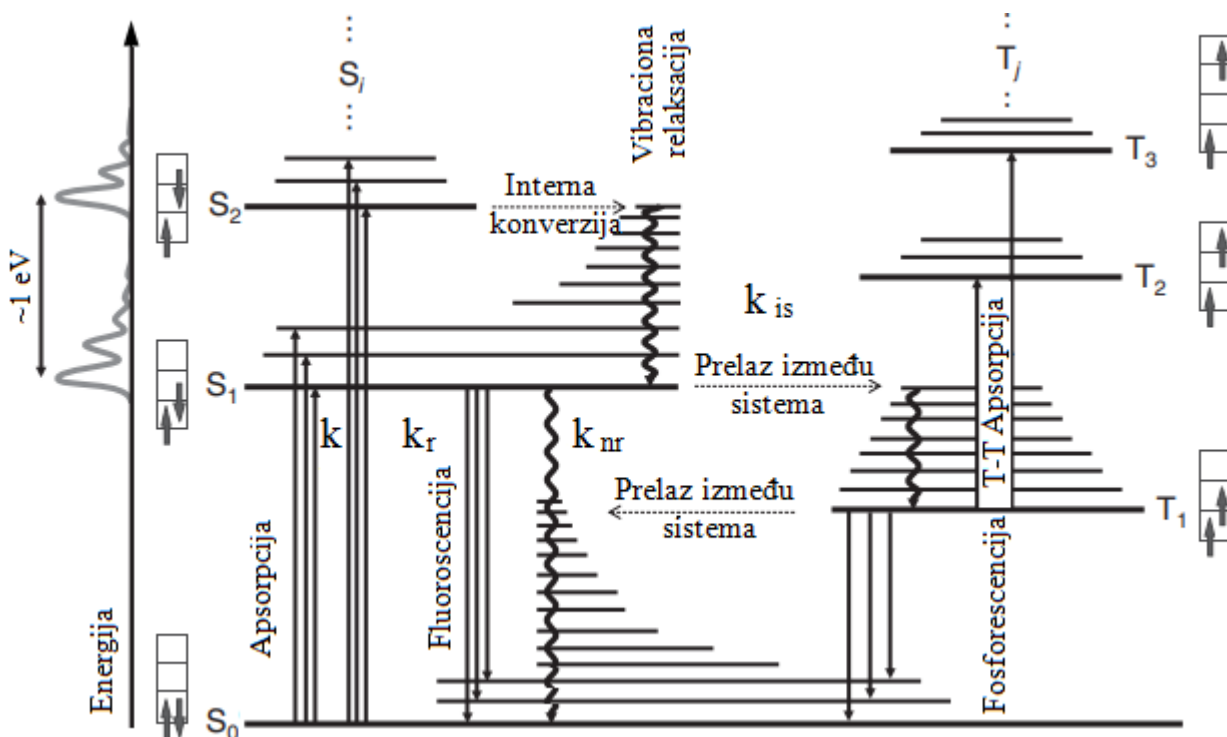
gde je W - širina kanala, C_i - specifična kapacitivnost izolatorskog sloja, μ - pokretljivost nosilaca u kanalu, V_g - napon na gejtu; V_d - napon na drejnu i V_t - napon praga.

Iz jednačina se vidi da se performanse OFET, u određenoj meri, mogu podesiti i geometrijom kanala, koju u najvećoj meri određuje tehnologija izrade i debljinom i dielektričnom konstantom izolatora. Na karakteristike kanala utiče i kvalitet organskog poluprovodnika od kojeg je on napravljen, tj. njegova uređenost, čistoća, koncentracija defekata, itd. Pokretljivost šupljina od nekoliko cm^2/Vs , ostvarena je u kanalima izrađenim od malih organskih molekula deponovanih u vakuumu, dok se u kanalima načinjenim od polimera, ona obično kreće između 10^{-4} i $0.1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [71]. Kao poređenje, kristalni silicijum p-tipa može da ima pokretljivost šupljina i do $500 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Kod svih FET, brzina pada napona između S i D (V_{ds}) tranzistora je određena brzinom prenosa nosilaca naelektrisanja u kanalu, koja zavisi od njihove pokretljivosti. Kraći kanal i veća pokretljivost omogućavaju bržu promenu režima rada tranzistora, što je važno da bi se ostvario pouzdan rad OFET-a, na frekvencijama višim od 100 kHz. Maksimalna frekvencija prekidanja struje u kanalu je data kao, $f \sim \mu \times V_{ds}/L^2$.

1.2. Optička svojstva organskih poluprovodnika

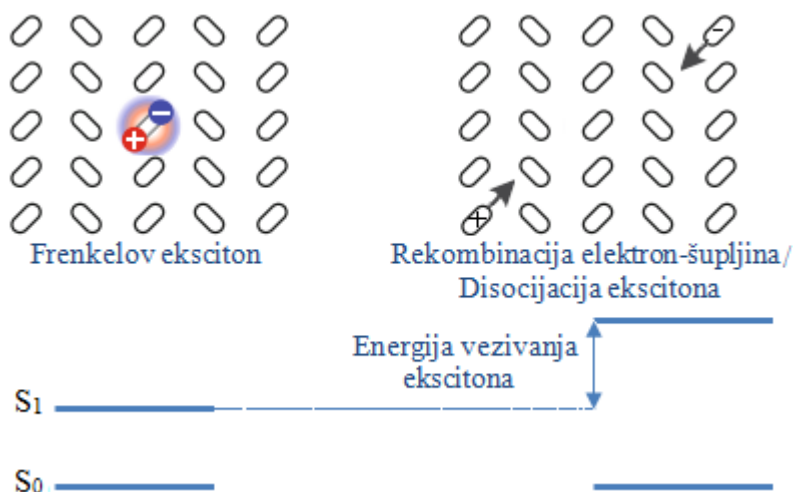
Zbog slabe delokalizacije elektrona u amorfnim polimernim filmovima, oni imaju jasno definisana spinska stanja, slična kao kod izolovanih molekula, što bitno utiče na fotofiziku ovih materijala [59]. Ekscitacije se u njima formiraju po molekulskim principima, a kolektivne ekscitacije u njima retko daju značajan doprinos [68]. Dovoljno dugi polimerni lanci mogu da podrže i formiranje kvazi-čestica, razdvajanje naelektrisanja, cepanje singlet stanja, formiranje tripletnih parova, talasnih paketa, solitona, polarona i bipolarona. Osnovno stanje je obično neutralni singlet (S_k), sa spinom $S=0$, neutralni triplet (T_k) ima spin $S=1$, a naelektrisana stanja spinske kvantne brojeve $S=1/2, 3/2, \dots$ (D_k je dublet, itd.). k je celobrojni indeks kojim je opisana raspodela ovih stanja po energijama. Apsorpcija svetlosti i luminescentni spektri organskih molekula u čvrstom stanju su slični onima u rastvoru ili u gasnoj fazi, pa se za ove materijale ponekad koristi i termin „orijentisani gas”. U čvrstom stanju, na molekulska stanja utiču i interakcije među lancima polimera, što bitno utiče na pokretljivost nosilaca naelektrisanja i znatno komplikuje analizu procesa u njima, a dodatne simetrije utiču na pravila odabira, jačine oscilatora i položaje (frekvencije) vibracionih traka, koje se, uz to, značajno šire.

Šema elektronskih nivoa jednog organskog molekula prikazana je na slici 1.5.



Slika 1.5. Šema elektronskih nivoa jednog organskog molekula. Singletna stanja S su prikazana levo, a tripletna T, desno. Punom linijom su označeni radijativni prelazi, a isprekidanom, neradijativni. Slika adaptirana sa dozvolom Copyrights@1999-2020 John Wiley&Sons iz ref. [72] A. Köhler et al., Charges and Excited States in Organic Semiconductors, Wiley-VCH Verlag GmbH&Co. KGaA.

U nedopiranim ugljovodicima obično su samo singletna stanja luminescentna, dok tripletna stanja vrlo slabo ili uopšte ne emituju, slika 1.5. Tipično vreme života osnovnog S1 stanja u njima je 1-10 ns, a T1 stanja, reda ms, ali, u molekulima koji sadrže teške atome, kao što su Pt ili Ir, vreme života T1 stanja može da bude i znatno kraće. Kako je prelaz sa T1 na S1 uz promenu orijentacije spina, slabo verovatan, on ograničava kvantnu efikasnost luminescencije OLED. Osim toga, optičke ekscitacije (ekscitoni) su u organskim materijalima obično lokalizovane na jednom molekulu i imaju veliku energiju vezivanja, 0.5-1 eV, koju treba prevladati da bi se formirali parovi negativnih i pozitivnih nosilaca naelektrisanja, slika 1.6.



Slika 1.6. Razlika Kulonove energije Frenkelovog ekscitona i nekorelisanog para elektron/šupljina, koji se nalazi na različitim molekulima, na međusobnoj udaljenosti od oko 10 Å, u sredini sa dielektričnom konstantom 3, daje vezivnu energiju ekscitona od oko 0.5 eV. Slika adaptirana sa dozvolom Copyrights@1999-2020 John Wiley&Sons iz ref. [72] A. Köhler et al., Charges and Excited States in Organic Semiconductors, Wiley-VCH Verlag GmbH&Co. KGaA.

1.2.1. Elektroluminiscencija u organskim poluprovodnicima

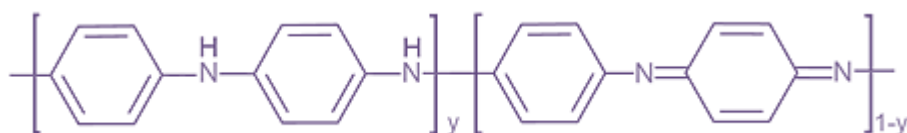
Interes za π -konjugovane organske poluprovodnike, u velikoj meri je motivisan i njihovim elektroluminescentnim (EL) svojstvima. U organskim materijalima EL je prvi put primećena u kristalima antracena 1960. godine, a kod konjugovanih polimera 1990., u poli-p-fenilenvinilenu (PPV, slika 1.2). Filmovi od malih molekula se obično prave relativno skupim tehnikama naparavanja, dok se polimerni filmovi velikih površina mogu izrađivati brzo i jeftino, recimo tehnikama nanošenja iz rastvora, što je značajna prednost pri izradi organskih elektronskih naprava. Još 1980. Tang i Vanslyke [73] su napravili efikasnu OLED sa dvoslojnim molekulskim filmom nanešenim naparavanjem, a od tada, obimna istraživanja su omogućila da se aktivni slojevi u OLED po efikasnosti i trajnosti približe normama koje zahteva komercijalna upotreba. Neki od materijala koji se često koriste za izradu različitih slojeva u OLED, na slici 1.2 su označene zvezdicom.

Injektovanje nosilaca naelektrisanja iz kontakata u emisioni sloj proizvodi u njemu neutralne, vezane ekscitone, u singlet ili triplet stanju i upravlja radom OLED. Zbog toga, energetske barijere na kontaktima između elektroda i aktivnog sloja moraju da budu niske, kako bi se injektovao podjednak broj elektrona i šupljina i tako ostvario uravnotežen tok nosilaca naelektrisanja kroz aktivni sloj. Ova struja je ograničena i prostornim naelektrisanjem i obično je obrnuto proporcionalna trećem stepenu aktivne debljine filma. Zbog toga se za rad OLED-a koriste relativno jaka električna polja (naponi 5-10 V preko sloja debljine 100 nm, tj. polja F od 0.5-1 MV/cm), što omogućava da i materijali sa malom pokretljivošću nosilaca, kao što je Alq₃ (μ -elektrona $\sim 10^{-5}$ cm²/Vs), daju gustine struja koje su dovoljne za rad displeja.

Pored karakteristika transporta nosilaca naelektrisanja, na efikasnost OLED utiče i kvantni prinos za elektroluminescenciju, koji se može izraziti kao $\eta_{EL} = \eta_1 \eta_2 \eta_3$. Kvantna efikasnost η_1 je broj fotona koje emituje jedan optički aktivan eksciton, η_2 je udeo optički aktivnih u ukupnom broju ekscitona, a η_3 broj ekscitona formiranih jednim injektovanim nosiocem naelektrisanja. Pošto T-stanja slabo emituju, efikasnost fluorescencije OLED je određena frakcijom injektovanih elektrona i šupljina koji se rekombinuju formirajući singlete koji emituju fotone. Međutim, u organskim materijalima, veliki deo pobuđenih stanja nastalih rekombinacijom nosilaca naelektrisanja često čine baš tripleti. Zbog toga najefikasnije OLED koriste tzv. T-emitere, u kojima primese teških metala doprinose procesu fosforescencije, tj. optičkoj aktivnosti prelaza iz T u osnovno stanje.

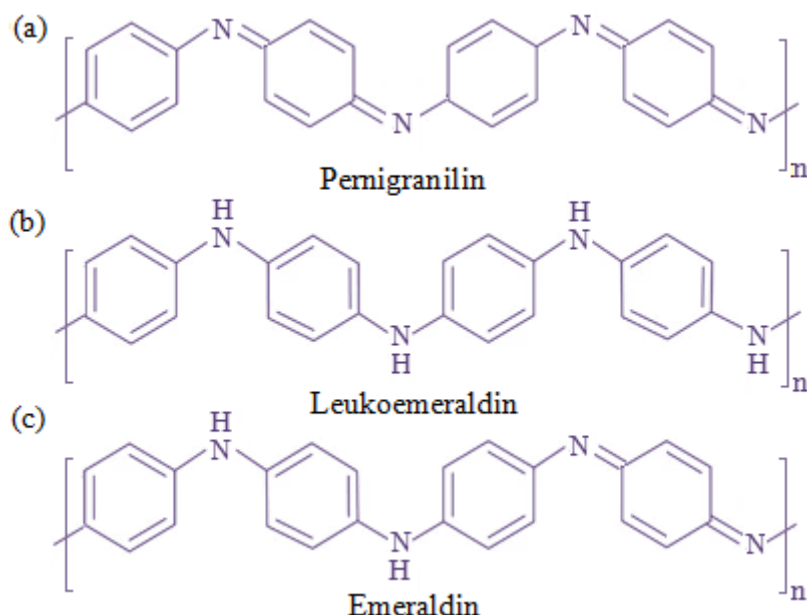
1.3. Struktura i forme polianilina (PANI)

Polianilin (PANI) je specifičan organski sistem izgrađen od atoma ugljenika (C), vodonika (H) i azota (N).



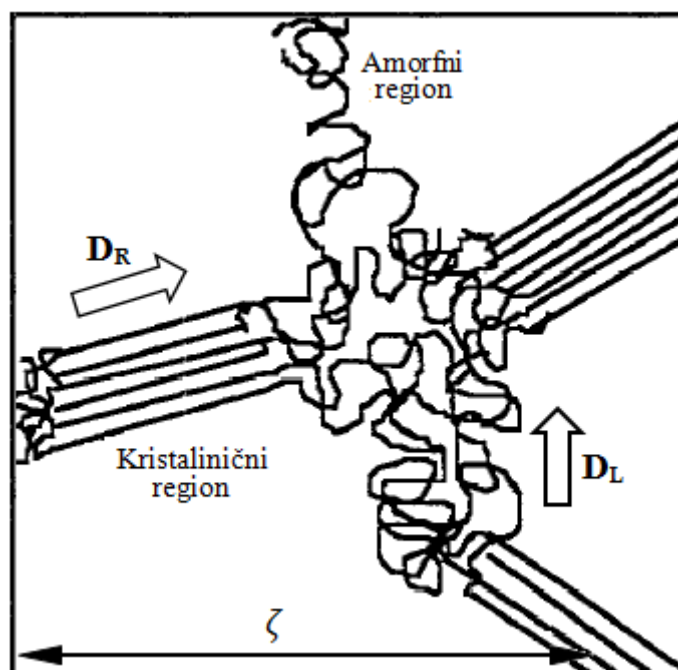
Slika 1.7. Principijska šema polianilina (y-udeo redukovanih jedinica u strukturi polimera)

PANI može da postoji u velikom broju oksidacionih stanja i kiselo-baznih oblika. Bazni oblici mogu se predstaviti opštom formulom $[(-B-NH-B-NH)_y(-B-N=Q=N)_{1-y}]$, gde je B-benzenoidni, a Q-hinonoidni prsten u PANI lancu (slika 1.7). Oksidaciono stanje PANI određeno je brojem benzenoidnih i hinonoidnih prstenova u osnovnoj jedinici PANI lanca, tj. vrednošću „y” u opštoj formuli (slika 1.7). Kada je $y = 0$, PANI je u potpuno oksidovanom stanju (pernigranilin, PNB), slika 1.8(a), za $y = 1$, u potpuno redukovanom stanju (leukoemeraldin, LB), slika 1.8(b), dok $y = 0.5$ odgovara poluoksidovanoj formi PANI, emeraldin bazi (EB), slika 1.8(c) [74,75].



Slika 1.8. Strukturna formula: (a) potpuno oksidovane forme PANI (PNB), (b) potpuno redukovane forme PANI (LB), (c) poluoksidovane forme PANI (EB).

Činjenica da se PANI lanac može formirati različitim kombinacijama ponavljanja benzenoidne i hinonoidne jedinice, omogućava njegova jedinstvena svojstva i mehanizme provodljivosti koji ga razlikuju od ostalih provodnih polimera. Pažljivom sintezom, mogu da se dobiju i PANI materijali, koji, pored neuređenih amornih oblasti, u kojima je provodljivost određena mehanizmom kvazi-jednodimenzionalnih skokova („hopping”), sadrže i uređene kristalinične regione, sa gotovo metalnom, „drift” provodljivošću, slika 1.9.



Slika 1.9. Šematski prikaz kristaliničnih i amornih oblasti unutar provodnog PANI materijala. D_R - brzina difuzije naelektrisanja unutar kristaliničnog, a D_L unutar amornog dela materijala (ζ - karakteristična dužina nehomogenosti materijala). Slika adaptirana sa dozvolom Copyright©1999 Elsevier iz ref. [76] B. Beau et al., NMR evidence for heterogeneous disorder and quasi-1D metallic state in polyaniline CSA, Synth. Met.

PANI kristališe po trikliničnoj rešetki, sa P1 prostornom grupom simetrije, a parametri jedinične ćelije u znatnoj meri zavise od načina sinteze [77]. Pretpostavlja se da svaki pojedinačni

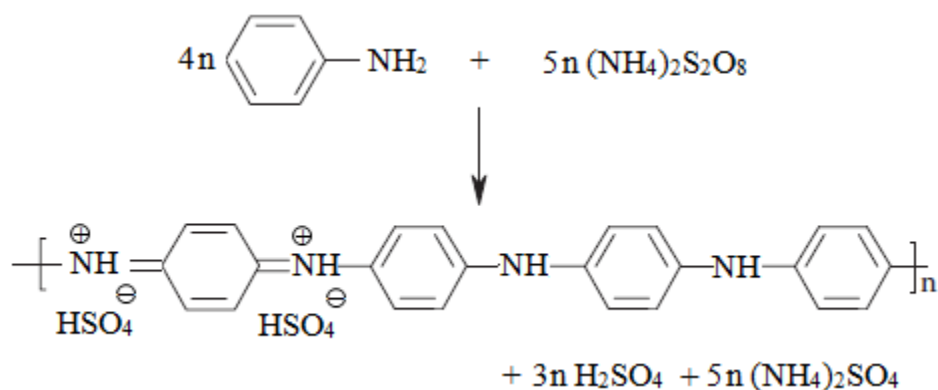
polimerni lanac, koji se obično pruža duž pravca kristalnih ravni, poseduje svoje uređene i neuređene oblasti, a da se neuređene oblasti formiraju zbog toga što svi prstenovi istog lanca, ne leže u potpunosti u istoj ravni [76,78]. Brzina kretanja nosilaca naelektrisanja u kristaliničnim i amorfim segmentima se značajno razlikuje ($D_R/D_L \approx 105$, za PANI dopiran kamfor sulfonskom kiselinom, CSA [76]).

1.3.1. Dobijanje (sinteza) PANI

Postoji veliki broj studija o uticajima mehanizma polimerizacije na strukturu i svojstva PANI [78,79]. Metode koje se najčešće koriste za sintezu PANI su hemijska oksidativna polimerizacija i elektrohemijska anodna polimerizacija. Pored njih, koriste se i plazma polimerizacija, enzimski katalizovana polimerizacija i fotohemijski inicirana polimerizacija [80-82]. Izbor metode je u velikoj meri uslovljen svojstvima koje zahteva krajnja primena PANI. Hemijskim postupkom PANI se sintetiše u obliku praha i u velikoj količini, što je teško postići elektrohemijskim postupcima, koji, sa druge strane omogućavaju deponovanje PANI filмова na razne provodne podloge, što je posebno važno za primene u elektronskim uređajima. Polimerizacija u plazmi je metoda izbora za proizvodnju konformnih, nanometrskih filмова sa visokom adhezijom, na podlogama koje ne dozvoljavaju upotrebu rastvarača tokom procesa sinteze [83,84].

1.3.2. Hemijska oksidativna polimerizacija PANI

Hemijska oksidativna polimerizacija se obično vrši u jako kiselom vodenom rastvoru ($\text{pH} \leq 3$), jer nivo kiselosti na početku oksidacije kontroliše reakciju i određuje strukturu produkata oksidacije, u većoj meri nego korišćena kiselina [79,85,86]. Za hemijsku oksidativnu polimerizaciju PANI koriste se oksidaciona sredstva, kao što su amonijum peroksidisulfat (APS, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, $E_0 = 1.94 \text{ V}$), cerijum sulfat ($\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$, $E_0 = 1.72 \text{ V}$), kalijum dihidromat ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $E_0 = 1.23 \text{ V}$), gvožđe(III)-hlorid (FeCl_3 , $E_0 = 0.77 \text{ V}$), kalijum jodat (KIO_3 , $E_0 = 1.09 \text{ V}$) i vodonik peroksid (H_2O_2 , $E_0 = 1.78 \text{ V}$), (E_0 , standardni elektrodni potencijal) [87]. Najčešće se koristi APS, jer se brže i lakše rastvara nego kalijumova so, omogućava ugradnju $\text{A}^- = \text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$ dopant anjona u PANI i veće prinose (slika 1.10).



Slika 1.10. Šematski prikaz oksidativne polimerizacije anilina sa APS do polianilin hidrogensulfata u kiseloj sredini (H_2SO_4 i $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ su sporedni proizvodi reakcije).

Osim hemijske prirode oksidacionog sredstva i kiseline, koncentracija i molarni odnos reaktanata, temperatura i drugi parametri takođe znatno utiču na morfologiju i svojstva PANI materijala dobijenih ovom metodom. Važno je imati na umu da se pH reakcione smeše menja tokom oksidacije, što može da utiče na mehanizam polimerizacije [79].

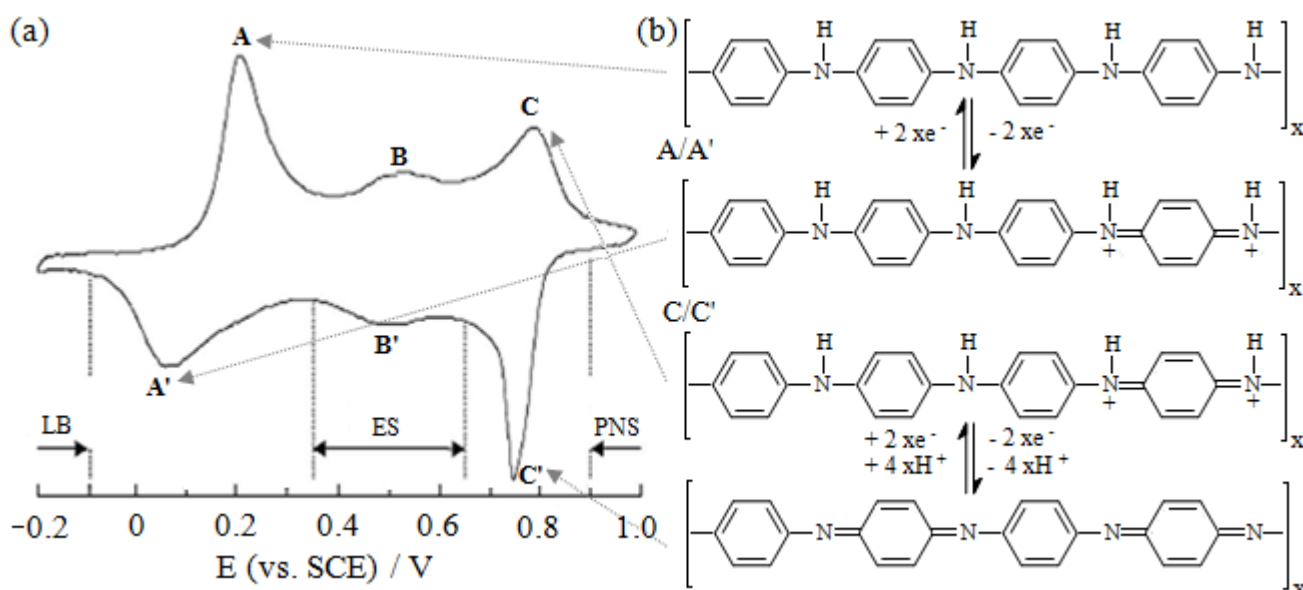
1.3.3. Elektrohemijska polimerizacija PANI

Prvu elektrohemijsku sintezu soli poliemeraldina (ES) uradio je Letheby, 1862. Godine [88], ali je ova metoda dobila na značaju tek nakon otkrića da aromatični ugljovodonici poput tiofena, amina, benzena i furana, mogu da se sintetišu direktno na podlogu. Iako se hemijska sinteza i dalje više koristi u praksi, elektrohemijska anodna polimerizacija omogućava direktnu oksidaciju PANI na anodi, kontrolu oblika, veličine i čistoće dobijenog polimera i znatno olakšava njegovu karakterizaciju [89].

Elektrohemijska sinteza provodnih polimera se najčešće izvodi u elektrohemijskoj ćeliji sa tri elektrode i skoro isključivo je anodna tj. oksidativna, dok se katodna (reduktivna) retko koristi. Radna elektroda (anoda) se najčešće izrađuje od zlata, srebra, platine, staklastog ugljenika ili indijum kalaj oksida (ITO). Kao referentna elektroda, kojom se kontroliše potencijal tokom sinteze, koristi se zasićena kalomelska elektroda (ZKE) ili srebro/srebrohloridna elektroda, a za izradu pomoćne elektrode, koja zajedno sa radnom obezbeđuje kolo kroz koje struja teče, koriste se inertni materijali, kao što su zlato, platina i ugljenik [90]. Sinteza može da se odvija pri konstantnom potencijalu (potenciostatska tehnika), pri promenljivoj struji i naponu (pulsna potenciodinamička tehnika) ili pri konstantnoj gustini struje, tj. konstantnom brzinom (galvanostatska tehnika).

Elektrohemijska polimerizacija anilina se obično vrši u vodenim rastvorima neorganskih kiselina, na primer sumporne, perhlorne ili fosforne, organskih kiselina, kao što je para-toluen sulfonska kiselina (p-TSA) ili polimernih kiselina, kao što je polistiren sulfonska kiselina. Kao i kod hemijske oksidacije, da bi se monomer anilina rastvorio, formirala provodna ES i sprečilo značajnije formiranje neželjenih proizvoda tokom polimerizacije, početni nivo kiselosti mora da bude dovoljno visok. Tok reakcije i njen krajnji proizvod zavise od početne koncentracije anilina, gustine struje u ćeliji tokom reakcije, svojstava rastvarača, itd. [83].

Popularna tehnika za sintezu i karakterizaciju provodnih polimera, je metoda ciklične voltametrije (CV), tokom koje se linearna promena potencijala odvija u zadatom opsegu, zadatom brzinom, u pravilnim ciklusima. Pošto elektroaktivnost PANI zavisi i od sredine u kojoj se nalazi, on može da stupi u različite redoks reakcije, sa različitim stepenom reverzibilnosti. Na tipičnom cikličnom voltamogramu PANI, prikazanom na slici 1.11(a), to se vidi kao tri para strujnih vrhova A/A', B/B' i C/C', [91,92].



Slika 1.11. (a) Ciklični voltamogram PANI, sa karakterističnim parovima strujnih vrhova, snimljen u vodenom rastvoru H_2SO_4 , (b) šematski prikaz redoks reakcije. Slika adaptirana sa dozvolom Copyright©2016 Elsevier iz ref. [91] J. Yano et al., Electro-oxidation of polyaniline in the presence of electronic acceptors and the magnetic properties of the resulting polyaniline, Thin Solid Films.

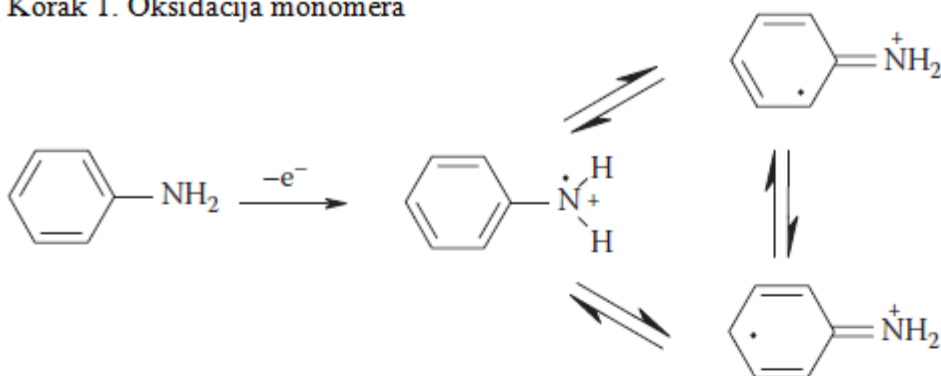
Par strujnih vrhova A/A' potiče od prelaza LB/ES, a par strujnih vrhova C/C' potiče od prelaza ES/PNS, što je šematski prikazano na slici 1.11(b). Par strujnih vrhova B/B', koji se javlja između vrhova A/A' i C/C' potiče pretežno od benzo-hononoidnih produkata nastalih tokom razgradnje polimera i direktnog umrežavanja delova samog PANI lanca [92,93].

1.3.4. Mehanizmi polimerizacije PANI

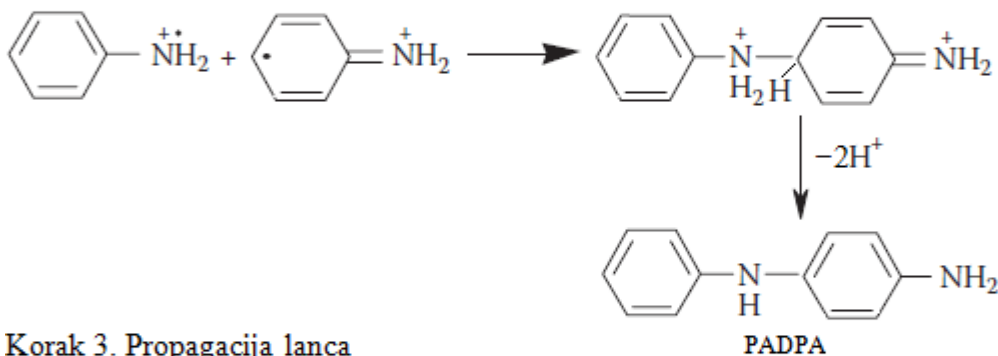
Mehanizam po kome se odvijaju hemijska i elektrohemijska polimerizacija anilina, može se razložiti na nekoliko koraka (slike 1.12 i 1.13) [94,95]. Početni koraci sinteze (slika 1.12, koraci 1 i 2), su isti za obe metode. Nakon njih, rast lanaca polimera i forma krajnjeg proizvoda, koje daju ove dve metode su različiti, pa su ti koraci ilustrovani posebno za elektrohemijsku (sl. 1.12, koraci 3 i 4) i posebno za hemijsku polimerizaciju (slika 1.13).

Prvi korak polimerizacije, oksidacija anilina do anilin radikal katjona, koji je stabilan u tri rezonantne, kanonične forme, je najsporiji i presudno određuje brzinu njenog odvijanja (slika 1.12). Anilin radikal katjoni su veoma reaktivni, u meri koja zavisi i od sredine u kojoj se reakcija odvija, pa reagujući međusobno daju različite produkte. Tzv. „glava-rep” (head-to-tail) rekombinacija radikal katjona u N- i para- položajima aromatskog prstena (N-C4 vezivanje), prikazana u koraku 2, kao proizvod daje dikatjonsku dimer, koji u procesu rearomatizacije gubi dva protona, vraća se u neutralno stanje i formira p-amino difenilamin (PADPA) [96].

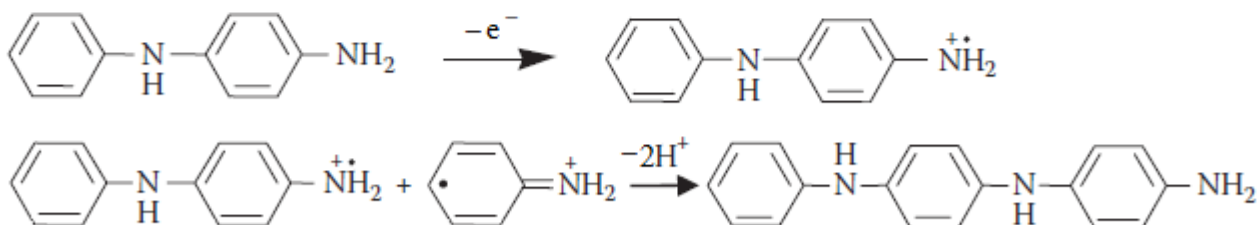
Korak 1. Oksidacija monomera



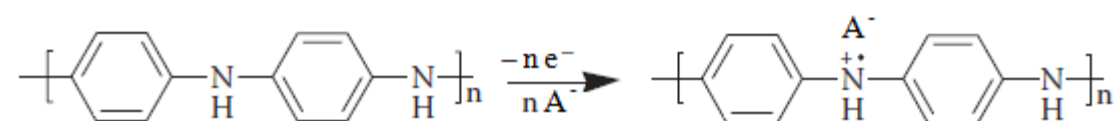
Korak 2. Rekombinacija radikala i rearomatizacija



Korak 3. Propagacija lanca



Korak 4. Oksidacija i dopiranje nastalog polimera

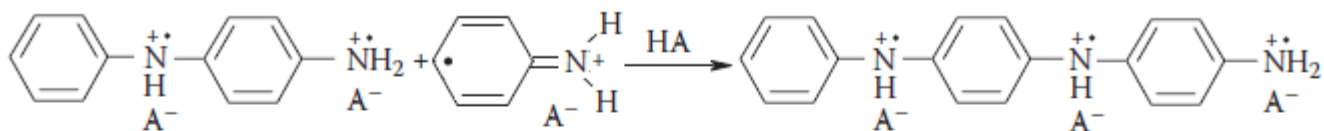


Slika 1.12. Šematski prikaz elektrohemijske oksidacione polimerizacije anilina.

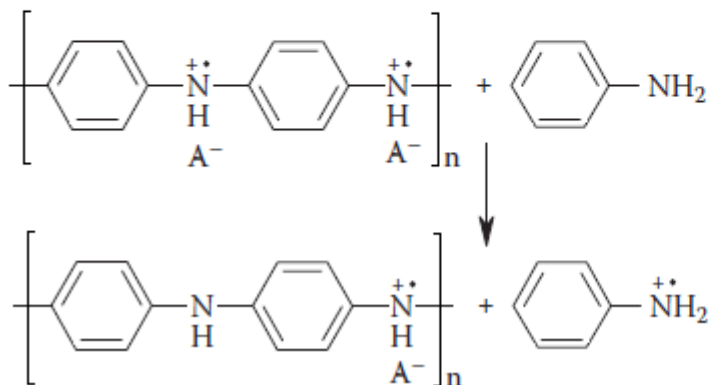
U trećem koraku elektrohemijske sinteze, propagaciji lanca, PADPA se oksiduje na površini elektrode do radikal katjonske forme, a zatim reaguje sa anilin katjon radikalom u para-položaju, formirajući trimer (slika 1.12, korak 3). Reakcija u orto-položaju je manje verovatna zbog elektrostatičkog odbijanja pozitivno naelektrisanih amino grupa. Oksidacijom trimera se, na sličan način, dobija tetramer i tako polimer nastavlja da raste. U četvrtom koraku, oksidacijom polimernih lanaca i vezivanjem anjona A^- ($A^- = Cl^-, NO_3^-, HSO_4^-$) iz protonske kiseline HA (HCl, HNO₃, H₂SO₄), polimer se dopira. Pri elektrohemijskoj sintezi PANI rast polimera na već oformljenom sloju je brži nego na čistoj elektrodi, što ukazuje na autokatalitički proces [89].

Tokom hemijske polimerizacije anilina u rastvoru APS, dobija se potpuno oksidovana forma pernigranilin soli, PNS (slika 1.13, korak 3). Kada se oksidaciono sredstvo u reakcionoj smeši potpuno istroši, PNS se redukuje zaostalim anilinom, do konačnog proizvoda, zelene ES, (slika 1.13, korak 4) [79,83,87].

Korak 3. Propagacija lanca



Korak 4. Redukcija permigranilin soli u emeraldin so (ES)

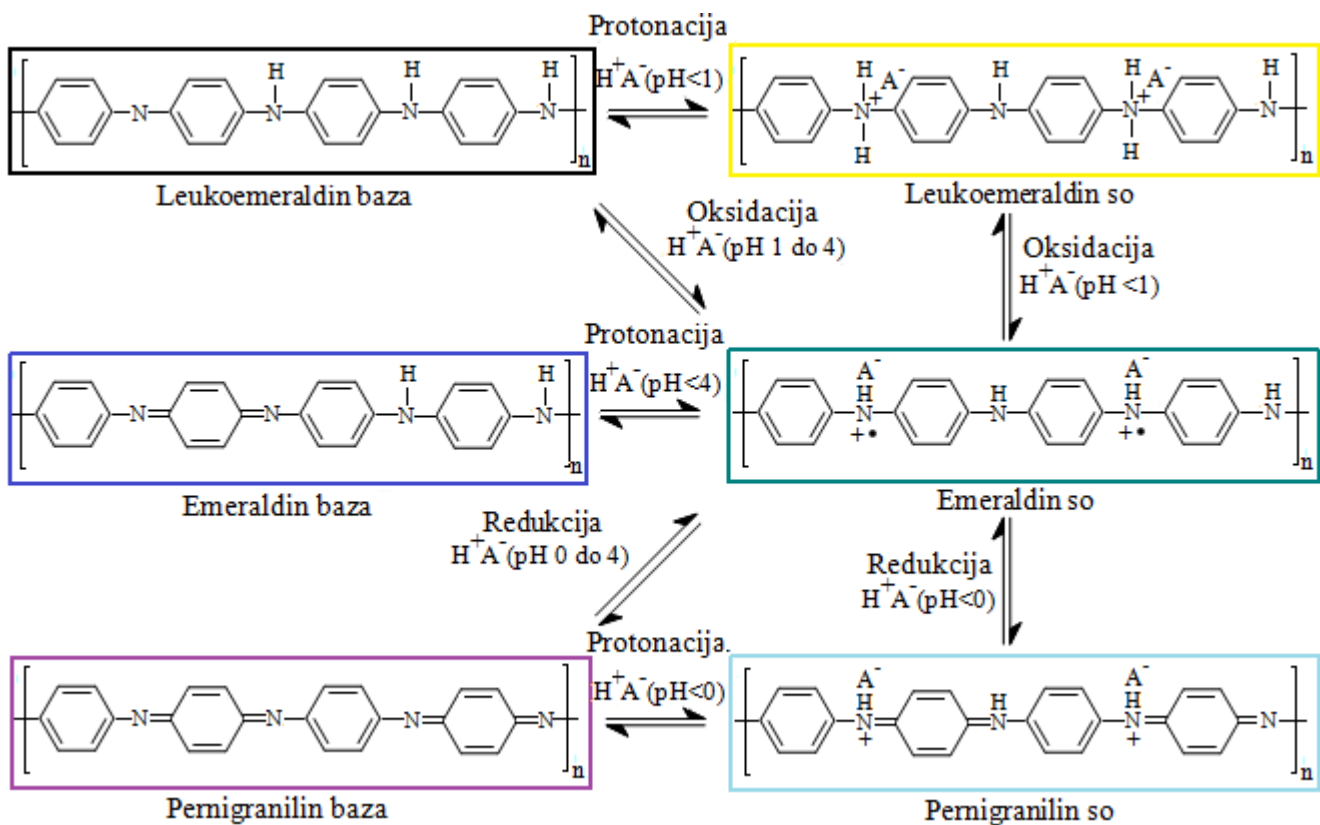


Slika 1.13. Šematski prikaz trećeg i četvrtog koraka hemijske oksidacione polimerizacije anilina.

1.4. Dopiranje PANI

Generisanje slobodnih nosilaca naelektrisanja u PANI, obično se postiže njegovom delimičnom oksidacijom ili redukcijom (redoks procesi), a uobičajeni termin za ovu pojavu je dopiranje. Dopiranje PANI je olakšano prisustvom heteroatoma azota, u konjugovanom lancu polimera, koji značajano utiču na formiranje i prirodu kvazi-čestica (polarona (čestice sa spinom) i bipolarona/solitona (čestice bez spina)), odgovornih za transport naelektrisanja. PANI može da se dopira dopantima iz rastvora, ili tokom odgovarajućeg elektrohemijskog procesa, pri čemu se formiraju radikal katjoni (p-tip nosilaca), ili radikal anjoni (n-tip nosilaca), tj. polimerne soli. Nakon toga može da usledi preraspodela naelektrisanja i formiranje dikatjona (ili dianjona) tzv. bipolarona (slika 1.14) [83,97,98].

Za protonovanje PANI, kao oksidaciona sredstva (p-dopanti) obično se koriste HA kiseline dok se, kao n-dopanti, najčešće koriste alkalni metali Li, K i Na. PANI se takođe može dopirati i organskim dopantima, poput p-toluen sulfonske kiseline (PTSA), kamforne sulfonske kiseline (CSA), dodecilbensulfonske kiseline (DBSA) i alifatičnim dopantima, poput laurinske kiselina (LA) [99]. Protonovanjem se PANI može učiniti provodnim, a procesom dedopiranja može se vratiti u neutralnu EB formu [90,100,101]. Ovi procesi su reverzibilni, (slika 1.14), što omogućava neke zanimljive primene PANI materijala. Ovaj reverzibilni mehanizam protonacije/deprotonacije PANI, do kojeg dolazi usled difuzije jona u, i iz polimera, može da se posmatra i kao punjenje i pražnjenje sekundarne baterije [83].



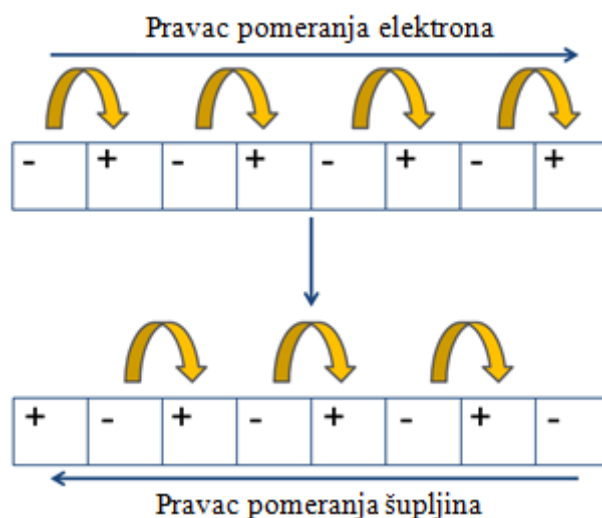
Slika 1.14. Protonacija/deprotonacija i redoks reakcije između različitih formi polianilina.

Za razliku od oksidativnog dopiranja, koje prati razmena elektrona, u rastvoru protonske kiseline dolazi do protonovanja iminskih atoma azota bez razmene elektrona. Uprkos činjenici da je atom azota iz amino grupe jača baza od iminskih azota hinonoidnog segmenta, preferentno vezivanje protona za imino ($=N-$), a ne za amino ($-NH-$) azote, dovodi do formiranja potpuno simetričnog, rezonantno stabilnog polimera, koji ima po jedan atom vodonika na svakom pozitivno naelektrisanom atomu azota, pa je najstabilniji oblik polianilina protonovana ES [101,102]. Činjenica da se PANI može dopirati protonima, a da se pritom ne promeni broj π -elektrona u sistemu, dugo je izazivala nedoumice, koje su razrešene modelom dvostepenog prelaza izolovanih, dvostruko naelektrisanih bipolarona, u polarone [103]. Iako se u početnoj fazi, iminska mesta protonuju formirajući bipolaronsku (dikatjonsku) ES, ona se naknadno preuređuje u delokalizovanu polaronsku strukturu, koju čine semihinonoidni radikal katjoni $C_6H_5-NH^+$, slika 1.13. Uprkos nekim teorijskim predviđanjima da je bipolaronsko stanje energetski povoljnije od polaronskog i činjenici da mali broj bipolarona zaista postoji u PANI lancima, opšte je prihvaćeno da su polaroni nosioci naelektrisanja koji omogućavaju visoku provodljivost PANI.

1.5. Svojstva PANI

1.5.1. Transportna svojstva PANI

Provodljivost PANI zavisi od oksidacionog stanja (određenog brojem elektrona) i stepena protonacije (određenog brojem protona) [87,94]. Samo poluoksidovani, dopirani ili protonovani oblik PANI, poznatiji kao emeraldin so (slika 1.13) ima visoku provodljivost (reda veličine metala, $\approx 10^3$ S/cm). Radikal katjon atoma azota ($-NH^+$), se u polaronskoj strukturi ponaša kao šupljina, na koju prelazi elektron sa susednog, neutralnog atoma azota i neutrliše je, a on sam postaje nova šupljina. Ovim mehanizmom preskoka, elektroni se duž polaronske strukture polimernog lanca kreću preko šupljina u jednom, a šupljine u suprotnom pravcu, što dovodi do protoka električne struje, slika 1.15. Ovakvo kretanje nije moguće duž bipolaronske strukture, jer se šupljine nalaze na dva susedna mesta u lancu [17,104,105].



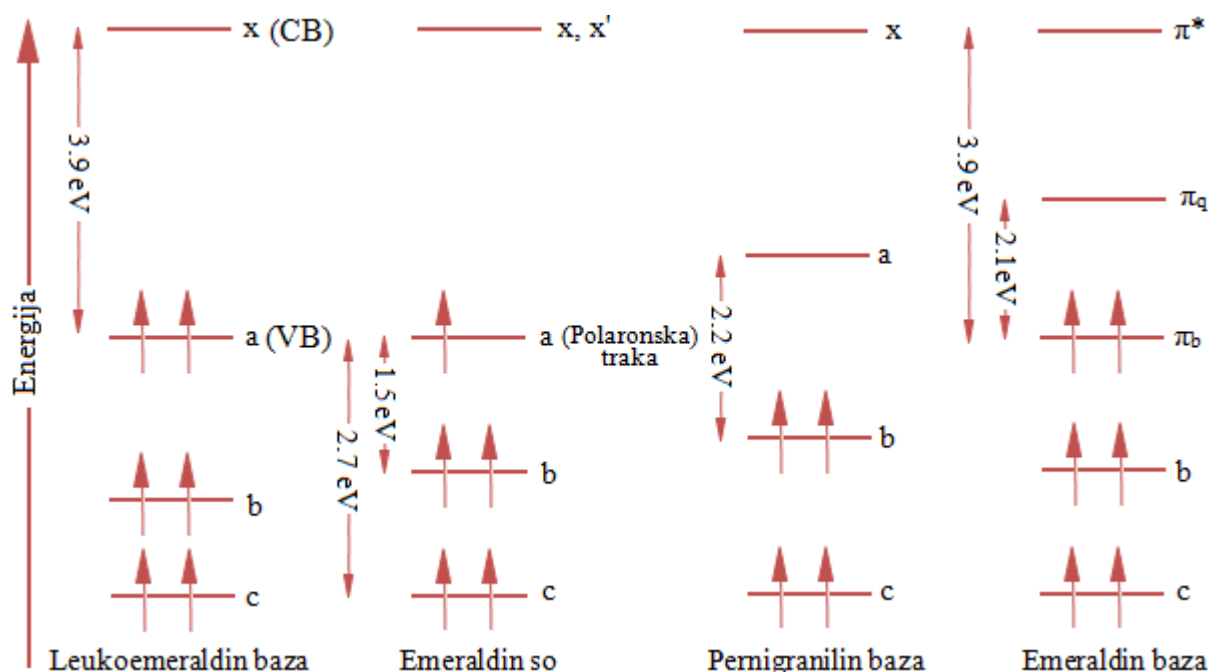
Slika 1.15. Šematski prikaz provodnog mehanizma u PANI. Oznaka (+) predstavlja radikal kation azota kao šupljinu, a oznaka (-), neutralni azot.

Pošto naelektrisanje na atomima azota može da dovede i do promene morfologije polimernog lanca i tako utiče na delokalizaciju elektrona i polaronsku strukturu, pored karakteristika dopanta, na strukturu i provodljivost PANI jako utiče i rastvarač koji se koristi tokom pripreme uzorka [100], i uslovi (temperatura i vlaga, tj. sadržaj vode u polimeru) koji vladaju tokom pripreme materijala [87].

U PNB i LB polimerima (slika 1.8(a) i (b), redom), okruženje i elektronska struktura svih atoma azota u lancu su slični, tj. N atomi su, u načelu, ekvivalentni. Zbog toga se nekoliko protonovanih ili slobodnih atoma azota može u lancu naći jedan pored drugog, što umanjuje verovatnoću formiranja polarona, a time i provodljivost pa su protonovane PNB i LB forme, izolatori [17,106].

1.5.2. Optička svojstva PANI

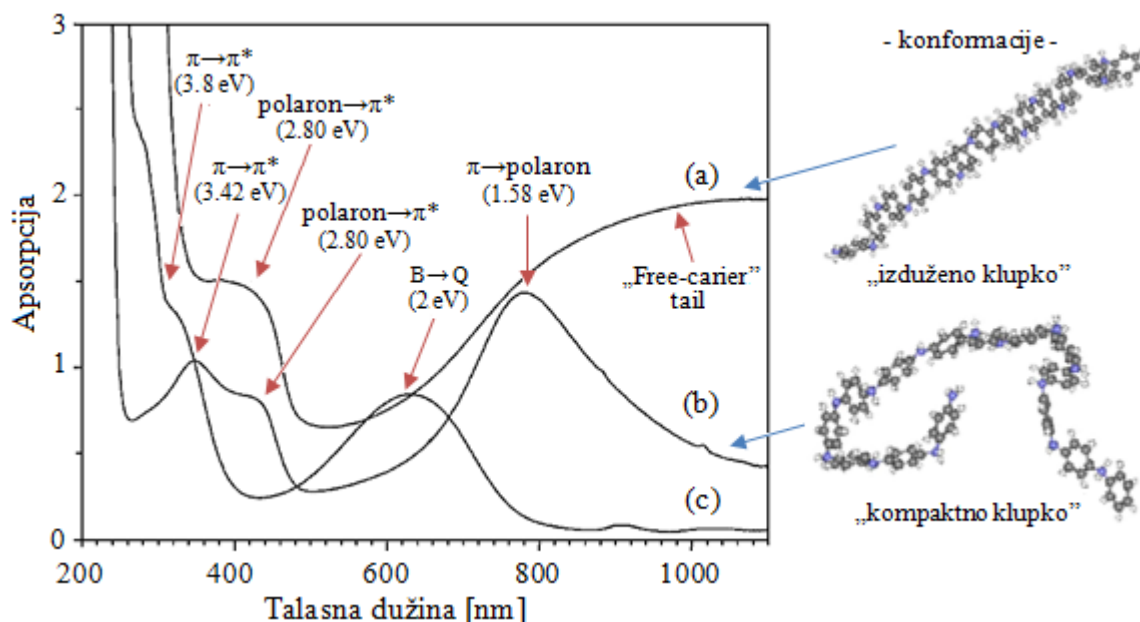
Pored dobrih fizičko-hemijskih, električnih i mehaničkih svojstava, mogućnost reverzibilnog dopiranja/dedopiranja, tj. prebacivanja („switching”) između različitih oksidacionih stanja, čini optička svojstva PANI izuzetnim, među ostalim provodnim polimerima [87,94,107,108]. Ova pojava, poznata kao elektrohromizam, koja se manifestuje vidljivom promenom boje, od prozirno žute (LBS), preko zelene (ES), plave (EB), do ljubičaste (PNB), detaljno je proučavan CV metodom u različitim elektrolitima [109]. Do elektrohromizma dolazi jer oksidaciono stanje jako utiče na elektronske nivoe u okolini E_g i shodno tome, na apsorpciju u UV/Vis oblasti spektra, što je praćeno vidljivim promenama boje. Sa druge strane, analiza UV/Vis spektara omogućava da se odrede osnovne karakteristike elektronske strukture PANI u okolini E_g . Šematski prikaz elektronske strukture različitih formi PANI u okolini E_g , prikazan je na slici 1.16 [102].



Slika 1.16. Šematski prikaz elektronske strukture u okolini E_g , različitih redoks stanja PANI. Slika adaptirana sa dozvolom Copyright©1993 Elsevier iz ref. [102] W.S. Huang, A.G. MacDiarmid, Optical properties of polyaniline, Polymer.

Kod potpuno redukovane LB forme, uočava se samo $\pi \rightarrow \pi^*$ prelaz, na 3,9 eV (320 nm), između HOMO(0) (nivo **a**, uslovno (ne radi se o energetskim zonama u pravom smislu), vrh valentne (VB) zone) i LUMO(0) nivoa (nivo **x**, uslovno, dno provodne (CB) zone), koji daje približnu širinu E_g . Kada se LB oksiduje do ES, polovina elektrona sa nivoa **a** biva uklonjena, nivo se destabilizuje i pomiče na neznatno više energije, formirajući polaronski nivo unutar E_g . Najniži nepopunjeni nivo, **x** je veoma stabilan, tako da formiranje gornjeg nivoa polaronske strukture (**x'**) ne utiče mnogo na njega, pa su nivoi **x** i **x'** gotovo degenerisani. Apsorpcija na 1.5 eV (827 nm) u ES nastaje zbog prelaska sa nivoa **b** na nivo **a** ($\pi \rightarrow$ polaron prelaz), a apsorpcija na 2.7 eV (459 nm) zbog prelaska sa nivoa **c**, na nivo **a** (prelaz HOMO(-1) \rightarrow polaron). Apsorpcija na ovim talasnim dužinama kod ES se često pripisuje i prelazu polaron $\rightarrow \pi^*$ (**a** \rightarrow **x**), a njeno poreklo i talasna dužina zavise od vrste dopanta i drugih uslova formiranja ES. Kada se ES dalje oksiduje do PNB, nivo **a** se potpuno isprazni, podiže prema sredini E_g i postaje najniži, potpuno nepopunjeni nivo. Usled prelaza **b** \rightarrow **a**, dolazi do apsorpcije na 2.2 eV (~ 530 nm, „Peierls gap” prelaz), dok apsorpcija na ~ 320 nm (3.9 eV) i kod PNB potiče od $\pi \rightarrow \pi^*$ prelaza (**b** \rightarrow **x**), uz doprinos prelaza HOMO(-1) \rightarrow **a** (**c** \rightarrow **a**). Daljom protonacijom PNB formira se PNS, usled nestanka PNB trake na ~ 530 nm dolazi do promene boje iz ljubičaste u plavu, a pojavljuje se jak PNS pik na ~ 700 nm [87] (nije prikazano na slici 1.16). U apsorpcionom spektru EB uočavaju se dva karakteristična prelaza. Kao i kod LB, apsorpcija na 3.9 eV, potiče od $\pi_b \rightarrow \pi_b^*$ (HOMO(0) \rightarrow LUMO(0)) prelaza. Apsorpcija na 2.1 eV (590 nm) potiče od ekscitonskog $\pi_b \rightarrow \pi_q$ prelaza, sa HOMO(0) nivoa lociranog na benzenoidnom prstenu (π_b), na najniži nepopunjen nivo na susednom hinonoidnom prstenu (π_q) [102].

Konkretan primer uticaja elektronskih prelaza prikazanih na slici 1.16, na eksperimentalne apsorpcione UV/Vis spektre EB i ES, prikazan je na slici 1.17.



Slika 1.17. UV/Vis spektri: ES sa (a) delokalizovanim, i (b) lokalizovanim polaronima i (c) EB. Slika adaptirana sa dozvolom Copyright©2004 Elsevier iz ref. [100] J. Laska, Conformations of polyaniline in polymer blends, J. Mol. Struct.

Geometrija osnovne konformacije oligomera i celog polimernog lanca, a naročito veličina i raspored fenilnih i fenil/hinonoidnih torzionih uglova duž lanca, značajno utiču na raspored i dužinu konjugacije, pa tako i na elektronsku strukturu i apsorpcione spektre PANI. Zbog toga se kod ES mogu pojaviti dva različita apsorpciona spektra, zavisno od toga da li je u pitanju polimer sa delokalizovanom (konformacija „izduženo klupko”), slika 1.17(a), ili lokalizovanom (konformacija „kompaktno klupko”), slika 1.17(b), polaronskom strukturom [100,111]. Kod konformacije „kompaktnog klupka”, u apsorpcionom spektru se javljaju tri trake. ApSORpcija na ~360 nm (3.42 eV) pripisuje se $\pi \rightarrow \pi^*$ elektronskom prelazu i određuje E_g polimera. Traka u vidljivoj oblasti spektra, na ~440 nm (2.80 eV) nastaje usled $\text{polaron} \rightarrow \pi^*$ prelaza, a druga široka traka na ~780 nm (1.58 eV), usled $\pi \rightarrow \text{polaron}$ (slika 1.17(b)) prelaza [94,110].

U apsorpcionom spektru ES konformacije „izduženog klupka” koja ima produženu π -konjugaciju, javljaju se dve trake, slika 1.17(a). Već pomenuta traka na 440 nm (2.80 eV) i ovde potiče od $\text{polaron} \rightarrow \pi^*$ prelaza. ApSORpciona traka, koja se kod konformacije „kompaktno klupko” nalazi na 780 nm, zamenjena je ovde širokom i intenzivnom trakom, koja potiče od apSORpcije delokalizovanim nosiocima naelektrisanja („free-carrier tail”, prelaz $\pi \rightarrow \text{delokalizovani polaron}$), i proteže se kroz celu blisku IR oblast (NIR) spektra, ukazujući na visoku električnu provodljivost materijala.

Karakteristične apSORpcione trake u spektru EB forme, prikazane su na slici 1.17(c). Traka koja potiče od $\pi \rightarrow \pi^*$ prelaza između benzenovih prstenova, pomera se sa skraćanjem konjugacije ka manjim talasnim dužinama, na ~340 nm (3.8 eV). Kao što je već rečeno, traka na ~660 nm (oko 2 eV) potiče od intramolekulskog (ekscitonskog) $B \rightarrow Q$ ($\pi_b \rightarrow \pi_q$) prelaza [87,94].

1.6. Proračuni molekula

Programski paket HyperChem [112], kojim su rađeni proračuni u ovoj Tezi, omogućava korišćenje dve bitno različite vrste metoda proračuna: molekulska mehanika i metode zasnovane na kvantnoj mehanici, u koje spadaju polu-empirijske kvantne (semi-empirical quantum, SQ), ab-initio (iz prvih principa, metoda linearne kombinacije atomskih orbitala, LCAO) i metode zasnovane na funkcionalu gustine naelektrisanja (DFT). Iako su proračuni svojstava molekula pomoću LCAO i DFT metoda obično znatno pouzdaniji i precizniji, molekulska mehanika i SQ metode su mnogo brže, što je bitno kod proračuna velikih molekula. Osim toga, zbog nesavršenosti bazisnih funkcija i

nakupljanja numeričkih grešaka pri dugim ab-initio i DFT proračunima, odgovarajuće SQ metode mogu da daju rezultate koji su, za molekulske sisteme za koje su dobro parametrizovane, bliže eksperimentalnim. Međutim, pouzdanost i tačnost rezultata, dobijenih molekulskom mehanikom ili SQ metodama, veoma zavisi od kvaliteta podataka koji su korišćeni za njihovu parametrizaciju, tj. tipa molekula za koje se koriste.

1.6.1. Molekulska mehanika

Molekulska mehanika koristi u proračunima modele klasične mehanike, izražene relativno jednostavnim analitičkim funkcijama, koji opisuju molekul kao grupu atoma povezanih hemijskim vezama, koje se istežu i sabijaju, savijaju i uvijaju duž torzionih (dihedralnih) uglova. Na primer, komponenta sile do koje dovodi sabijanje i istežanje hemijske veze, često se aproksimira Hukovim zakonom (izraz 1.9):

$$U_{spring} = \frac{1}{2}K_r(r - r_0)^2 \quad (1.7)$$

U_{spring} je potencijalna energija između dva atoma čije je ravnotežno rastojanje r_0 , a jačina hemijske veze između njih izražena je preko konstante sile K_r . Interakcije atoma koji nisu direktno u vezi uzimaju se u obzir, pomoću odgovarajućih elektrostatičkih interakcija. Suma svih ovih sila koje deluju u (i između) molekulu se naziva polje sila (force field). Da bi proračuni metodom molekulske mehanike bili pouzdani, parametri polja sila moraju da se odrede na osnovu poznatih svojstava sličnih molekula, tako da dobro odgovaraju molekulu koji se proračunava. Ako to nije moguće, ili ako nas interesuju svojstva molekula drugačijeg tipa, proračuni molekulskom mehanikom neće dati pouzdane rezultate. U HyperChem programskom paketu, postoje četiri paketa za proračune molekulskom mehanikom (MM+, AMBER, BIO+ i OPLS), čija su polja sila određena na bitno različite načine i koji daju pouzdane rezultate samo za molekule slične onima koji su korišćeni za njegovu parametrizaciju. Iako su polja sila koja koriste ova četiri paketa različita, jednačine na osnovu kojih oni funkcionišu su zasnovane na sličnim fizičkim i hemijskim veličinama i relacijama, kao što su naelektrisanje (valentnost) atoma, dužina i ugao hemijske veze i njena višestrukost, dihedralni ugao, konstanta sile, Van der Wals-ova i elektrostatička interakcija, itd. Među ovim paketima, MM+ je najopštiji. On koristi nešto drugačiji pristup parametrizaciji hemijskih veza i uglova, a elektrostatičku interakciju računa koristeći dipole, a ne atomska naelektrisanja [113,114]. Totalna energija, E_{Total} , izračunata molekulskom mehanikom nema suštinsko fizičko značenje, pa su njene vrednosti korisne samo za poređenja svojstava sličnih molekula i različitih konformacija i stanja istog molekula i za grube procene entalpije molekula. Pošto molekulska mehanika elektronske interakcije ne tretira eksplicitno, ona ne može da opiše one pojave i svojstva u kojima delokalizacija elektrona ili interakcije između molekulskih orbitala imaju presudnu ulogu, kao što su dipolni momenti, elektronski prelazi i UV/Vis spektri, formiranje i raskidanje hemijskih veza. U tu svrhu, moraju da se koriste modeli zasnovani na kvantnoj mehanici.

1.6.2. Metode zasnovane na kvantnoj mehanici

U principu, proračuni programskim paketom HyperChem, pa ni oni zasnovani na kvantnoj mehanici, nisu ograničeni veličinom molekula i ne postavljaju nikakve formalne preduslove za početne položaje atoma i prirodu hemijskih veza u sistemu koji se računa. Bazične funkcije koje se koriste u kvantnim proračunima su definisane na osnovu eksperimentalno određenih parametara i u principu ne zavise od hemijskog okruženja [114]. Međutim, da bi se proračuni velikih struktura završili u prihvatljivom vremenskom periodu, neophodni su brzi procesori i velika memorija računara.

Elektronska struktura molekula dobija se rešavanjem Šredingerove jednačine:

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (1.8)$$

gde je \hat{H} , Hamiltonov operator, koji, u principu, sadrži sve interakcije u molekulu. Totalna talasna funkcija, ψ , nam daje informacije o verovatnoći nalaženja elektrona u, i oko molekula, a E sadrži energije svih elektrona i određuje raspored i popunjenost molekulskih orbitala. Talasna funkcija ψ_i , opisuje i-tu molekulsku orbitalu i energiju elektrona u njoj, ϵ_i , tzv. orbitalnu energiju. Ako je poznata $\psi_i(r)$, može da se odredi verovatnoća nalaženja i-tog elektrona $\psi_i^2(r)dr$ u maloj zapremini dr oko r , a verovatnoća njegovog nalaženja u konačnoj zapremini τ je:

$$\int_{\tau} \psi_i^2(r)dr = 1, \quad (1.9)$$

pod uslovom da su talasne funkcije ψ_i normalizovane.

Osim za nekoliko jednostavnih slučajeva, kao što je atom vodonika, Šredingerovu jednačinu nije moguće rešiti egzaktno, pa se, zbog toga obično uvode dve aproksimacije, Born-Openhajmerova i aproksimacija nezavisnih elektrona.

Born-Openhajmerova aproksimacija je zasnovana na činjenici da su mase atomskih jezgara mnogo veća od mase elektrona, pa se tokom proračuna elektronskih interakcija (sa jezgrima i elektrona međusobno) položaji jezgara fiksiraju. To omogućava uvođenje koncepta ekvipotencijalne energetske površine (PES), kao totalne elektronske energije po svim mogućim nuklearnim koordinatama. Međutim, koncepti zasnovani na ravnotežnom stanju i geometriji, imaju nedostatak pri analizi faznih prelaza i hemijskih reakcija, koji se na PES pojavljuju kao kritične tačke [115].

Aproksimacija nezavisnih elektrona podrazumeva da se svaki elektron kreće u polju ostalih $n-1$ elektrona u molekulu, na osnovu čega se totalni elektronski Hamiltonijan aproksimira sumom Hamiltonijana. Smatra se i da je interakcija elektrona u molekulu trenutna i da oni teže da izbegnu jedni druge po Paulijevom principu isključenja, tj. da je totalna ψ_e antisimetrična. To dovodi do izmenske interakcije i slabljenja Kulonskog odbijanja među elektronima i snižava energije njihovih stanja.

Kvantno-mehanički proračuni programskim paketom HyperChem zahtevaju da se, na osnovu pretpostavljenog naelektrisanja i spinske multipletnosti molekula, kao početni parametri proračuna, zadaju broj elektrona (N) i broj α -spinova, tj. spinova sa orijentacijom „na gore”. Smatra se da svi preostali elektroni imaju β -spinove, sa orijentacijom „na dole”. U ab-initio metodi N je ukupan broj elektrona, a u SQ metodama, to je broj valentnih elektrona u molekulu. Multipletnost je određena vrednostima ukupnog spinskog momenta i ima vrednost jedan za singlet, dva za dublet, tri za triplet i četiri za kvartet.

1.6.3. Metoda linearne kombinacije atomskih orbitala (LCAO)

Zbog velikog broja čestica u molekulu, rešavanje Šredingerove jednačine zahteva i rešavanje velikog broja komplikovanih integrala. LCAO metoda u proračun uključuje sva jezgra i elektrone u sistemu, a integrale rešava bez aproksimacija. Zbog toga ona obično daje veoma pouzdane rezultate, ali se zbog svoje složenosti i dugog vremena koje zahteva za proračune, uglavnom koristi za male i molekule srednje veličine. Izbor seta bazisnih funkcija, koje opisuju atomske orbitale, takođe utiče na tačnost rezultata dobijenih LCAO proračunima. Programski paket HyperChem podržava veliki broj setova bazisnih funkcija, od kojih se najčešće koriste bazisi kod kojih su talasne funkcije zadate:

a) Slejterovim funkcijama (STO) aproksimiranim Gaus-ovim funkcijama. Opšti oblik Slejterove talasne funkcije u polarnom (sfernom) koordinatnom sistemu ima oblik [113]:

$$\chi_{\zeta,n,l,m}(r, \theta, \varphi) = N Y_{l,m}(\theta, \varphi) r^{n-l} \exp(-\zeta r) \quad (1.10)$$

gde je N normalizaciona konstanta, n - osnovni kvantni broj, ζ - konstanta povezana sa efektivnim naelektrisanjem jezgra, a l i m su ugaoni kvantni brojevi. Osnovne atomske STO orbitale dobijene su kao egzaktna rešenja Šredingerove jednačine za vodonikov atom i one čine kompletan osnovni bazisni set. Najjednostavniji STO bazisi su STO-1G i STO-1G* (H i He), a najslabiji, STO-6G i

STO-6G* (H do Xe) [114]. Brojevi ispred slova „G” označavaju broj Gaus-ovih funkcija kojima se aproksimira odgovarajuća Slejterova funkcija, a u zagradama su dati atomi za koje određeni bazisni setovi postoje.

b) Gausovim funkcijama (G), različite složenosti, od 3-21G, 3-21G* i 3-21G** (H do Ar) do 6-311G, 6-311G* i 6-311G**(H do Ar) [114]. Prvi broj označava broj Gausovih funkcija kojima se aproksimira jedna orbitala, * znači da je bazisu dodata odgovarajuća polarizaciona funkcija (funkcija koja pokriva nepopunjena stanja, d-tipa za elemente prvog reda i nadalje, pa onda f-tipa, itd.), **-da je pored d-funkcije, bazisu dodata i funkcija p-tipa na H i He, 21-da su valentne orbitale „razdvojene” u 2 tipa, od kojih su „unutrašnje” opisane sa 2 bazisne funkcije, a „spoljašnje” sa jednom, pri čemu svaki tip ima posebnu vrednost ζ i slično tome 311, da su valentne orbitale „razdvojene” u tri grupe, sa različitim vrednostima ζ . U Dekartovom koordinatnom sistemu, opšti oblik Gausove funkcije ima oblik [113]:

$$\chi_{\zeta, l_x l_y l_z}(x, y, z) = N x^{l_x} y^{l_y} z^{l_z} \exp(-\zeta r^2) \quad (1.11)$$

gde zbir l_x , l_y i l_z određuje tip orbitale, (npr. $l = l_x + l_y + l_z = 1$ opisuje *s* orbitalu, $l = 2$, *p* orbitalu itd.)

HypeChem podržava i veliki broj drugih bazisnih setova, zasnovanih uglavnom na funkcijama Gausovog tipa, koji omogućavaju precizna izračunavanja specifičnih sistema i (ili) molekulskih svojstava. Nestandardna i veoma korisna opcija koju poseduje HyperChem je mogućnost korišćenja različitih bazisnih setova za različite atome, tokom jednog te istog proračuna molekulskog sistema.

I DFT metoda rešava Šredingerovu jednačinu uzimajući u obzir sve elektrone u sistemu, sa tom razlikom što, kao suštinsku karakteristiku osnovnog stanja, DFT metoda koristi funkcional elektronske gustine. Zbog toga su DFT proračuni u principu brži (ali „siromašniji” fizičkim uvidom u sistem koji se računa) nego odgovarajući LCAO proračuni, ali su i dalje znatno sporiji od SQ proračuna.

1.6.4. Polu-empirijske kvantnomehantičke metode

Proračuni polu-empirijskim kvantnim (SQ) metodama su znatno sporiji od proračuna molekulskom mehanikom, ali su znatno brži od LCAO i DFT proračuna, pa su pogodni za prilično pouzdane proračune većih molekulskih sistema. Ove metode u proračune eksplicitno uključuju samo valentne elektrone, a zanemaruju ili aproksimiraju i neke tipove integrala, koje ab-initio metode eksplicitno rešavaju. SQ metode koriste biblioteke integrala, koji su određeni tako da reprodukuju eksperimentalno izmerene veličine, kao što su dužine veza i karakteristični uglovi, elektronske energije, toplota formiranja, UV/Vis spektri i IR spektri, ili na osnovu ab-initio proračuna, a kvalitet ove parametrizacije suštinski određuje i kvalitet proračuna određenom SQ metodom [114].

Extended Hückel (EH) je najjednostavnija među SQ metodama, koja koristi osnovni oblik aproksimacije nezavisnih elektrona, a molekulске orbitale i njihove svojstvene energije određuje direktnim rešavanjem standardnog svojstvenog problema. Na taj način E_{Total} se dobija kao suma svih energija molekulskih orbitala. Za razliku od EH metode, metode koje zanemaruju diferencijalno prekrivanje različitih atomskih orbitala (Neglect of Differential Overlap, NDO), kao što su CNDO (Complete-NDO) i INDO (Intermediate-NDO), uračunavaju i međusobno odbijanje elektrona, pa jednačine postaju nelinearne, a energije orbitala zavise i od njihove popunjenosti. U metodama, kao što su MNDO, MINDO/3, AM1 i PM3, atomska jezgra su zamenjena parametrizovanim „core” jezgrima, u koja su uključeni i hemijski „neaktivni” elektroni atomskog kora, pa se samo različite interakcije valentnih elektrona proračunavaju direktno. Od SQ metoda programskog paketa HyperChem, najčešće se koriste AM1 i PM3 (u pitanju je ista metoda, sa različitom parametrizacijom), koje daju pouzdane vrednosti različitih svojstava velikog broja molekula. Pomoću NDO metoda može da se odredi struktura molekulске konformacije u osnovnom

stanju, entalpija formiranja, raspodela naelektrisanja, multipolni momenti, elektronska struktura molekularnih orbitala, na osnovu koje može da se izračuna jonizacioni potencijal i afinitet prema elektronu, UV/Vis i infracrveni (IR) vibracioni spektri. ZINDO metode su posebno parametrizovane za rad sa molekulima koji sadrže prelazne metale, pri čemu je ZINDO/1 metoda bolja za optimizaciju molekularne strukture, a ZINDO/S je najbolja SQ metoda za proračune UV/Vis spektara. Pošto je parametrizacija SQ metoda urađena uglavnom na osnovu rezultata dobijenih za molekule u gasnoj fazi, efekti do kojih dolazi u rastvorima, pogotovo polarnim, moraju posebno da se uzmu u obzir, za šta u paketu postoje odgovarajuće opcije.

1.6.5. Tipovi molekulskih proračuna

Svi proračuni u programskom paketu HyperChem sadrže tri osnovna koraka:

- definisanje geometrije molekula od koje proračun polazi.
- izbor metode proračuna i podešavanje njenih parametara u odgovarajućem meniju.
- izbor tipa proračuna i njegovo podešavanje u odgovarajućem meniju.

Osnovni tipovi proračuna koja omogućava HyperChem su:

- Optimizacija geometrije, tj. strukture molekula, uključujući i prelazna stanja pri promeni konformacije ili hemijskoj reakciji.
- Single-point (SP) proračuni (u izabranoj tački PES) koji omogućavaju proračune širokog spektra svojstava molekula, za datu, obično ravnotežnu konformaciju.
- Molekulska dinamika, koja može da uključi Langevine dinamiku i Monte-Karlo simulacije.

Većinu ovih proračuna je moguće uraditi kvantnim metodama, dok je molekulska mehanika posebno pogodna za početne optimizacije geometrije molekula i proračune molekulske dinamike.

1.6.6. Optimizacija strukture molekula

Geometrijska optimizacija je postupak pronalaženja onog skupa koordinata molekula, za koji je njegova potencijalna energija V minimalna, tj. $\frac{\partial V}{\partial r_i} = 0$. Pri tome treba imati na umu da je PES molekula veoma kompleksna, čak i ako on ima samo nekoliko torzionih uglova. Zbog toga može da se desi da tokom optimizacije molekul ne može da pređe neku od potencijalnih barijera, pa pronađeni minimum može da bude lokalni, a ne globalni. To može da se prevaziđe pomoću proračuna metodom molekulske dinamike, na povišenoj (recimo sobnoj) temperature ili višestrukom optimizacijom sistema, polazeći od bitno različitih početnih konformacija.

Tokom optimizacije strukture kvantnim metodama, geometrija molekula se menja iterativno, pri čemu se u svakoj iteraciji rešava Šredingerova jednačina, sve dok se, u okviru zadate greške, ne nađe geometrija stabilne konformacije sa najnižom energijom. Zbog toga geometrijska optimizacija ab-initio metodom traje mnogo duže nego optimizacija SQ metodama, dok je optimizacija metodama molekulske mehanike obično veoma brza, čak i za sisteme sa više od 100 atoma. Međutim, ab-initio proračuni najčešće (ali ne nužno) daju geometrije koje su najbliže eksperimentalnim, a one dobijene molekulskom mehanikom obično najviše odstupaju. Među SQ metodama, AM1 i PM3 omogućavaju pouzdane optimizacije velikog broja različitih molekulskih sistema od interesa. Zbog činjenice da su određeni programi molekulske mehanike parametrizovani samo za određene klase molekula, za neke kombinacije program-molekul, uopšte nije moguće uraditi geometrijsku optimizaciju [114].

1.7. Proračuni svojstava molekula

„Single point” (SP) proračuni omogućavaju da se odrede različita svojstva molekula u određenoj stacionarnoj tački PES, obično u onoj koja je dobijena optimizacijom strukture. Izračunavanje totalne talasne funkcije molekula bilo kojim od samosaglasnih ((Self-Consistent

Field, SCF) proračuna, omogućava da se odredi raspodela elektronske i spinske gustine i sve veličine koje iz njih proizilaze, kao što su E_{Total} i njeni izvodi, energije i koeficijenti molekulskih orbitala u osnovnom, ili pobuđenom stanju, elektronski UV/Vis i IR vibracioni spektri, električni momenti, raspodela elektrostatičkog potencijala (ESP) itd. [115].

1.7.1. Elektronska struktura i molekulske orbitale

HyperChem jednoznačno izračunava orbitalnu energiju svake molekulske orbitale. Prema molekulske-orbitalnoj (MO) teoriji, svaki molekul je opisan odgovarajućim skupom molekulskih orbitala, pri čemu je talasna funkcija i -te molekulske orbitale, ψ_i određena ponderisanom sumom orbitala ϕ_μ , atoma od kojih je molekul sačinjen [114]:

$$\psi_i = \sum_{\mu} C_{\mu i} \phi_{\mu} \quad (1.12)$$

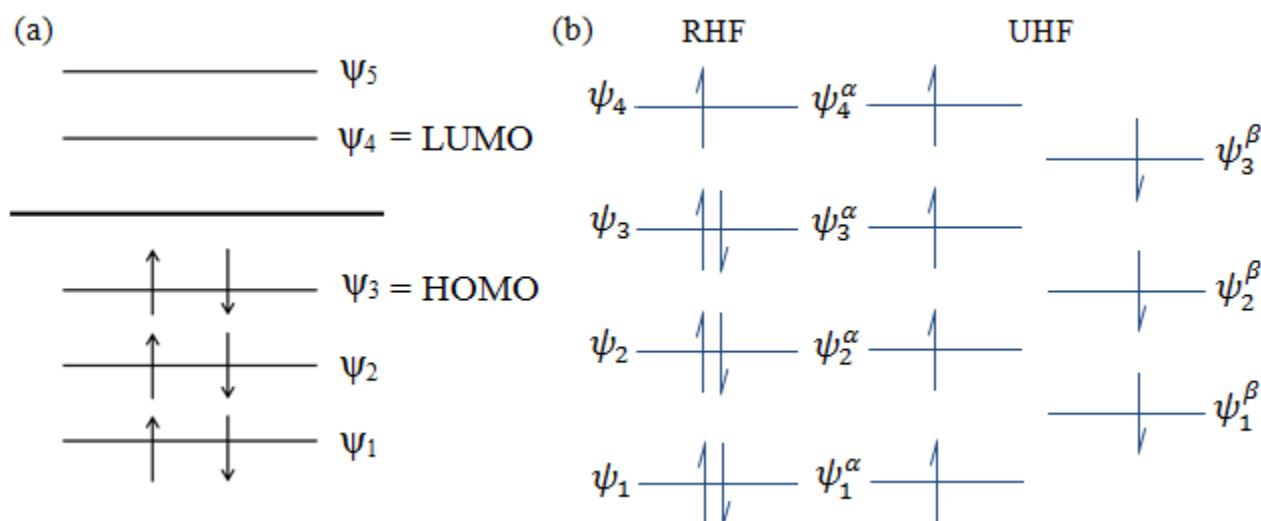
Sve molekulske orbitale su kombinacija istih atomskih orbitala i razlikuju se samo po vrednostima koeficijenata $C_{\mu i}$, koji određuju udeo μ -te atomske orbitale u i -toj molekulskoj orbitali, a dobijaju se iz uslova da E_{Total} sistema u osnovnom stanju bude minimalna. Ovaj metod proračuna MO se naziva još i LCAO metod, a HyperChem ga koristi u svim svojim ab-initio i SQ proračunima. MO mogu da budu popunjene ili nepopunjene (virtuelne), a čak i ako se koriste mali bazisni setovi atomskih orbitala, ukupan broj MO premašuje broj zauzetih za faktor od oko 2. Popunjavanje MO elektronima počinje od orbitala sa najnižom energijom i traje dok se ne iscrpe ukupan broj elektrona u molekulu. Pomoću ovako određenih MO može da se analizira stabilnost različitih molekulskih konformacija, elektronski spektri, raspodela naelektrisanja i električni momenti, raspodela ESP, pa i hemijska reaktivnost molekula. Na primer, položaj HOMO(0) molekulske orbitale omogućava dobru procenu prvog jonizacionog potencijala (Kopmanova teorema), a prostorna raspodela naelektrisanja i elektrostatičkog potencijala ukazuje na položaje u molekulu koji su pogodni za određene hemijske interakcije. Odgovarajućim proračunima može se proučavati i raskidanje i formiranje hemijskih veza.

1.7.2. Totalna energija molekula

Totalna energija molekula, E_{Total} , se dobija približnim rešavanjem Šredingerove jednačine, pomoću koncepta LCAO i MO teorija, što kao rezultat daje talasnu funkciju osnovnog i određenog broja pobuđenih stanja molekula. Prvo se izračunava matrica čiji su elementi integrali koji određuju različite interakcije atomskih orbitala, među kojima su najvažniji tzv. integrali prekrivanja. U drugom koraku se određuju LCAO koeficijenti, $C_{\mu i}$. EH metoda, na taj način direktno određuje koeficijente i energije molekulskih orbitala. Ab-initio i NDO metode iterativno ponavljaju ova dva koraka, jer osim od integrala prekrivanja, elementi matrice koji definišu energije orbitala zavise i od koeficijenata, tj. popunjenosti zauzetih orbitala. Procedura se završava kada se koeficijenti i izračunate energije ne menjaju, u okviru nekog zadatog (dovoljno malog) intervala. Takvo rešenje je samosaglasno, zbog čega su ovakvi proračuni poznati i kao samosaglasni (SCF) [114]. E_{Total} koju daju kvantni proračuni paketa HyperChem, sastoji se od sume svih elektronskih i energije odbijanja svih jezgara. Na osnovu E_{Total} mogu se izračunati i sve sile koje deluju na jezgra, što omogućava optimizaciju geometrije, izračunavanje konstanti sila, IR modova i molekulske dinamičke trajektorije. Sve SCF metode daju i podatke iz kojih može da se odredi entalpija (H) formiranja molekula. SQ metode određuju tu veličinu direktno, kao razliku vezivne (E_b) energije molekula i zbira energija atoma koji ga sačinjavaju. Za molekule za koje su dobro optimizovani, AM1 i PM3 proračuni daju H koje obično ne odtupaju više od 10 kcal/mol od eksperimentalnih. H je moguće odrediti i pomoću LCAO proračuna, i to kao razliku totalne energije molekula i zbira totalnih energija njegovih sastavnih delova, tj. atoma ili manjih molekula. Kada je $H > 0$, formiranje molekula zahteva dodavanje energije, da bi se prevladale određene barijere, a za $H < 0$, pri formiranju molekula se oslobađa energija. Na taj način se analizom toplote formiranja reaktanata i produkata reakcije, može ispitati hemijska ravnoteža sistema.

1.7.3. Multiplettnost, konfiguraciona interakcija i Møller-Plesset korelaciona energija

Zadata vrednost naelektrisanja određuje da li je molekularni sistem neutralan, pozitivno (katjon), ili negativno naelektrisan (anjon). Većina stabilnih organskih molekula, u osnovnom stanju ima paran broj elektrona (dva elektrona sa suprotnim spinovima u svakoj ljusci) i spinsku multiplettnost $(2S+1)=1$ ($S=0$, singlet), radikali sa jednim nesparesnim elektronom imaju spinsku multiplettnost dva ($S=1/2$, dublet), a molekuli sa dva nesparesna elektrona obično imaju spinsku multiplettnost tri ($S=1$, triplet). Neki, veoma simetrični molekuli, kao što je kiseonik, i većina bi-radikala (metastabilne forme nastale raskidanjem nekih veza u molekula) često imaju tripletno osnovno stanje [114]. Ako se molekul nalazi u singletnom osnovnom stanju i ako se ne očekuje raskidanje neke hemijske veze, onda se za proračune najčešće koristi „restricted” Hartree-Fock (RHF) metoda, gde sve MO imaju po dva uparena elektrona, sa različito orijentisanim spinovima (jedan α i jedan β elektron), koji imaju istu energiju i dele istu prostornu talasnu funkciju. Tako se ukupan broj od N elektrona raspoređuje na $N/2$ različitih MO. Na slici 1.18 prikazan je: (a) raspored i popunjenost nivoa u molekulu u singletnom ($S=0$) osnovom stanju, (b) u dubletnom stanju ($S=1/2$), određen RHF, tj. UHF proračunima.



Slika 1.18. Šematski prikaz popunjenosti nivoa molekula: (a) u singletnom ($S=0$) osnovnom stanju, (b) u dubletnom stanju ($S=1/2$), određen RHF, tj. UHF proračunima.

Ako se jedan elektron pobudi iz HOMO(0) u LUMO(0) orbitalu molekula u $S=0$ stanju, (slika 1.18 (a)), a spin pobuđenog elektrona se ne menja, spin molekula je i dalje $S=0$, a stanje je singlet. Ako se spin pobuđenog elektrona promeni, spin molekula je $S=1$, a stanje postaje triplet. Ako se jedan elektron doda u LUMO orbitalu, molekul postaje anjon, sa spinom $S=1/2$, a stanje je dublet.

Sistemi sa otvorenom ljuskom (slika 1.18 (b)), obično se proračunavaju „unrestricted” Hartree-Fock (UHF) metodom, koja elektronima sa različitim spinovima dodeljuje različite MO. U ovakvim sistemima neki od spinova ostaju nesparesni, a elektroni sa onom orijentacijom spina kojih ima više, jače odbijaju jedni druge („exchange”, tj. izmensko odbijanje), pa elektroni sa spinovima α i β , koji čine par, mogu da zauzimaju različite MO. Kada se UHF proračuni primene na molekule u singletnom stanju, obično (ali ne uvek) se dobijaju rezultati veoma slični onim koje daje znatno brža RHF metoda, jer elektroni prirodno teže da se upare u MO. Kod molekula u singletnom stanju UHF metoda se koristi kada se očekuje raskidanje neke od hemijskih veza i kada u molekulu postoje atomi (recimo N i O) i grupe na kojima se očekuje značajna koncentracija nezasićenog naelektrisanja.

Preciznije određivanje energija popunjenih i nepopunjenih MO i njihov pravilniji raspored, dobijaju se proračunima koji u obzir uzimaju i konfiguracionu interakciju (CI), pomoću linearnih

kombinacija oteženjenih HF determinanti. Razlika elektronske energije izračunate na SCF nivou i ovako izračunate energije, daje meru korelacione energije elektrona u molekulu, koja uzima u obzir tendenciju elektrona da izbegnu jedni druge i tako snižava totalnu energiju [114].

CI proračuni paketom HyperChem, mogu se uraditi za sledeće elektronske konfiguracije:

- singletno osnovno stanje sa zatvorenom ljuskom (i SQ i LCAO metodom)
- pobuđena singletna stanja (samo SQ metodama)
- dublete i triplete osnovnih stanja sa otvorenom ljuskom (samo SQ metodama).

HyperChem može da radi CI proračune prema energetskom kriterijumu, uzimajući u obzir sve popunjene (HOMO) i nepopunjene (LUMO) orbitale, čija je razlika energija unutar zadatog energetskog opsega, ili orbitalnom kriterijumu, po kome se CI interakcija računa samo unutar intervala eksplicitno određenog odabranom HOMO i LUMO orbitalom. Ako se koristi orbitalni kriterijum, moraju da se uključe sve ili nijedna od degenerisanih orbitala. Na osnovu ovih proračuna mogu da se:

- dobiju elektronski, tj. UV/Vis spektri,
- odrede energije ekscitovanih stanja,
- analizira singlet-triplet cepanje,
- analizira formiranje ili raskidanje veza i spinsko sprezanje, koje prati promena multipliciteta, na primer, kod disocijacije H₂,
- analiziraju disperzione sile.

U velikim molekulskim sistemima, mnogo orbitala može da se nađe u malom opsegu energije, pa će, ako se koristi energetski kriterijum, veličina CI matrice i dužina trajanja proračuna veoma zavistiti od zadate vrednosti maksimalne energije ekscitacije. Ta vrednost mora da bude dovoljno velika da bi izračunati rezultati bili pouzdani, ali ne prevelika, da proračun ne bi trajao predugo. Parametrizacija metoda MINDO/3, MNDO, AM1 i PM3, već uključuje neke CI efekte, pa njihovo eksplicitno uvođenje u račun, ne mora nužno da poboljša tačnost rezultata proračuna.

1.7.4. Proračuni elektronskih prelaza i UV/Vis spektri

Koristeći ab-initio ili bilo koju SQ metodu, izuzev metode EH, „single-excited” CI proračunima mogu da se dobiju razlike energija između osnovnog (na koje ovi proračuni ne utiču, Brillouinova teorema) i pobuđenih elektronskih stanja molekula i iz njih odredi njegova apsorpcija u UV/Vis oblasti spektra. Eksperimentalni UV/Vis spektri su najčešće određeni elektronskim prelazima između nekoliko HOMO i nekoliko LUMO nivoa, oko energetskog procepa. Frekvencija tako dobijenih elektronskih prelaza je data kao:

$$\nu = \frac{E_f - E_i}{h}, \quad (1.13)$$

a bezdimenziona sila oscilatora (intenzitet prelaza), kao:

$$f_{i \rightarrow f} = \left(\frac{2m}{3e^2 \hbar^2} \right) (E_f - E_i) |d_{fi}|^2, \quad (1.14)$$

gde „i” označava početno, a „f” krajnje stanje prelaza, sa odgovarajućim energijama, E_i i E_f , d_{fi} je dipolni moment prelaza, a h je Plankova konstanta. U obzir se uzimaju samo dipolni prelazi, koji se određuju iz sopstvenih vektora odgovarajućih stanja, kao [114]:

$$d_{fi} = \langle \phi_f | \sum_k r_k | \phi_i \rangle \quad (1.15)$$

gde je k ukupan broj elektrona koji su uključeni u proračune prelaza.

1.7.5. Proračuni vibracionih spektara

U okviru SP proračuna moguće je proračunati i vibracione spektre, što podrazumeva određivanje frekvencija vibracija i intenziteta normalnih modova, prikaz normalnih modova kao

vektora pridruženih atomima koji doprinose njihovom nastanku i njihovu animaciju. HyperChem može da računa vibracione spektre ab-initio i svim SQ metodama, izuzev metode EH. Tačnost proračuna zavisi od izbora SQ metode (prilagođenosti njenih parametara određenom molekulu), ili vrste i veličine bazisa ab-initio metode. Generalno, AM1 i PM3 bolje reprodukuju eksperimentalne vibracione spektre, nego CNDO i INDO metode. Proračuni energije i sila u molekulu su kvantno-mehanički, ali je vibraciona analiza, klasična. Frekvencije vibracija se računaju u harmonijskoj aproksimaciji, što znači da potencijalna energija u okolini ravnotežnog položaja atoma (ravnotežna dužina veze) ima kvadratnu zavisnost od koordinata. Ako se vibracioni spektri računaju za molekulsku strukturu koja nije dobro optimizovana ili je sama po sebi nestabilna, mogu da se pojave i vibracioni modovi sa negativnom frekvencijom („meki” modovi), čiji vektori (u prostoru) ukazuju na moguće puteve promene strukture molekula, ili njenog raspada. Zbog toga je važno da se, pre proračuna vibracionih spektara, struktura molekula što bolje optimizuje i da se optimizacija i proračuni vibracionih spektara, po mogućnosti, rade istim metodom i na istom nivou tačnosti. Treba imati na umu i da izračunate frekvencije jako anharmoničnih, jako spregnutih i modova sa velikom amplitudom, mogu značajno da odstupaju od eksperimentalnih vrednosti.

Na osnovu analitički izračunatih prvih izvoda, numerički se računa Hesijan-matrica drugih izvoda totalne energije u odnosu na ravnotežne položaje jezgara atoma. Pomeraji atoma q_i , normirani na njegovu masu m_i , mogu se u Dekartovom koordinatnom sistemu prikazati kao [114]:

$$q_i = m_i^{1/2}(x_i - x_i^e) \quad (1.16)$$

gde je x_i^e koordinata ravnotežnog položaja atoma. Na osnovu toga, kinetička energija vibracija N atoma oko ravnotežnog položaja T je data kao:

$$T = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{dq_i}{dt} \right)^2 \quad (1.17)$$

Vibraciona potencijalna energija, $U = U(q_1, \dots, q_N)$, zavisi od E_{Total} .

U ravnotežnom položaju, U ima minimum, pa je $\nabla U = 0$, (∇ -gradijent):

$$\left(\frac{\partial U}{\partial q_i} \right)_e = 0 \quad (1.18)$$

Ako su vibracije male (stabilna konformacija, jake hemijske veze, niske temperature), mogu da se zanemare članovi višeg reda razvoja U oko ravnotežnog položaja, pa se U može prikazati jednačinom:

$$U = U_e + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \sum_{j=1}^{3N} u_{ij} q_i q_j \quad (1.19)$$

$$u_{ij} = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial q_i \partial q_j} \right)_e \quad (1.20)$$

Sistem od $3N$ linearnih diferencijanih jednačina, sa $3N$ nepoznatih q_j , može se prikazati u matičnom obliku:

$$UL = L\Lambda, \quad (1.21)$$

gde je matrica U , Hesijan sa elementima u_{ij} , koji su definisani jednačinom (1.20), a L i Λ su matrice svojstvenih vektora i svojstvenih vrednosti sistema, redom, koji se mogu dobiti dijagonalizacijom jednačine (1.21). Svaka svojstvena vrednost L_{ki} odgovara jednoj normalnoj koordinati, Q_k .

$$Q_k = \sum_{i=1}^{3N} L_{ki} q_i \quad (1.22)$$

kako je U matrica unitarne transformacije, jednačina (1.22) se može napisati kao:

$$q_i = \sum_{k=1}^{3N} L_{ki} Q_k \quad (1.23)$$

Jednačina (1.23) se može u potpunosti izraziti preko normalnih koordinata Q_k :

$$\frac{d^2 Q_k}{dt^2} + \lambda_k Q_k = 0 \quad (1.24)$$

gde je $k = 1, 2, \dots, 3N$, a λ_k su svojstvene vrednosti sistema.

Prema ovom modelu, atomi harmonijski osciluju u fazi, duž normalnih koordinata, a frekvencije vibracija, ν_i , su sa svojstvenim vrednostima, λ_i , povezane jednačinom:

$$\nu_i = \frac{\lambda_i^{1/2}}{2\pi} \quad (1.25)$$

Kao i ostali proračuni, vibracioni proračuni ab-initio metodom obično traju mnogo duže nego proračuni SQ metodama.

1.8. Molekulska dinamika

Molekulska dinamika računa položaje i brzine atoma i molekula, na osnovu njihovih vrednosti u odabranom početnom trenutku, a sile koje deluju na svaki atom, kao negativni gradijent potencijalne energije [114]:

$$F_i = -\frac{\partial U}{\partial r_i} \quad (1.26)$$

Na taj način, numeričkom integracijom Njutnovih jednačina kretanja, simulira se ponašanje sistema na zadatoj temperaturi T, unutar faznog prostora, definisanog položajima i brzinama atoma. Ako je temperatura T dovoljno visoka, molekuli mogu da pređu eventualne potencijalne barijere, pa ovi proračuni pružaju dragocene informacije o broju, strukturi i verovatnoći pojavljivanja molekulskih konformacija i nekim njihovim termodinamičkim svojstvima. Pošto se u svakom koraku simulacije računa totalna talasna funkcija molekula i PES, pa onda, na osnovu njih, sve sile koje deluju u sistemu, proračuni molekulske dinamike ab-initio ili SQ metodama, ograničeni su računarskim resursima na relativno male molekulske sisteme [115]. Zbog toga se, bar u početnoj fazi proučavanja većih molekula, za proračune molekulske dinamike koriste metode molekulske mehanike.

1.9. Struktura i svojstva CeO₂

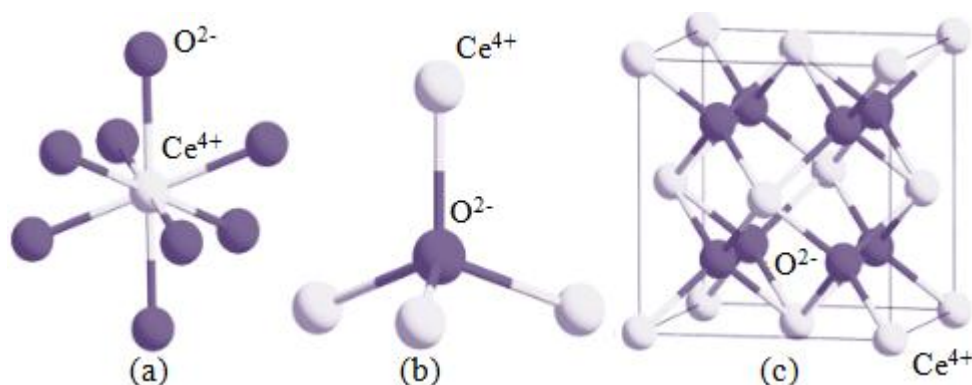
U lantanoide, grupu metala koji se još nazivaju i „retke zemlje” ubraja se 15 elemenata od lantana do lutecijuma i još 2 elementa, skandijum i itrijum, koji se u periodnom sistemu, nalaze iznad lantana. Lantanoidi se obično dele u dve grupe. Prvu čine laki (cerijumovi) lantanoidi, koji obuhvataju sve elemente do europijuma (La, Ce, Pr, Nd, Pm i Sm) i imaju dhcp («dupla», gusto pakovana, heksagonalna, hcp) strukturu, osim Ce koji ima površinski centriranu kubnu (fcc) strukturu, imaju mali magnetni moment i antiferomagnetni su, osim La, koji je paramagnetan. U drugu grupu spadaju teški (itrijumovi) lantanoidi, koji su trovalentni osim Eu i Yb koji su dvovalentni i uglavnom imaju hcp strukturu i veliki magnetni moment. Gd, Tb, Dy, Ho i Er su feromagnetni, dok je Lu paramagnetan. Kod Eu, koji ima prostorno centriranu kubnu (bcc) strukturu i antiferomagnetan je, jedan provodni (s-d) elektron prelazi u f-ljusku, pa Eu ima polu-popunjenu f-ljusku (7f) kao i Gd, koji ima hcp strukturu i feromagnetan je [116].

Cerijum je prvi element u periodnom sistemu sa delimično popunjenom f-orbitalom [117] i najreaktivniji lantanoid. Elektronska konfiguracija [Xe]4f²6s² je ista i za cerijum(III) i za cerijum(IV) [118]. Jedinstvena elektronska struktura i fascinantna svojstva Ce-metala uslovljena su jakom lokalizacijom, korelacijom i kulonskim odbijanjem f elektrona [119]. Zavisno od spoljašnjih uslova, Ce može da kristališe po najmanje pet različitih rešetki, a zbog blizine f-ljuske Fermijevom nivou, otprilike 0.67 elektrona može relativno lako da prođe u provodnu zonu, pa Ce može da ima formalnu valencu, 3+ ili 4+. Oksidaciono stanje Ce⁴⁺, sa elektronskom strukturom [Xe]4f⁰ i nepopunjenom f-ljuskom je stabilnije od stanja [Xe]4f¹, sa delimično popunjenom f-ljuskom, koje ima jon Ce³⁺. Ce³⁺ ima dva elektronska nivoa, ²F_{5/2}(L=3, S=1/2, J=L-S=5/2, što je spektroskopsko stanje koje Ce ima i u Ce-metalu) i ²F_{7/2}(L=3, S=1/2, J=L+S=7/2) [120].

Ce-metal može da bude paramagnetik, antiferomagnetik ili dijamagnetik. To je jedini element koji ima uređenu i superprovodnu i magnetnu fazu i jedini materijal u čvrstom stanju za koga se zna da poseduje kritičnu tačku (na 20 atmosfera i oko 580 K). Ta činjenica omogućava

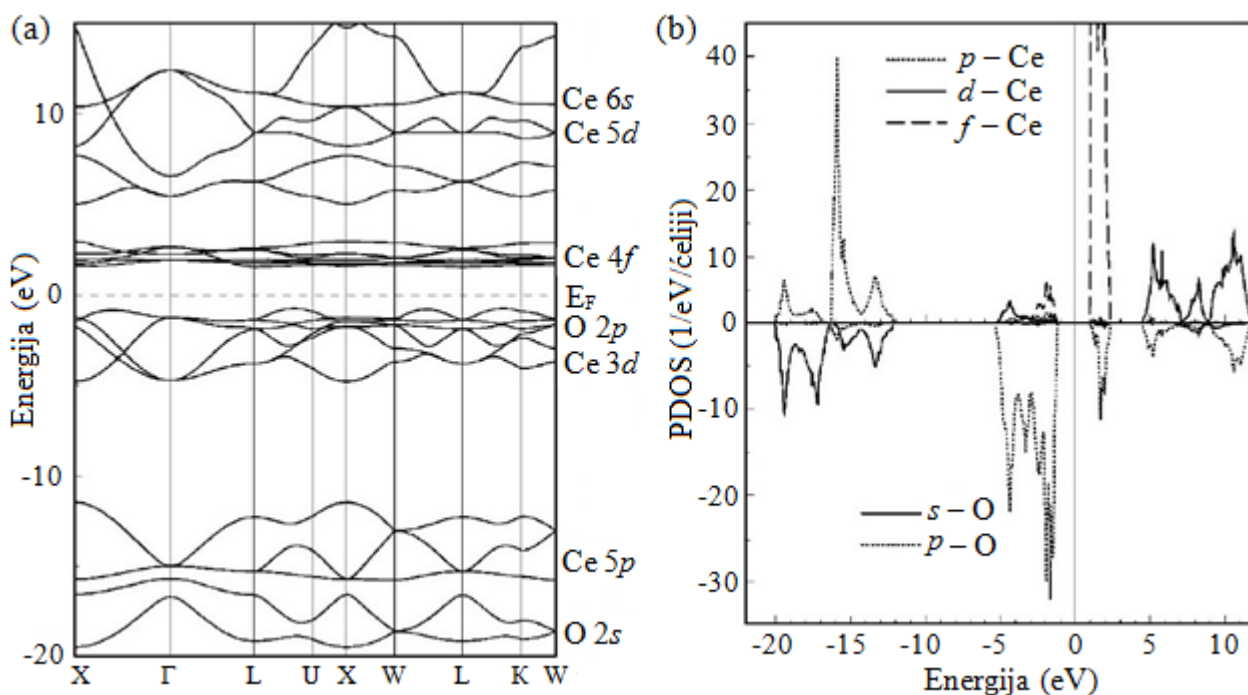
izostrukturni fazni prelaz, između γ i α fcc-faze, pri čemu je zapremina jedinične ćelije α -faze oko 12% manja, a broj f -elektrona iznosi samo 0.4. Na pritiscima višim od 50 kbar broj elektrona na f -nivou pada na 0 i formira se superprovodna (u potpunosti četvorovalentna) α' faza [119].

Pri atmosferskim uslovima, kada je parcijalni pritisak kiseonika u ravnoteži sa površinom materijala, cerijum dioksid (CeO_2) je najstabilniji oksid cerijuma [116,117,120]. CeO_2 kristališe po fcc rešetki, sa strukturom fluorita, prostornom grupom simetrije $Fm\bar{3}m$ (O_h^5) i parametrom jedinične ćelije $a = 0.541134$ nm. Jedinična ćelija CeO_2 sadrži 4 Ce^{4+} katjona (bele sfere na slici 1.20), koji zauzimaju standardne (4a) položaje fcc rešetke i koordinisani su sa 8 anjona kiseonika, O^{2-} (ljubičaste sfere na slici 1.19), raspoređenim u lokalnoj simetriji O_h . O^{2-} anjoni u rešetki CeO_2 zauzimaju „dijamantske“ (8c) položaje $a/4(i+j+k)$ i $3a/4(i+j+k)$ (i, j, k su ort-vektori jedinične ćelije) i formiraju prostu kubnu rešetku sa parametrom jedinične ćelije upola manjim od parametra jedinične ćelije CeO_2 . Svaki O^{2-} je tetraedarski koordinisan sa četiri Ce^{4+} jona raspoređenim u lokalnoj simetriji T_d .



Slika 1.19. (a) Ce jon (bela sfera) u kubnom (bc) okruženju osam O^{2-} jona, (b) O^{2-} jon u tetraedarskom okruženju četiri Ce jona, (c) Fluoritna fcc struktura CeO_2 .

Elektronska struktura stehiometrijskog CeO_2 prikazana je na slici 1.20(a), a parcijalne gustine njegovih elektronskih stanja (PDOS), na slici 1.20(b) [121].



Slika 1.20. (a) Elektronska struktura CeO_2 duž karakterističnih pravaca simetrije kristalne rešetke.

(b) Parcijalne gustine stanja jona Ce. Slika adaptirana sa dozvolom Copyright©2001 American Physical Society iz ref. [121] N.V. Skorodumova et al., Electronic, bonding, and optical properties of CeO_2 and Ce_2O_3 from first principles, Phys. Rev. B.

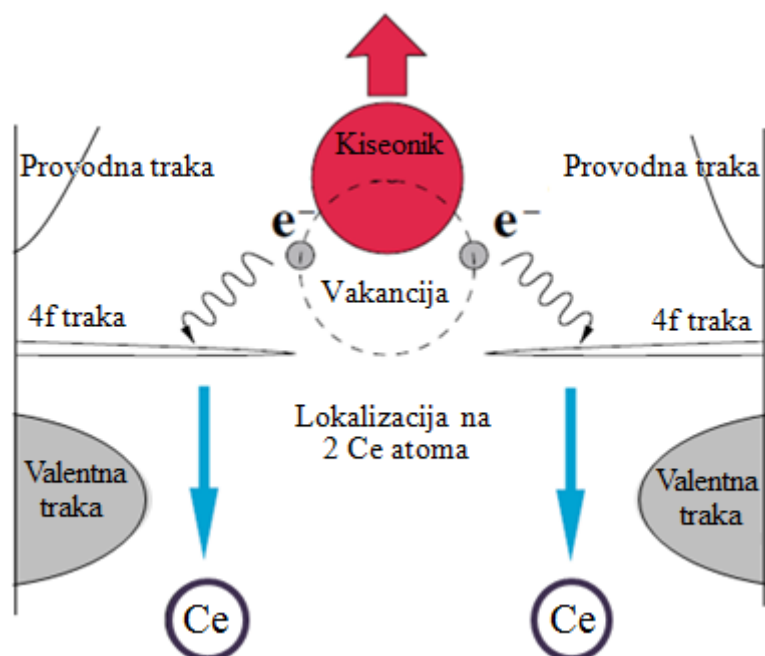
PDOS stanja jona Ce, prikazan je u gornjem, a PDOS jona O, u donjem delu slike 1.20(b). Valentna zona (E_V), koju čine uglavnom popunjena $2p$ stanja O se nalazi neposredno ispod Fermijevog nivoa (E_F , vertikalna linija na 0 eV, na slici 1.21(b)). E_V ima veću gustinu stanja od provodne zone (E_C), koja se nalazi iznad E_F , a čine je uglavnom nepopunjena $5d$ stanja jona Ce. Širina obe zone (i E_V i E_C) je veća od 4 eV [122]. Između njih se nalazi zabranjena zona (E_g) široka između 5.5 i 6.5 eV (eksperimentalno dobijene vrednosti [123,124]), tj. 6 i 7.5 eV (rezultati DFT proračuna [125,126], pa je CeO_2 izolator. Unutar E_g , neposredno iznad E_F , nalazi se prostorno lokalizovana i prazna nevezujuća $4f^0$ zona jona Ce^{4+} , širine oko 1.4 eV [122]. Udaljenost ove zone od vrha E_V određuje optički energetski procep, širok oko 3.6 eV. Zona koja se nalazi duboko ispod E_F (≈ -13 do -20 eV) sastoji se od $2s$ stanja kiseonika i $5p$ stanja cerijuma [124]. Osim što čine vrh E_V i time bitno utiču na koheziju i stabilnost CeO_2 , $2p$ stanja atoma kiseonika hibridizuju i sa nepopunjenim f i d stanjima Ce u E_C i tako utiču na važna elektronska i optička svojstva CeO_2 [127].

1.9.1. Kiseonične vakancije u CeO_2 i njihov značaj

Pored CeO_2 , stabilan je i stehiometrijski cerijum(III)-oksid (Ce_2O_3), koji kristališe po trigonalnoj La_2O_3 rešetki sa grupom simetrije $P\bar{3}m1$ (D_{3d}^3) i parametrima jedinične ćelije $a = 3.88$ Å, i $c = 6.06$ Å [120,127]. U ovom oksidu Ce je okružen sa 7 atoma O, a O sa 3, odnosno 4 atoma Ce, zavisno od kristalografskog položaja koji zauzima. Pošto su termičke stabilnosti CeO_2 i Ce_2O_3 bliske, između njih lako dolazi do reverzibilnog prelaza, čak i na sobnoj temperaturi. Pri tome dolazi do otpuštanja značajnog broja O-atoma iz CeO_2 , formiranja vakancija V_0 i nestehiometrijskog oksida $\text{CeO}_{2-\delta}$. U redukujućoj atmosferi (H_2 ili CO) i na umereno povišenim temperaturama (~ 400 °C), dolazi do otpuštanja kiseonika iz CeO_2 , dok u atmosferi bogatoj kiseonikom, na povišenim temperaturama dolazi da povratka kiseonika u oksid, smanjenja koncentracije V_0 i relaksacije njegove strukture [122]. Da bi se tokom redukcije CeO_2 i formiranja V_0 održala elektro-neutralnost jedinjenja, u njemu raste koncentracija Ce^{3+} jona, posebno na površini uzorka. Pošto je jonski radijus jona Ce^{3+} ($r_{\text{Ce}^{3+}} = 0.1143$ nm) veći od jonskog radijusa jona Ce^{4+} ($r_{\text{Ce}^{4+}} = 0.097$ nm) [34], kristalna rešetka CeO_2 se, tokom redukcije, širi, što se može izraziti pomoću koeficijenta nestehiometrije δ , relacijom [128]:

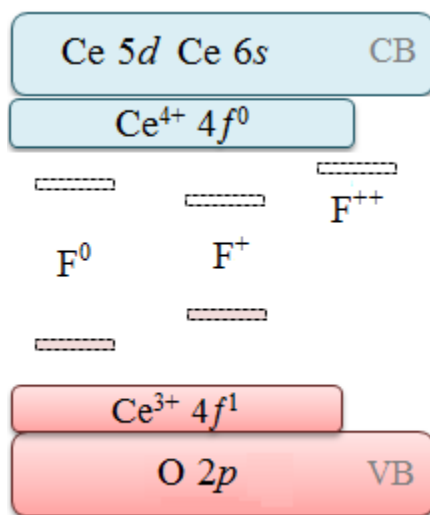
$$a = 0.54113 \text{ (nm)} + \delta \times 5.580 \times 10^{-2} \text{ (nm)} \quad (1.27)$$

Metodom elektronske difrakcije je potvrđeno da u nanočesticama CeO_2 , parametar rešetke raste sa smanjenjem veličine čestice, a metodom elektronske mikroskopije da se pri tome menja i valenca jona Ce [34]. Ove dve pojave su direktna posledica otpuštanja kiseonika iz površinske oblasti nanočestica CeO_2 i činjenice da odnos površina/zapremina raste kako se nanočestica smanjuje [129,130], zbog čega i detalji procesa sinteze jako utiču na formiranje defekata u strukturi nanokristalnog $\text{CeO}_{2-\delta}$. Na slici 1.21 je prikazano kako jon kiseonika napušta svoj položaj u kristalnoj rešetki CeO_2 , formirajući V_0 , pri čemu ostavlja za sobom dva elektrona, koji se obično lokalizuju na $4f$ nivou dva Ce^{4+} jona iz njegovog prvog okruženja, usled čega dolazi do redukcije $\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$ [131].



Slika 1.21. Šematski prikaz formiranja O-vakancije u $\text{CeO}_{2-\delta}$. Slika adaptirana sa dozvolom Copyright©2002 American Physical Society iz ref. [131] N.V. Skorodumova et al., Quantum origin of the oxygen storage capability of ceria, Phys. Rev. Lett.

Tokom tog procesa, delimično popunjena $4f$ -zona Ce se cepa na popunjenu ($4f^1$) i praznu ($4f^0$) zonu, pri čemu se $4f^1$ -zona formira na $\sim 1.2\text{--}1.5$ eV iznad E_v (O- $2p$) zone i ~ 3.3 eV ispod $4f^0$ stanja, slika 1.22. Utvrđeno je da se, pri velikim koncentracijama V_0 , osim na $4f^0$ stanjima, elektroni mogu lokalizovati i na V_0 , formirajući odgovarajuće F-centre unutar E_g , pri čemu lokalizacija elektrona na $4f^0$ stanjima slabi. Popunjena stanja V_0 su raspoređena iznad $4f^1$ stanja jona Ce^{3+} , a nepopunjena, ispod $4f^0$ stanja jona Ce^{4+} (slika 1.22) [127, 130].

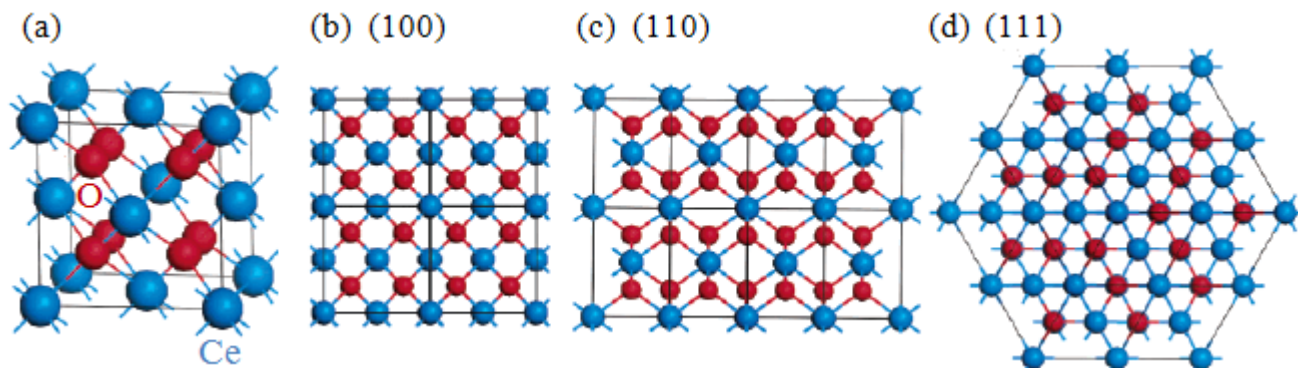


Slika 1.22. Šematski prikaz jedne moguće elektronske zonske strukture $\text{CeO}_{2-\delta}$.

Koncentracija i tip F centara (F^0 , F^+ , F^{++} - V_0 sa dva, jednim, ili nijednim lokalizovanim elektronom) imaju značajan uticaj na elektronsku strukturu, oko i unutar E_g , pa tako i na električna, optička i magnetna svojstva $\text{CeO}_{2-\delta}$, koja su presudna za njegove primene. Na taj način se izborom metode sinteze i spoljašnjih uslova tokom sinteze, može uticati na koncentraciju i tip V_0 , pa tako i na svojstva i primene $\text{CeO}_{2-\delta}$. Metodom skenirajuće tunelske mikroskopije (STM) i skenirajuće tunelske spektroskopije (STS) mogu se identifikovati mesta lokalizacije elektrona, tj. F^0 i F^+ centri u $\text{CeO}_{2-\delta}$ [130]. Teorijski proračuni [127] ukazuju da su popunjena F^0 stanja na ~ 1.7 eV, a

popunjena F^+ stanja na ~ 2.1 eV iznad E_V . Nepopunjena F^{++} stanja se nalaze neposredno ispod $4f^0$ stanja i na 2.9-3.0 eV iznad $4f^1$ stanja Ce^{3+} jona, i bliža su E_C od nepopunjenih F^+ stanja (slika 1.22) [127,130]. Postoje i drugačiji predlozi rasporeda stanja F centara u $CeO_{2-\delta}$, koji se razlikuju uglavnom u relativnom položaju elektronskih nivoa F^0 i F^+ centara [122].

Zavisno od uslova formiranja nanočestica CeO_2 , one na površini izlažu jednu od tri nisko-indeksne ravni: (100), (110) i (111), koje su prikazane na slici 1.23. U ravnotežnim uslovima, stabilnost površine $CeO_{2-\delta}$, pa shodno tome, i energija potrebna za formiranje V_0 prate trend: (111)>(110)>(100), dok aktivnost površine i koncentracija V_0 na njoj ima obrnuti trend [54].



Slika 1.23. (a) Struktura fcc kristalne rešetke CeO_2 i njenih kristalografskih ravni duž pravaca: (b) (100), (c) (110) i (d) (111). Slika adaptirana sa dozvolom Copyright©2003 American Chemical Society iz ref. [54] Z.L. Wang, X. Feng, Polyhedral Shapes of CeO_2 Nanoparticles, J. Phys. Chem.B.

Nanočestice CeO_2 obično formiraju oktaedarske, ili oblike koji se svode na njih, koji na površini izlažu najstabilniju (111) ravan [54], što ne pogoduje formiranju V_0 . Pošto V_0 olakšavaju kretanje atoma O u $CeO_{2-\delta}$, kao i redoks reakcije na njegovoj površini, one su od suštinskog značaja za širok spektar njegovih primena, u posebnim uslovima rada, kao što je jako redukovana atmosfera ili visoka temperatura, između ostalog i u katalizi.

Jedan od načina da se ostvari velika koncentracija V_0 u CeO_2 je da se Ce u katjonskoj podrešetki zameni odgovarajućim trovalentnim elementom, kao što je Gd. Provodljivost jona O u tako dopiranom $CeO_{2-\delta}$ je veoma visoka i omogućava njegovu primenu, kao elektrolita u gorivnim ćelijama sa čvrstim oksidom. Na taj način, cela gorivna ćelija je sačinjena od čvrstog materijala, što njenu strukturu čini jednostavnom i kompaktnom. Činjenica da pri niskim parcijalnim pritiscima O i povišenim temperaturama, CeO_2 može da oslobodi značajne koncentracije O, omogućava uspostavljanje mešovite, jonsko-elektronske provodljivosti u njemu. Zbog lakog odvijanja redoks reakcije $Ce^{3+} \leftrightarrow Ce^{4+}$ u $CeO_{2-\delta}$, elektroni u njemu formiraju polarone malog radijusa, koji se kreću termičkim mehanizmom preskoka. Tako se, zahvaljujući V_0 , svojstva CeO_2 mogu podesiti za primene u ekološki prihvatljivim oksidnim gorivnim ćelijama sa čvrstim elektrolitom i katalizatorima, a utiču i na karakteristike i pouzdanost različitih uređaja izrađenih na bazi $CeO_{2-\delta}$. Odlična svojstva CeO_2 , kao pufera za kiseonik i njegova efikasnost kao aktivne podrške za plemenite metale u katalizi, takođe zavise od koncentracije, rasporeda i tipa njegovih defektnih stanja [117].

2. EKSPERIMENTALNI DEO

2.1. Priprema uzoraka

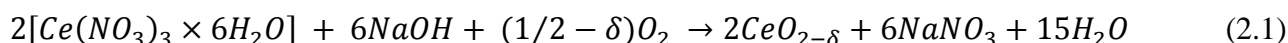
Kompoziti PANI_ES@CeO_{2-δ}, koji su korišćeni u ovom radu, sintetisani su tipičnom hemijskom polimerizacijom anilina, adsorbovanog na površini nanočestica CeO_{2-δ}, pri veoma kiselim uslovima. Radi poređenja, pod istim uslovima, sintetisan je i čist polianilin. Nanočestice CeO₂ su sintetisane pomoću dve različite metode i to reakcijom u čvrstom stanju (SS) i hidrotermalnom metodom sinteze (HT).

2.1.1. Sinteza polianilina

Polianilin u formi emeraldin soli (PANI_ES) je sintetisan tipičnom hemijskom oksidativnom polimerizacijom anilina u prisustvu hlorovodonične kiseline, pri čemu je kao oksidaciono sredstvo, korišćen amonijum peroksidisulfat (APS). Polazna hemikalija, 0.18 mL dva puta destilovanog monomera anilina, dodato je u 7 mL rastvora 2M HCl, a zatim je 0.45 g APS rastvorenog u 2 mL dejonizovane vode, ukapavano u tako pripremljeni rastvor uz konstantno mešanje magnetnom mešalicom, na sobnoj temperaturi T≈25 °C. Nakon filtracije, talog je ispran sa 2M HCl i dejonizovanom vodom, a zatim etanolom i 36h sušen u sušnici na 60 °C.

2.1.2. Sinteza praha CeO_{2-δ} reakcijom u čvrstom stanju (CeO_{2-δ}-SS)

Reakcijom u čvrstom stanju na sobnoj temperaturi sintetisane su ultrafine nano-čestice CeO_{2-δ} sa većom koncentracijom kiseoničnih vakancija V₀, postupkom opisanim u [53,55]. Kao polazne supstance za ovu sintezu korišćeni su cerijum(III)-nitrat heksahidrat (Ce(NO₃)₃×6H₂O) i natrijum hidroksid, a tok reakcije se može prikazati jednačinom 2.1:



Polazne hemikalije su ručno mešane u avanu ~10 min, dok mešavina nije dobila svetlo braon boju. Nakon 4 sata izlaganja vazduhu, uzorak je četiri puta ispran destilovanom vodom i dva puta etanolom, da bi se uklonio NaNO₃. Dobijeni proizvod je potopljen u etanol, prebačen u Petrijevu šolju i sušen u sušnici na 60 °C, preko noći. Kao rezultat sinteze, dobijen je prah jarko žute boje, označen kao CeO_{2-δ}-SS.

2.1.3. Hidrotermalna metoda sinteze praha CeO_{2-δ} (CeO_{2-δ}-HT)

Nanočestice CeO_{2-δ} sa manjom koncentracijom V₀ pripremljene su hidrotermalnom sintezom, prema proceduri prikazanoj u [132]. Prvo je, uz konstantno mešanje magnetnom mešalicom, 2 g polivinilpirilidona (PVP), na sobnoj temperaturi T≈25 °C, rastvoreno u 40 mL destilovane vode, sve dok se nije dobio homogen rastvor. U tako dobijeni rastvor, dodavano je, uz konstantno mešanje, 6 mmol Ce(NO₃)₃×6H₂O prethodno rastvorenog u 40 mL destilovane vode. Početna pH vrednost rastvora od pH≈4, nije podešavana tokom sinteze. Tako pripremljeni rastvor tetiran je hidrotermalnim postupkom u reakcionom sudu autoklava od nerđajućeg čelika obloženog teflonom, kapaciteta ~80 mL, na temperaturi od T = 200 °C, tokom t = 6h. Nakon sinteze, autoklav je pušten da se sam ohladi na sobnoj temperaturi. Tako dobijeni talog ispiran je nekoliko puta destilovanom vodom i ostavljen da se suši preko noći na T = 105.5 °C. Kao rezultat sinteze, dobijen je blede žuti prah, označen kao CeO_{2-δ}-HT.

2.1.4. Sinteza kompozita PANI_ES@CeO₂

Kompoziti PANI_ES@CeO_{2-δ} sintetisani su na isti način kao i PANI_ES, samo u prisustvu čestica cerijum oksida. Polazna hemikalija, 0.18 mL dva puta destilovanog monomera anilina

dodata je u vodeni rastvor 2M HCl, koji sadrži 50 mg ultrafinih nanočestica CeO_{2-δ}-SS ili nanočestica CeO_{2-δ}-HT, sintetisanih na prethodno opisan način. Kiseli rastvori nano-čestica CeO_{2-δ} prethodno su tretirani u ultrazvučnom kupatilu, kako bi se sprečila agregacija. 0.45 g oksidacionog sredstva (NH₄)₂S₂O₈, prethodno rastvorenog u 2 mL dejonizovane vode, dodavano je rastvorima, kap po kap. Posle 6h mešanja rastvora magnetnom mešalicom, na sobnoj temperaturi, uzorci su filtrirani i isprani etanolom i destilovanom vodom. Tako dobijeni, tamno-zeleni kompoziti, označeni kao PANI_ES@CeO_{2-δ}-SS i PANI_ES@CeO_{2-δ}-HT, sušeni su u rerni 36h na 60 °C, da bi uzorci dostigli konstantnu težinu.

Radi poređenja, pripremljeni su slični uzorci PANI_ES@TiO₂, polazeći od 9, 50 i 100 mg prahova TiO₂ sa anatas strukturom, što je dalo kompozite PANI_ES@TiO₂ sa 4.5, 18 i 34.5 težinskih procenata [wt%], redom.

2.2. Eksperimentalne tehnike i metode istraživanja

Veliki broj PANI oligomera detaljno je proučen različitim molekulskim proračunima, a raznovrsne fizičko-hemijske metode su primenjene za karakterizaciju sintetisanih materijala.

Proračuni i optimizacija strukture oligomera različitih veličina i različitih PANI formi urađeni su pomoću softverskog paketa HyperChem® [112]. Programi zasnovani na molekulskoj mehanici (Force field) su korišćeni za polaznu optimizaciju strukture većih molekula i proračune osnovnih karakteristika određenih procesa od interesa. SQ proračuni metodom AM1 su korišćeni za optimizaciju najvećeg broja molekulskih struktura, proračune odgovarajućih energija i entalpija, IR spektara. UV/Vis spektri su računati SQ metodom ZINDO/S, koja je posebno parametrizovana za proračune te vrste. Samosaglasni proračuni metodom LCAO su korišćeni za preciznije određivanje strukture nekih manjih molekula i određivanje elektronske strukture, raspodele naelektrisanja i elektrostatičkog potencijala kod većine ostalih.

Za karakterizaciju i elektro-hemijsko ispitivanje sintetisanih prahova korišćene su sledeće fizičko-hemijske metode: infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom (FTIR), ramanska spektroskopija, skenirajuća elektronska mikroskopija sa efektom polja (FE-SEM), termogravimetrijska (TG) i diferencijalna termijska analiza (DTA), ciklična voltometrija (CV), a merena je i električna provodljivost ispitivanih uzoraka. U ovom poglavlju biće navedeni uslovi pod kojima su eksperimentalna merenja rađena.

- **Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom (FTIR)**

Vibracioni spektri čistog PANI uzorka, oksida cerijuma i kompozita PANI_ES@CeO₂ ispitivani su metodom infracrvene spektroskopije sa Furijeovom transformacijom (FTIR). Merenja su vršena tehnikom KBr pastile, a spektri su snimani Avatar Sistem 370 spektrometrom (Thermo Nicolet) sa rezolucijom 2 cm⁻¹, u opsegu talasnih brojeva od 4000-400 cm⁻¹, sa 64 snimaka po spektru.

- **Ramanska spektroskopija**

Ramanski spektri uzoraka su snimljeni na DXR Raman mikroskopu (Thermo Scientific) opremljenim istraživačkim optičkim mikroskopom (Olympus) i CCD detektorom. Za sva merenja korišćen je HeNe laser talasne dužine 633 nm i snage 0.5 mW. Rasejana svetlost je analizirana pomoću spektrografa sa rešetkom od 600 ureza po milimetru. Broj ekspozicija po merenju je bio 20, a trajanje jedne ekspozicije iznosilo je 30 s.

- **FE-SEM**

Morfologija i mikrostruktura sintetisanih uzoraka je analizirana metodom skenirajuće elektronske mikroskopije sa efektom polja (FE-SEM, Field Emission Scanning Electron Microscope), na instrumentu Tescan MIRA3. Provodni uzorci PANI su bili jasno vidljivi kao takvi, dok su uzorci oksida cerijuma i kompozita, pre snimanja napareni u vakuumu tankim slojem zlata.

- **Termijska analiza**

Termogravimetrijska i diferencijalna termijska analiza (TG/DTA) su rađene simultano, na DSC-TG uređaju SDT 2960-TA u atmosferi vazduha, u temperaturskom opsegu od 25-700 °C, pri brzini grejanja od 10 °C/min.

- **Ciklična voltametrij**

Elektrohemijska merenja ispitivanih uzoraka su rađena na uređaju Gamri PCI-4/300 Potenciostat/Galvanostat, u tipičnoj elektrohemijskoj ćeliji sa tri elektrode. Kao referentna elektroda je korišćena zasićena kalomelska elektroda (ZKE), dok je pomoćna elektroda bila široka folija od platine (Pt). Za pripremu radne elektrode ispitivani prah je pomešan sa 5 wt% nafiona u etanolu/vodi, u odnosu 95:5 (ispitivani materijal nafion). Kako bi se dobio željeni viskozitet, dodato je nekoliko kapi etanola, a nakon homogenizacije u ultrazvučnom kupatilu, suspenzija uzorka je nanosena na pravougaoni stakleni nosač od ugljenika i sušena na sobnoj temperaturi da bi etanol ispario. U svim slučajevima, aktivna masa ispitivanog materijala je iznosila 1.7 mg/cm², a kao elektrolit je korišćen 1 mol/dm³ vodeni rastvor HCl.

- **Električna provodljivost**

Električna provodljivost prašenih uzoraka je merena pomoću mosta naizmenične struje (Wayne Kerr Universal Bridge B 224), pri konstantnoj frekvenciji struje od 1.0 kHz na sobnoj temperaturi. Uzorci pripremljeni u vidu tableta, presovanjem u kalupu hidraulične prese, pri konstantnom pritisku od ~4 MPa, korišćeni su kao nepoznati otpornik u grani mosta naizmenične struje. Specifična provodljivost uzorka σ je određena pomoću jednačine:

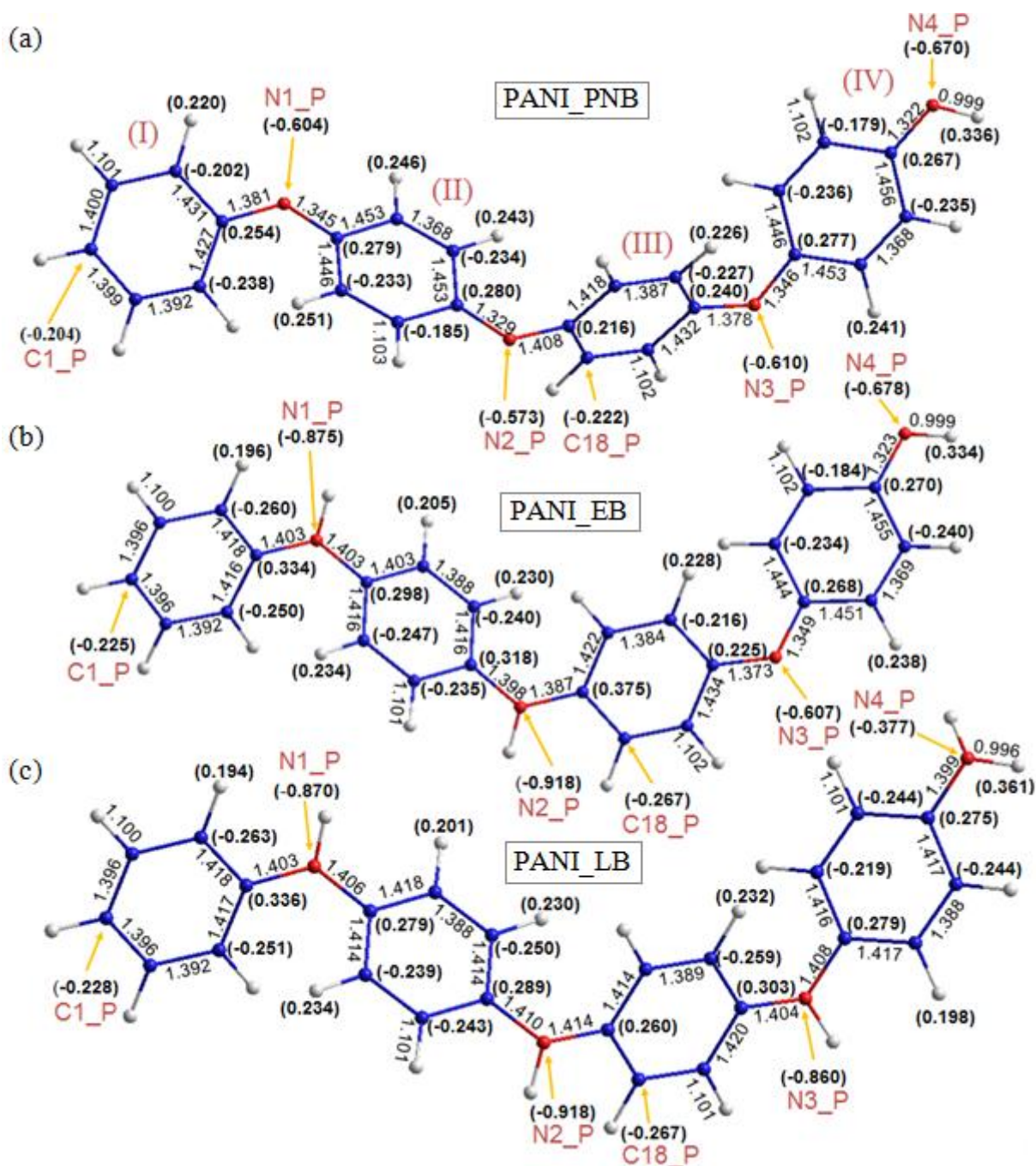
$$\sigma = \frac{L}{R \times S} [S \text{ cm}^{-1}] \quad (2.2)$$

gde L predstavlja debljinu tablete dobijenu iz razlike dužine kalupa, pre i posle postavljanja ispitivanog uzorka u kalup, S = 0.785 cm² je poprečni presek otvora kalupa, a R izmerena vrednost otpora.

3. REZULTATI I DISKUSIJA

3.1. Proračuni pernigranilin (PNB), emeraldin (EB) i leukoemeraldin (LB) forme PANI

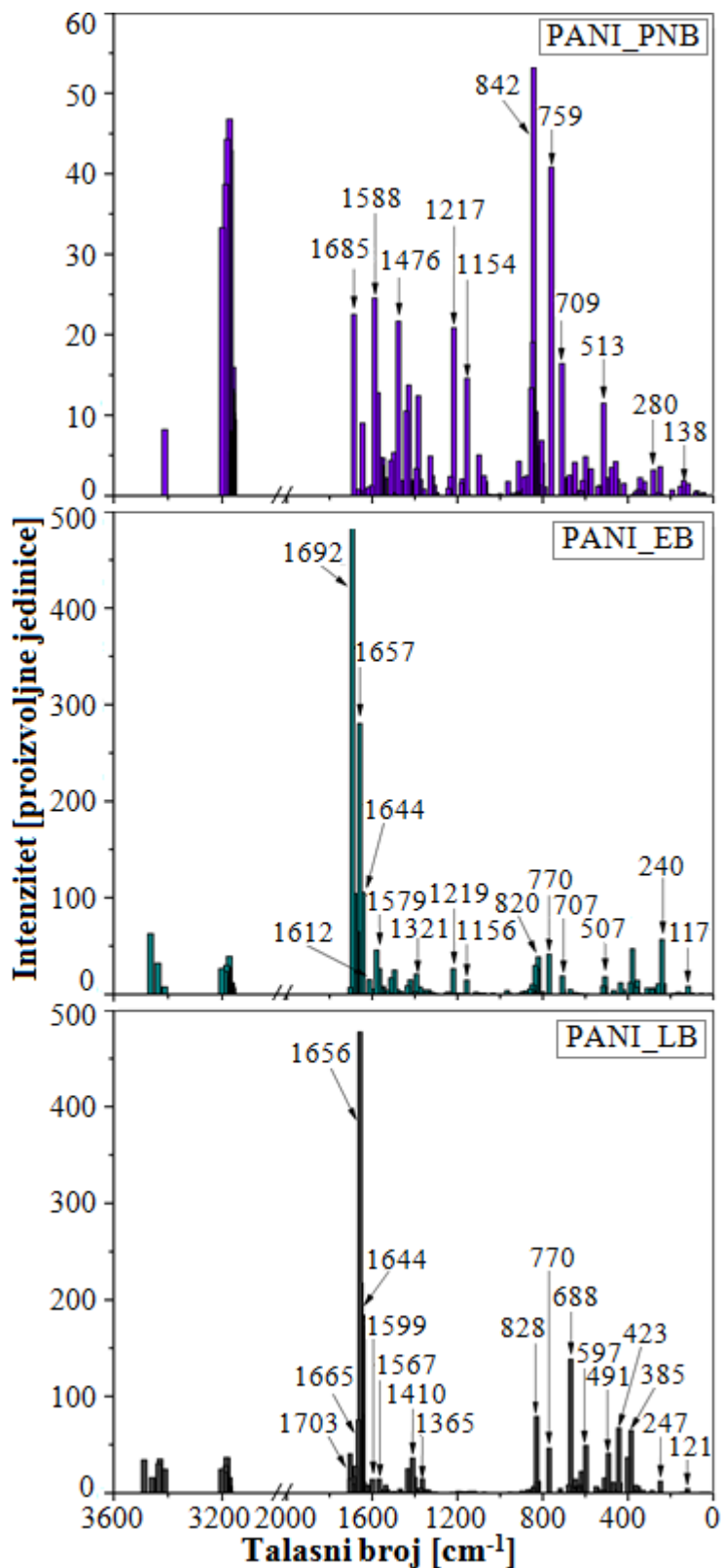
Strukture ravnotežnih konformacija PNB, EB i LB tetramera, optimizovane SQ metodom AM1 [133], prikazane su na slikama 3.1(a), (b) i (c), redom.



Slika 3.1. Strukture PANI tetramera optimizovane SQ metodom AM1. Naelektrisanja (brojevi u zagradama) su izračunata LCAO metodom, korišćenjem 6-31G* seta bazisnih funkcija [112]. (a) PANI_PNB, (b) PANI_EB, (c) PANI_LB.

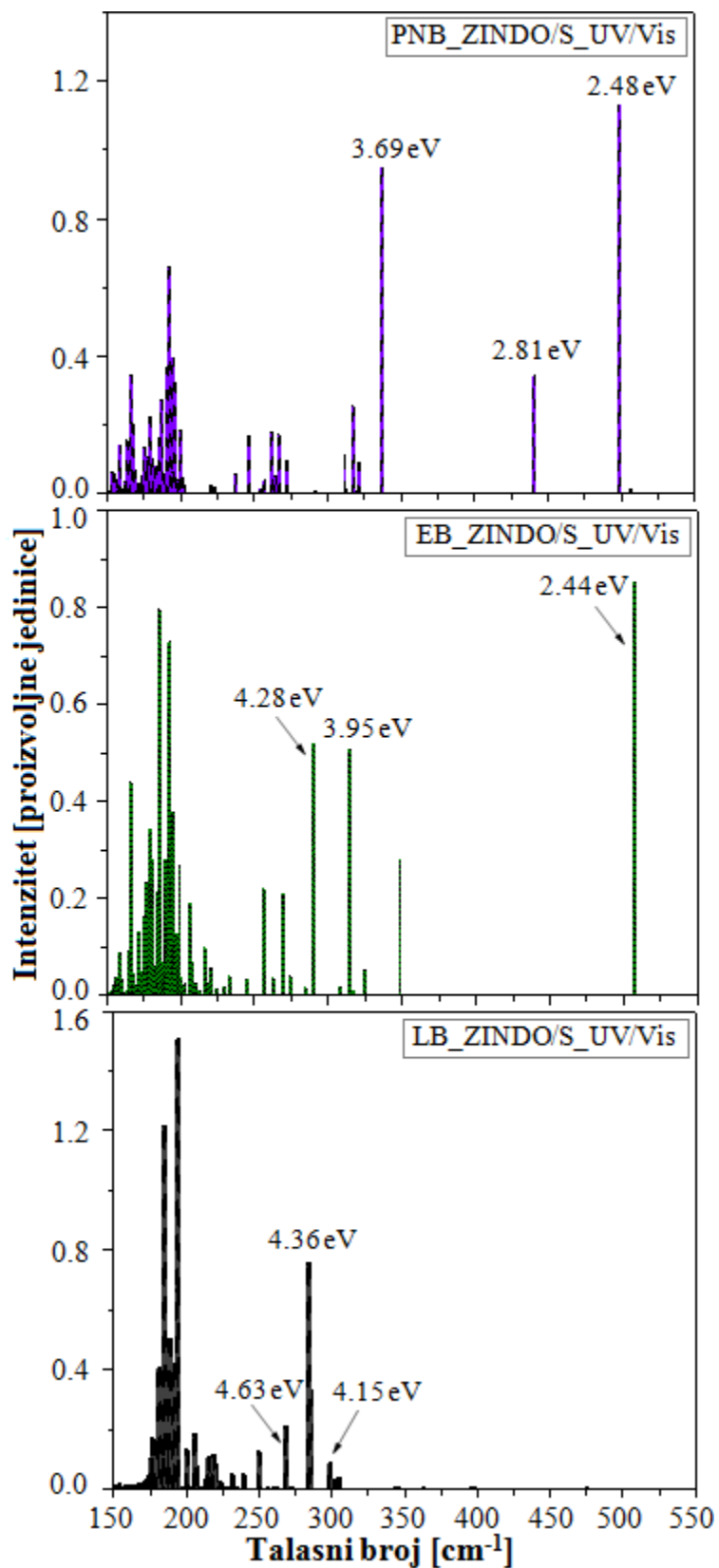
Prikazana naelektrisanja (brojevi u zagradama) su izračunata LCAO metodom, korišćenjem 6-31G* seta bazisnih funkcija [112], a korelacioni efekti su uzeti u obzir pomoću Møller-Plesset korekcije drugog reda (MP2) [114]. Svi proračuni su „spin-unrestricted” (U-AM1, tj. UHF_6-31G*), što znači da elektroni sa spinovima orijentisanim na gore i na dole tokom proračuna nisu bili spregnuti.

Infracrveni (IR) spektri PNB, EB i LB tetramera optimizovanih U-AM1 metodom, izračunati su U-AM1 metodom i prikazani na slici 3.2(a), (b) i (c), redom.



Slika 3.2. Infracrveni (IR) spektri U-AM1 optimizovanih PANI tetramera, izračunati U-AM1 metodom. (a) PANI_PNB, (b) PANI_EB i (c) PANI_LB.

Elektronski spektri PANI_PNB, PANI_EB i PANI_LB tetramera optimizovanih U-AM1 metodom, izračunati su ZINDO/S metodom i prikazani na slici 3.3(a), (b) i (c), redom.



Slika 3.3. Elektronski spektri: (a) PANI_PNB, (b) PANI_EB i (c) PANI_LB tetramera optimizovanih U-AM1 metodom, izračunati ZINDO/S metodom.

3.2. Uticaji vezivanja hidroksilne grupe i kiseonika na svojstva PANI_PNB i PANI_EB

Uprkos obimnim istraživanjima i primenama polianilina (PANI) i njegovih oligomera, uticaj kiseonika i vlage na njihova svojstva nije u potpunosti shvaćen. Zbog toga su, u ovoj Tezi, urađeni detaljni polu-empirijski i ab-initio kvantnomehantički proračuni PNB i EB PANI oligomera, različitih dužina, pre i posle približavanja H₂O, O₂ i hidroksilne (-OH) grupe i vezivanja -OH grupe i atoma kiseonika (O) na različite položaje na molekulu. Na taj način su proučeni struktura, naelektrisanje i raspodela elektrostatičkog potencijala, odgovarajuće energije i entalpije formiranja, infracrveni (IR) i elektronski (UV/Vis) spektri ravnotežnih konformacija PANI_PNB i PANI_EB tetramera i promene uzrokovane specifičnim vezivanjima -OH grupe i O atoma za njih. Ustanovljeni su i najverovatniji položaji prilaza O₂ i H₂O, molekulima PANI_PNB i PANI_EB, entalpije specifičnih vezivanja -OH grupe i O atoma za njih i promene IR i UV/Vis modova koji su najpogodniji za detekciju ovih vezivanja. Rezultati su upoređeni sa postojećim eksperimentalnim podacima i rezultatima sličnih proračuna i diskutovani su uticaji vezivanja -OH grupe i O atoma na postojeće i potencijalne primene PANI_PNB i PANI_EB materijala. Ravnotežne strukture PANI_PNB i PANI_EB, pre i nakon vezivanja -OH grupe i O atoma na različite položaje u molekulu (PNB_(O, OH), EB_(O, OH)), određene su korišćenjem SQ metoda AM1, kojim su, u prethodnim radovima raznih autora [29,133,135-140], dobijene pouzdane vrednosti strukturnih parametara za različite PANI molekule, što je omogućilo direktno poređenje dobijenih rezultata sa rezultatima prethodnih proračuna. Pošto su za istraživanja različitih aspekata interakcije PANI sa O i -OH, relativni odnosi veličina od interesa važniji od njihove apsolutne tačnosti, sporiji i računarski znatno zahtevniji ab-initio LCAO metod korišćen je samo za određivanje veličina vezanih za raspodelu gustine naelektrisanja, za koje je taj nivo tačnosti neophodan. Ustanovljeno je da je korišćenje „spin-unrestricted” (U-AM1) metoda za optimizaciju strukture neophodno, da bi se dobile realistične raspodele naelektrisanja i dužine veza, posebno oko nezasićenih N i O atoma. U najvećem broju slučajeva, U-AM1 proračuni daju konformacije sa E_{Total} koje su za oko 10 kcal/mol niže nego one dobijene „spin-restricted” (R-AM1) proračunima. Raspodele naelektrisanja i elektrostatičkog potencijala (ESP) u optimizovanim PANI_PNB, PANI_EB, O₂ i H₂O molekulima i -OH grupi, izračunate su i U-AM1 i UHF_6-31G*/MP2 metodom. Položaji najverovatnijeg prilaza O₂, H₂O i -OH grupe, PANI_PNB i PANI_EB molekulima, određeni su na osnovu najveće razlike ESP na određenom položaju oligomera i na O₂, H₂O ili -OH grupi.

Ispitani su brojni PANI_PNB i PANI_EB molekuli različitih dužina, a detaljno su prikazani rezultati dobijeni za: 1) osnovne PANI_PNB i PANI_EB tetramere i tetramere sa: 2) O atomom vezanim za atom C1 (C1_O)*, 3) O atomom vezanim za atom C18 (C18_O)*, 4) -OH grupom vezanom za atom C1 (C1_OH)*, 5) -OH grupom vezanom za atom C18 (C18_OH)*, 6) -OH grupom vezanim za atome C1 i C18 (C1, C18_OH), 7) O atomom vezanim za atom N1 (N1_O)*, 8) O atomom vezanim za atom N2 (N2_O)*, 9) O atomom vezanim za atome N1 i N2 (N1, N2_O), 10) O atomom vezanim za atome N1 i N3 (N1, N3_O), 11) -OH grupom vezanom za atom N1 (N1_OH)*, 12) -OH grupom vezanom za atom N2 (N2_OH)*, 13) -OH grupom vezanom za atom N4 (N4_OH)*. Sa zvezdicom su označena vezivanja koja su ispitivana i za PANI_PNB i za PANI_EB. Osim navedenih, za PANI_EB su ispitivani i uticaji N3_O i N3_OH vezivanja.

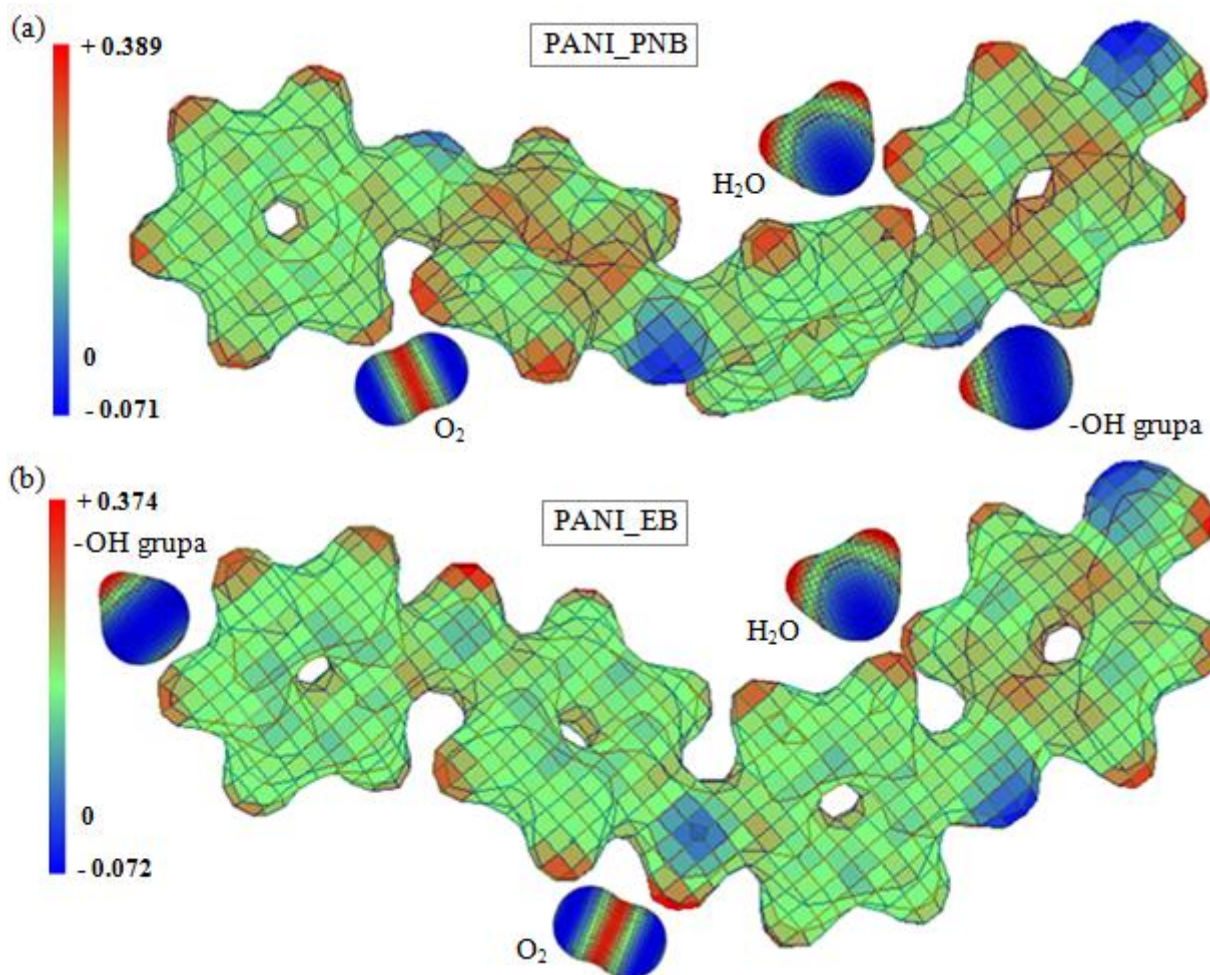
U-AM1 optimizovani PANI_PNB, PANI_EB i PANI_LB tetrameri sa UHF_6-31G*/MP2 izračunatim naelektrisanjem (brojevi u zagradama) prikazani su na slikama 3.1(a), (b) i (c), redom, a položaji na kojima su ispitivana vezivanja -OH grupe i O atoma, su označeni strelicama. Drugi važni izračunati strukturni parametri PANI_PNB i PANI_EB tetramera, prikazani su u tabeli 3.1.

Tabela 3.1. Neki značajni strukturni parametri PANI_PNB, PANI_EB (vrednosti u zagradama), PANI_PNB(O, OH) i PANI_EB(O, OH) molekula, izračunati na U-AM1 nivou.

| | Molekul | | | | | | | | | |
|--------------------|------------------|------------------|-------------------|------------------|------------------|-------------------|--------------------|-------------------|------------------|-------------------|
| | PNB | N1_O | N1_OH | N2_O | N2_OH | N4_OH | C1_O | C1_OH | C18_O | C18_OH |
| $\Delta r(N1)$ [Å] | 0.036 (0.001) | 0.017 (0.006) | 0.014 (-0.005) | 0.010 (0.008) | 0.002 (0.006) | 0.025 (0.0002) | -0.031 (-0.018) | 0.018 (0.003) | 0.018 (0.004) | 0.024 (0.0004) |
| $\Delta r(N2)$ | 0.079 (0.011) | 0.010 (0.002) | 0.015 (0.005) | 0.002 (0.012) | 0.009 (0.007) | -0.001 (0.010) | 0.004 (0.005) | -0.004 (0.011) | 0.040 (0.028) | -0.001 (0.014) |
| $\Delta r(N3)$ | 0.032 (0.024) | 0.012 (0.026) | 0.010 (0.026) | 0.027 (0.025) | 0.033 (0.032) | -0.017 (0.014) | 0.013 (0.026) | 0.014 (0.025) | 0.026 (0.035) | 0.017 (0.023) |
| C4N1C7 | 124.4 (123.2) | 119.8 (119.8) | 113.2 (114.6) | 124.1 (124.6) | 124.0 (122.3) | 124.1 (123.1) | 125.3 (126.1) | 124.4 (121.2) | 124.2 (123.5) | 124.2 (123.2) |
| C10N2C13 | 121.7 (125.4) | 124.5 (125.1) | 124.2 (125.5) | 119.1 (119.9) | 113.5 (113.1) | 124.9 (125.4) | 124.7 (124.8) | 124.8 (125.0) | 125.3 (126.7) | 122.0 (123.9) |
| C16N3C19 | 124.6 (124.7) | 125.1 (124.6) | 125.0 (124.7) | 124.8 (124.9) | 124.5 (124.5) | 124.4 (124.5) | 125.0 (124.5) | 125.0 (125.0) | 124.8 (124.5) | 124.9 (124.7) |
| N1N2N3N4 | 69.0 (4.8) | -2.0 (-7.7) | -5.9 (-6.6) | 3.8 (0.5) | -60.3 (-64.8) | 145.6 (5.2) | -1.2 (-11.1) | 0.5 (9.2) | -7.4 (-10.0) | 0.5 (11.7) |
| C5C4N1C7 | -31.5 (-47.0) | -38.0 (-33.6) | 92.7 (-59.8) | -25.8 (-42.6) | -24.0 (-56.9) | -28.9 (-47.1) | -16.0 (-15.9) | -26.9 (-57.9) | -27.6 (-47.6) | -29.2 (-47.3) |
| C4N1C7C12 | -14.7 (-7.8) | -21.5 (-26.2) | -45.4 (-10.1) | -21.0 (-10.6) | -22.8 (2.9) | -17.1 (-7.8) | -28.2 (-35.3) | -19.0 (0.4) | -19.0 (-6.4) | -17.4 (-7.5) |
| C9C10N2C13 | -0.1 (22.2) | 24.6 (37.4) | 26.1 (36.0) | 28.8 (33.8) | 90.9 (94.1) | -21.4 (21.6) | 22.8 (40.7) | 20.8 (17.3) | 28.1 (31.7) | 21.7 (15.3) |
| C10N2C13C14 | 94.7 (30.1) | 20.3 (14.5) | 19.0 (14.9) | 29.1 (24.4) | -40.0 (-44.3) | -21.9 (30.7) | 21.6 (11.1) | 23.3 (35.1) | 14.5 (15.9) | 24.6 (38.6) |
| C15C16N3C19 | -29.6 (-27.2) | -24.3 (-27.6) | -24.0 (-27.8) | -28.4 (-27.7) | -30.1 (-29.7) | -18.6 (-25.6) | -24.6 (-27.9) | -24.8 (-27.4) | -28.1 (-30.3) | -25.6 (-26.9) |
| C16N3C19C20 | -15.5 (-16.9) | -11.0 (16.7) | -19.3 (-16.5) | -16.2 (-16.4) | -15.4 (-15.6) | -26.3 (-19.0) | -18.7 (-16.6) | -18.6 (-16.7) | -16.0 (-14.8) | -18.2 (-17.3) |

$\Delta r(N)$ – dimerizacija dužine veze na N-atomima (razlika između duge i kratke C-N veze na istom N atomu), CNC – uglovi među prstenovima, N1N2N3N4 – „improper” dihedralni ugao koji definiše ravan N-atoma, CCNC i CNCC – torzioni uglovi prstenova.

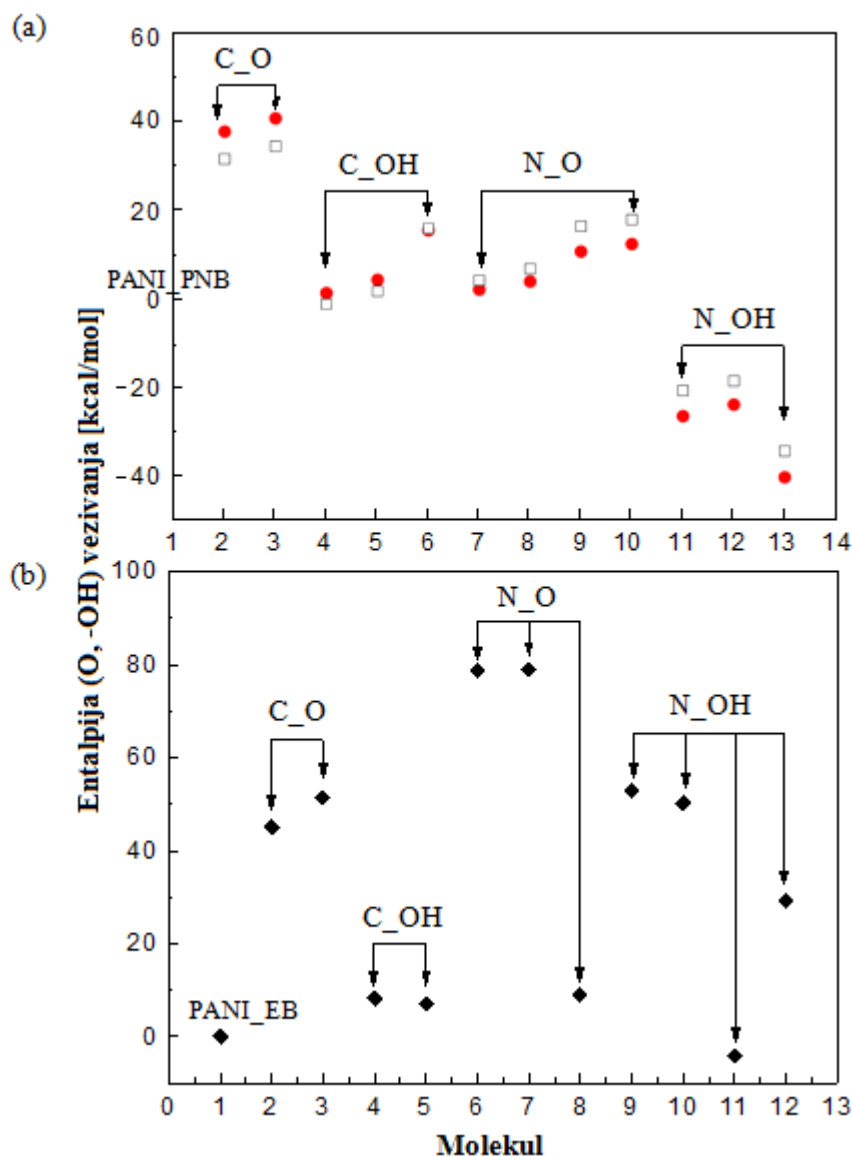
Položaji najverovatnijeg prilaza O₂, H₂O i -OH grupe, PANI_PNB i PANI_EB molekulima, prikazani su na slici 3.4(a) i (b), redom.



Slika 3.4. ESP raspodele izračunate na UHF_6-31G*/MP2 nivou, za UHF_6-31G*/MP2 optimizovane O₂, H₂O molekule i -OH grupu i U-AM1 optimizovane (a) PANI_PNB i (b) PANI_EB, sa nekim od najverovatnijih položaja prilaza O₂, H₂O i -OH grupe, izračunatih na U-AM1 nivou.

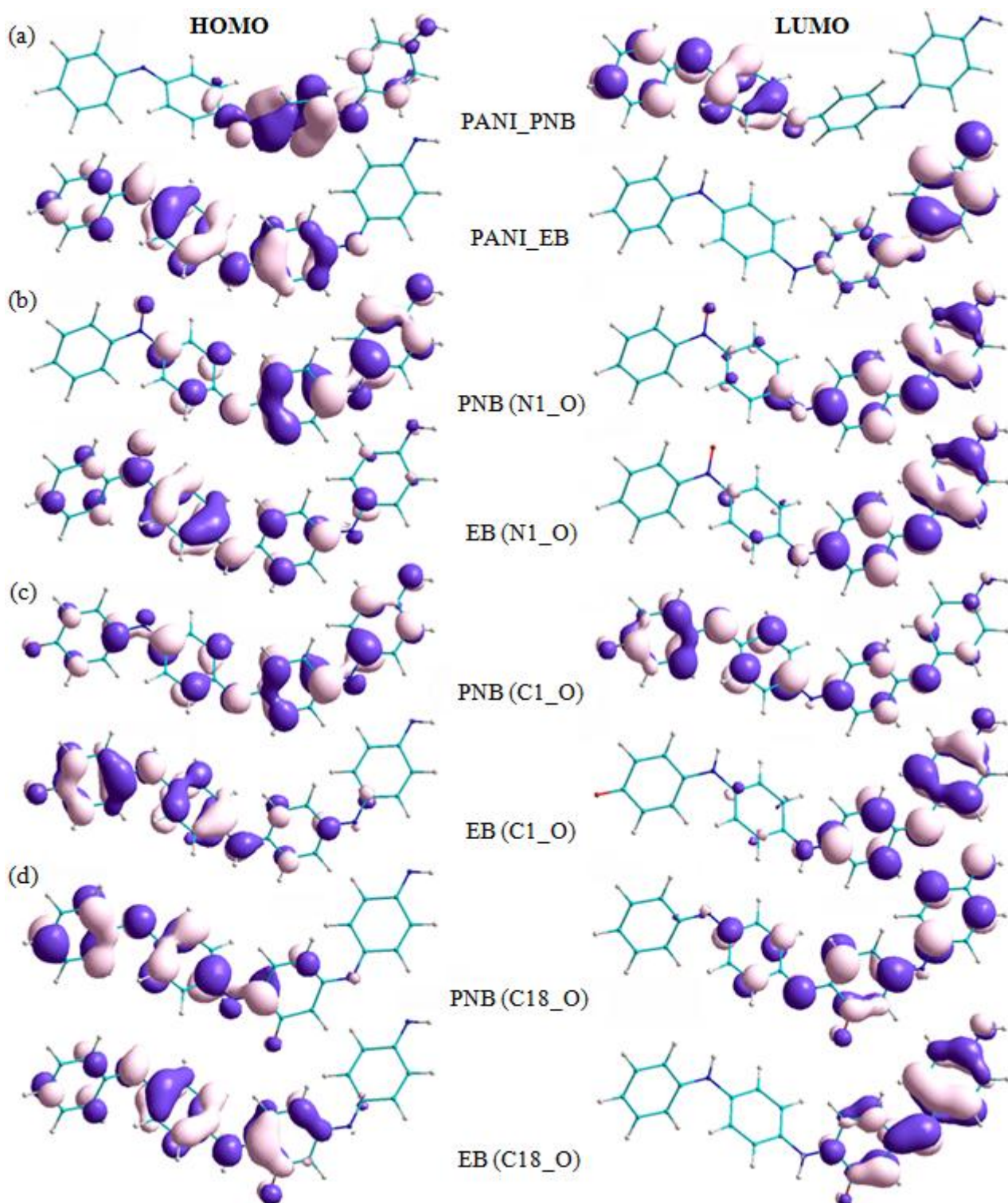
Dužine „jednostrukih” i „dvostrukih” veza izračunatih U-AM1 metodom se međusobno manje razlikuju od onih izračunatih R-AM1 metodom, uzimajući na taj način u obzir i brzu, periodičnu preraspodelu naelektrisanja u PANI_PNB molekulu [134] koja utiče na konjugaciju, dužinu i dimerizaciju veza i dimerizaciju torzionih uglova, a samim tim i na sve karakteristike molekula. Srednje apsolutno odstupanje dužine PANI_PNB veza dobijenih u ovoj Tezi, od 6 odgovarajućih veza dobijenih veoma preciznim proračunima u [134] je 0,011 Å, a odstupanje od 21 odgovarajuće veze dobijene DFT proračunima u [141] je 0.015 Å, što je potvrda da je ravnotežna konformacija PANI_PNB molekula dobro određena. Slični rezultati dobijeni su poređenjem izračunatih veza u PANI_EB i onih u odgovarajućoj literaturi [19]. Najstabilniji kompleksi PANI_PNB i PANI_EB sa O₂, H₂O i -OH grupom, optimizovani su na U-AM1 nivou, a njihove karakteristike su izračunate po istoj proceduri koja je korišćena za proračune polaznih PANI tetramera. Na ovaj način ustanovljen je uticaj svakog pojedinačnog prilaza O₂, H₂O i -OH grupe na svojstva PANI_PNB i PANI_EB tetramera.

Entalpija vezivanja svih ispitivanih PNB_(O, OH) molekula u odnosu na PANI_PNB, sa (puni krugovi) i bez (prazni kvadrati) uračunate energije nulte vibracije, određene su iz odgovarajućih vezivnih energija izračunatih na U-AM1 nivou i prikazane na slici 3.5(a). Vrednosti dobijene na isti način za odgovarajuće EB_(O, OH) molekule u odnosu na PANI_EB, prikazane su na slici 3.5(b).



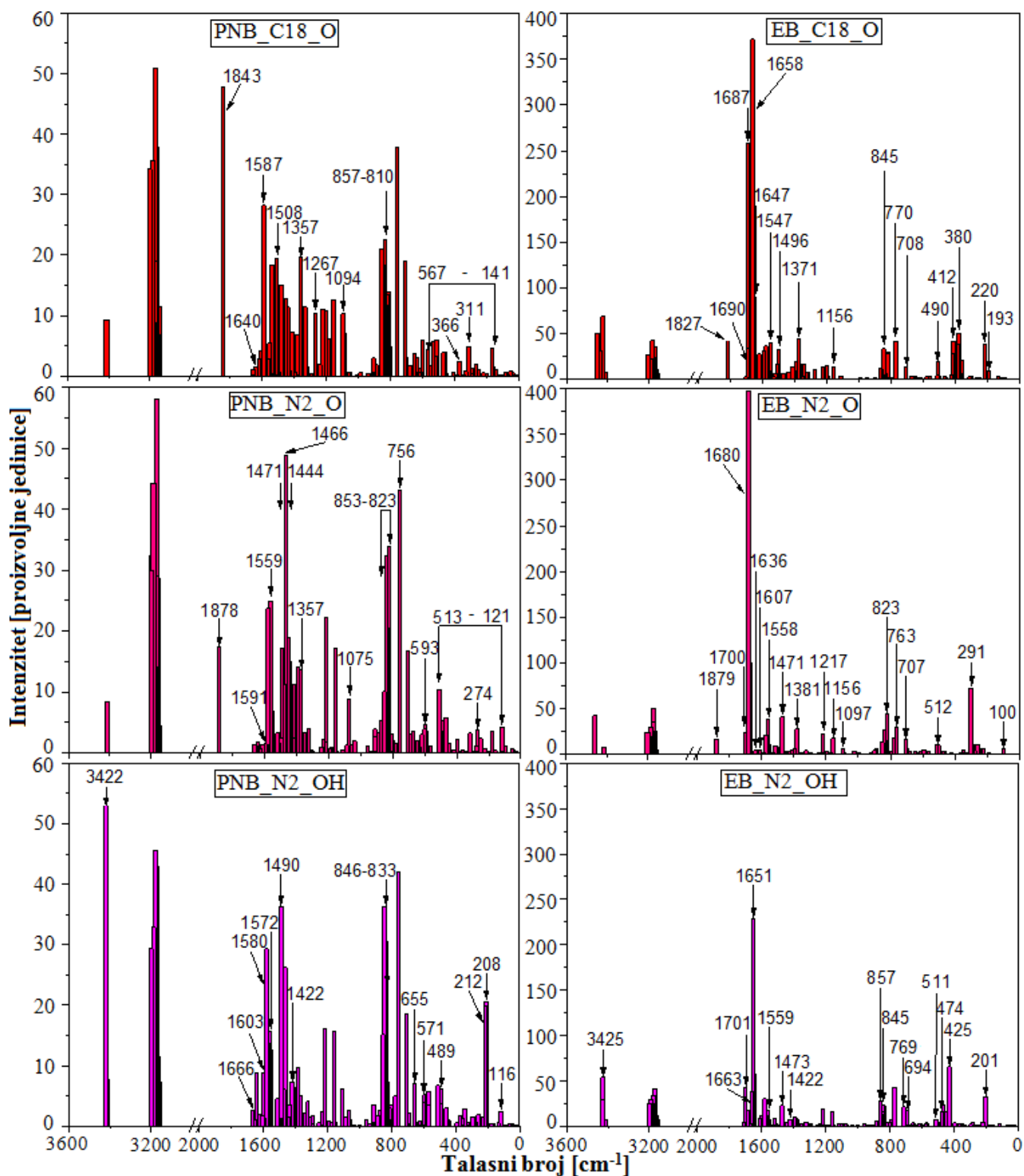
Slika 3.5. Entalpije vezivanja -OH grupe i O atoma na: (a) PANI_PNB položaje označene na slici. 3.1(a), izračunate kao $E_b(\text{PNB}(\text{O}, \text{OH})) - E_b(\text{PANI_PNB}) - E_b(\text{OH}, \text{ili } 1/2\text{O}_2)$ na U-AM1 nivou, E_b -vezivna energija. 2) C1_O, 3) C18_O, 4) C1_OH, 5) C18_OH, 6) C1,C18_OH, 7) N1_O, 8) N2_O, 9) N1,N2_O, 10) N1,N3_O, 11) N1_OH, 12) N2_OH, 13) N4_OH. Vrednosti u koje je uračunata energija nultih vibracija su označene praznim kvadratima. (b) PANI_EB položaje prikazane na slici. 3.1(b) izračunate na isti način. 2) C1_O, 3) C18_O, 4) C1_OH, 5) C18_OH, 6) N1_O, 7) N2_O, 8) N3_O, 9) N1_OH, 10) N2_OH, 11) N3_OH, 12) N4_OH.4

Prostorne raspodele najviše popunjene HOMO(0) i najniže nepopunjene LUMO(0) molekulske orbitale izračunate su za PANI_PNB, i PNB_(N1_O, C1_O i C18_O) i odgovarajuće PANI_EB molekule na UHF_6-31G*/MP2 nivou i prikazane na slici 3.6.



Slika 3.6. Prostorne raspodele HOMO(0) i LUMO(0) molekularnih orbitala izračunate na UHF_6-31G*/MP2 nivou, za: (a) PANI_PNB i PANI_EB, i vezivanja (b) (N1_O), (c) C1_O i (d) C18_O, na oba molekula. Ljubičasto (tamnije) su predstavljene izopovršine talasnih funkcija molekularnih orbitala sa pozitivnim (vezivne), a roze (svetlije) sa negativnim (antivezivne) predznakom.

IR spektri nekoliko karakterističnih PNB_(O, OH) i EB_(O, OH) molekula takođe su izračunati na U-AM1 nivou. Najizraženije promene prouzrokovane vezivanjem -OH grupe i O atoma su prikazane na slici 3.7 i date u tabelama 3.2 i 3.3, sa odgovarajućim podacima iz literature.



Slika 3.7. IR spektri nekih PNB_(O, OH) i EB_(O, OH) molekula sa -OH grupom i O atomom vezanim na položaje označene na slici 3.1(a) i (b), proračunati na U-AM1 nivou. Strelicama su označene najizraženije promene nastale u IR spektrima nakon vezivanja.

Tabela 3.2. IR talasni brojevi PANI_PNB tetramera i PNB_(O, OH) molekula, sa -OH grupom i O atomom vezanim na položajima prikazanim na slici. 3.1(a), izračunati na U-AM1 nivou. Podaci iz literature su dati radi poređenja.

| Talasni broj [cm ⁻¹] | [144] | [145] | [27] | [141] | Struktura moda |
|----------------------------------|---------------------------------------|---|---------------------------|--------------------------|--|
| ▲3441, ■3422 | 3336, ^(c) 3461 | | 3674, ^(c) 3617 | | ▲,■O-H, (v) |
| 3412 | | | ^(c) 3420 | | N-H(v) [27] |
| 3199-3158 | ^(c) 3217-3178 3151-2808 | | | | C-H(v) [144] |
| *1878 | | | | | *N=O(v) |
| **1843 | | | | | **C=O(v) |
| 1685 | | | | | Q:{N2=C10+C8=C9+C11=C12(v)}+B:N2-C13(v) |
| 1645 | | | | | Q:{N4=C22+C23=C24+C20=C21(v)}+SQ:C17~C18(v) |
| 1603 | | 1602, ^(c) 1605, ^(c) 1610 | | ^(c) 1626 | B:C-C(v) [145], Q:C-C(v) [141] |
| 1588-1573 | 1574, ^(c) 1596 | 1586, 1568 | | 1576 | C=N:a(v) [144], Q:C=C(v) [145], Q:{C=N+C=C(v)} [141] |
| ▲1673, 1647, 1607, 1576 | | | | | ▲(i-p)(r-d)+O-H(b) |
| ▲1586 | | | | | ▲(i-p)(r-d)+C-(OH)(v)+O-H(b) |
| ■1572-1551 | | | | | ■(i-p)(r-d)+O-H(b) |
| 1562-1540 | | | | ^(c) 1566-1556 | Q:{C=C+C=N(v)} [141] |
| | | | | ^(c) 1558 | B:{C-C(v)+(o-p)(r-d)} [141] |
| ■1515 | | | | | ■(i-p)(r-d)+N-(OH)(v) |
| 1511-1464 | 1497, ^(c) 1523 | 1513, 1492, 1485 | | 1513, 1492 | C=N:s(v) [144], C=N(v)+B:C-H(b) [145], Q:C=N(v) [141] |
| 1440, 1427 | | 1477, 1445 | 1472, ^(c) 1494 | 1445 | C=N(v) [27] C-H(b)+C-C(v) [145], B:{(i-p)C-H(b)+C-C(v)} [141] |
| 1393 | 1416, ^(c) 1420 | 1412 | | 1412 | B:C-H(w) [144], B:{C-C(v)+(i-p)C-H(b)} [141] |
| ■1420-1371 | | | | | ■(i-p)(r-d)+N-(OH)(v) |
| 1382 | | 1380 | | 1380 | Q:C-C(v) [145], Q:{C-C(v)+(i-p)C-H(b)} [141] |
| ▲1328 | | | | | ▲(i-p)(r-d)+C-(OH)(v) |
| ▲1358-1320 | | | | | ▲(i-p)(r-d)+O-H(b) |
| 1326-1309 | | ^(c) 1337, 1284 | 1271, ^(c) 1280 | 1311, 1255 | B:C-H(b) [145], B:C-C(v) [27], B:{C-H(b)+C-C(v)} [141] |
| | 1279, ^(c) 1302 | 1311, 1255 | | | C-H(w)+C-(OH)(w) [144], Q:C-H(b) [145] |
| **1267 | | | | | ** (i-p)(r-d)+(i-p)C=O(b) |
| 1232, 1217 | | 1215, | | 1215 | C-N:s-(v) [145], |

| | | | | | |
|----------------------------|-------------------------|--|---------------------|--|--|
| | | ^(c) 1230, ^(c) 1220 | | | B:{C-N(v)+(i-p)C-C(r-d)+(i-p)C-H(b)} [141] |
| 1155 | | 1178, 1159 | ^(c) 1140 | 1159 | B(i-p)C-H(b) [27,141,145] |
| | | | | 1145, 1119 | Q:(i-p)C-H(b) [141] |
| **1094 | | | | | ** ^(i-p) (r-d)+(o-p)C=O(b) |
| 1099-1069 | 1125, 1078 | 1119, 1075, 1023 | 1043 | 1075, 1023 | C-H(w) [144], B:C-H(b) [145], B:{C-C(v)+(i-p)C-H(b)} [141] |
| | | 1106 | | | Q:C-H(b) [145] |
| 962 | | 998 | | 998 | B:(r-d) [145], Q:{(o-p)C-H(b)+C-C(τ)} [141] |
| 910, 891 | | 952, 858 | | 952 | Q:{C-H(b)+(r-d)} [145], B:{(o-p)C-H(b)+(o-p)C-N(r-d)} [141] |
| 853-842 | | | | 850 | Q:{(o-p)C-H(b)+(o-p)C-N(r-d)} [142] |
| 833-827 | | | | 835 | B:{(o-p)C-H(b)+(o-p)N-C(r-d)+C-C(τ)} [141] |
| **857, 809 | | | | | ** ^(o-p) (r-d)+C=O(b) |
| [^] 851, 843, 824 | | | | | [^] ^(o-p) (r-d)+C-(OH)(v)+C-H(b) |
| 805, 802, 790, 759 | 806, ^(c) 800 | 794, 759 | | 794, 759 | ^(o-p) C-H(b)+Q(v) [144], B:{(o-p)C-H(b)+(o-p)C-N(r-d)} [141], Q:{C-H(b)+(r-d)} |
| *823, 754 | | | | | * ^(o-p) (r-d)+C=O(b) |
| 709 | | 726 | | 726 | Q:{C-C(τ)+(o-p)C-N(r-d)} [141], C-N=C(b) [145] |
| 700, 674 | | | | 697, ^(c) 690, ^(c) 680 | B:{C-C(τ)+(o-p)C-H(b)+(o-p)C-N(r-d)} [141] |
| 649 | | | | ^(c) 642, ^(c) 621 | B:{(i-p)C-C(r-d)+(i-p)C-N(r-d)+C-C(τ)}+ Q:{(i-p)C-N(r-d)} [141] |
| 612, 598 | | 616, 614 ^[146] | | ^(c) 616-603 | B:{(i-p)C-C(r-d)} [141], B:(r-d) [145] B:{C-C=C(b)+H-C-C(b)+H-C=C(b)} [146] |
| 572 | | | 572 | 577 | amino traka [27], Q:{(i-p){C-C(r-d)+C-N(r-d)}+C-C(τ)}+B:{(o-p)C-N(r-d)+ (i-p)C-N(r-d)+C-C(τ)} [141] |
| 540, 532 | | 543 ^[146] | | 547 | Q:{(o-p)C-N(r-d)+C-N(τ)+C-C(τ)+(o-p)C-H(b)} [141] C-N(w)+N=C(w)+Q:C=C(τ) +B:{C-C(τ)+C=C(τ)} [146] |
| [^] 624, 503 | | | | | [^] ^(r-d) +C-(OH)(b) |
| 514 | | | | 520 | B:{C-C(τ)+(o-p)C-N(r-d)}+ Q:{(i-p)C-C(r-d)+C-N(τ)} [141] |

| | | | | | |
|--------------------------|--|--------------------------|--|----------|--|
| 501, 477 | | 482 ^[146] | | 499 | B:{C-C(τ)+(o-p)C-N(r-d)}+Q:{(o-p)C-N(r-d)+C-C(τ)+(o-p)C-H(b)} [141] B:C-C=C(b)+Q:{C-C-C(b)+C-C=C(b)+C=C(τ)} +N=C-C(b)+C-N(v) [146] |
| 457, 449 | | | | 439 | Q:{C-C(τ)+(o-p)C-H(b)}+B:{(i-p)C-N(r-d)+C-C(τ)} [141] |
| 419 | | 406 ^[146] | | 414, 406 | B:{C-C(τ)+(o-p)C-H(b)} [141], različiti (r-d) i (τ) modovi [146] |
| ■571, 488, 459, 343 | | | | | ■(o-p)(r-d)+N-(OH)(b)+O-H(b) |
| ▲461, 369, 309, 261 | | | | | ▲(r-d)+C-(OH)(b)+O-H(b) |
| 343, 323 | | 358 ^[146] | | 339 | Q:{C-C(τ)+(i-p)C-N(r-d)}+B:{C-C(τ)+(i-p)C-N(r-d)} [141] C=C=N(b)+C-C-N(b)+N=C-C(b) [146] |
| *592 | | | | | *(i-p)(r-d)+(i-p)N-O(b) |
| *504, 471, 401, 322, 274 | | | | | *različite (o-p){C-N(d) ili C-N-C(d)}+(i-p)N-O(b) |
| *513, 495, 254 | | | | | *(o-p)(r-d)+N-O(v) |
| *183, 121 | | | | | *(o-p){(r-d)+C-N-C(d)}+(o-p)N-O(b) |
| **567, 366, 311, 164 | | | | | **različite(o-p){(r-d), C-N(d) i C-N-C(d)}+(i-p)C=O(b) |
| **532 | | | | | ** (i-p)(r-d)+(o-p)C-N(b)+C=O(v) |
| **519, 505, 261 | | | | | ** (i-p)(r-d)+(i-p)C=O(b) |
| **467, 456, 161 | | | | | ** (o-p){(r-d)+C-N(d)}+(o-p)C=O(b) |
| ▲268 | | | | | ▲(o-p)O-H(b) |
| 280, 248 | | 284-224 ^[146] | | | različiti (τ) i (w) modovi [146] |
| ■208 | | | | | ■O-H(b) |
| ■117 | | | | | ■C-N(b)+N-(OH)(b)+O-H(b) |
| | | 190 ^[146] | | | N=C-C(b)+C=C-N(b)+C-C-N(b) [146] |

*-N2_O, **-C18_O, ■-N2_OH, ▲-C18_OH, ^(c)-proračun, a-asimetrična, s- simetrična, (v)-istežuća, (b)-savijajuća, (w)-klanjajuća, (τ)-torzija, (i-p) u ravni, (o-p) van ravni, (d) deformacija, (r-d) deformacija prstena, B:benzenoidni, Q:hinonoidni, SQ:semi-hinonoidni. [27,144] - Anilin trimeri sa jednom i(ili) dve -OH grupe na krajevima. [141,145] - PNB tetramer sa fenil prstenovima na krajevima (B3Q2). [146] - Proračuni PANI_PNB polimera.

Tabela 3.3. IR talasni brojevi PANI_EB tetramera i EB_(O, OH) molekula, sa -OH grupom i O atomom vezanim na položajima prikazanim na slici. 3.1. (b), izračunati na U-AM1 nivou. Podaci iz literature su dati radi poređenja.

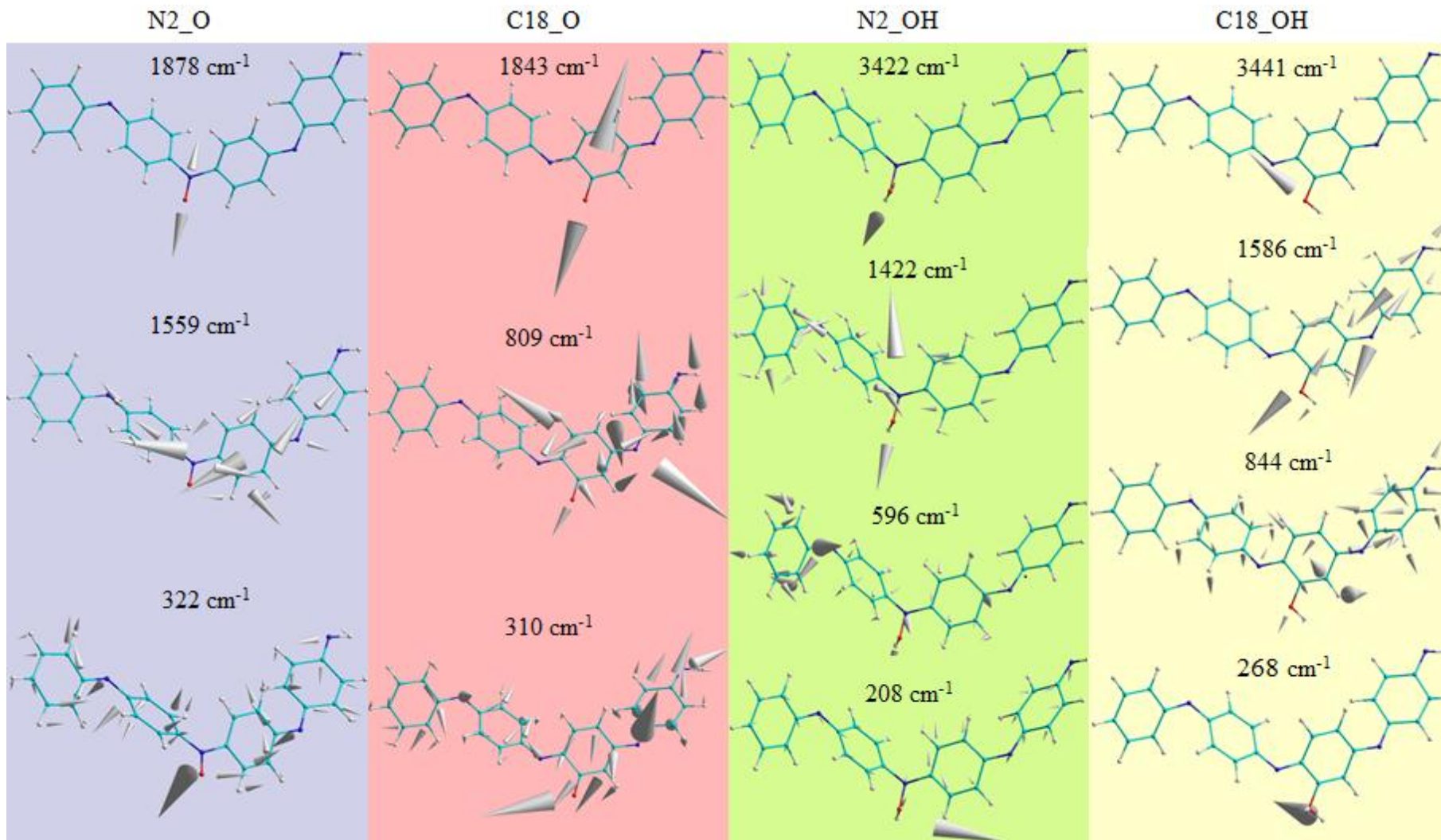
| Talasni broj [cm ⁻¹] | [142] | [143] | [145] | [147] | Struktura moda |
|----------------------------------|------------|--------------------------|---------------------------|-----------|--|
| ▲3454, ■3425 | | | | | ▲,■O-H, (v) |
| 3488-3412 | 3460 | ^(H) 3420 | | 3451 | N-H:a(v) [142,147] |
| | 3380 | ^(H) 3350 | | 3315 | N-H:s(v) [8,142,147] |
| | 3310 | ^(H) 3310 | | 3264 | H-bonded:N-H(v) [8,142,147] |
| | 3170 | ^(H) 3250 | | | terminal Q:N-H(v) [142] |
| 3202-3161 | 3050-2850 | ^(H) 3045-2915 | | 3054-3037 | C-H(v) [142,143] |
| *1879 | | | | | *N=O(v) |
| **1827 | | | | | **C=O(v) |
| 1692 | | | | | Q:N2=C10(v)+B:N2-C13(v)+Q: {C8=C9(v)+C11=C12(v)} |
| 1658 | | | ^(c) 1625-1616 | 1621 | Q: {N4=C22(v)+C23=C24(v)+ C20=C21(v)}+SQ:C17~C18(v) B:C-C(v) [145], N-H:scissor [147] |
| 1579, 1566 | 1587 | 1591 | 1594, ^(c) 1570 | 1582 | N=Q=N:(v) [142], Q:C=C(v) [8,145,147] |
| ▲1575 | | | | | ▲(i-p)(r-d)+O-H(b) |
| ■1559 | | | | | ■C-N-C(d)+O-H(b) |
| 1553 | | | | | R_IV: {C=C(v)+C-C(v)} |
| 1546 | | | | | R_III:C=C(v)+N1-H(b)+N2-H(b)+N-C(d) |
| 1511-1483 | 1510 | 1494 | 1513, 1494 | 1507 | N-B-N(v) [142], B:C=C(v) [8] C=N(v)+B:C-H(b) [145], B:(v) [147] |
| 1434 | 1450 | 1445 | 1443 | 1445 | B:(v) [142], C-H(b)+C-C(v) [145], B:C=C(v) [147] |
| ■1422 | | | | | ■(o-p)C-N-C(d)+N-OH(b) |
| 1421 | | | ^(c) 1427 | | ■N-H(b) [145] |
| 1382 | 1380 | 1378 | 1381 | 1364 | Q-B _{tr} -Q:C-N(v) [142], Q:C-C(v) [145], C-N(v) [147] |
| 1345, 1335 | | | ^(c) 1332 | 1343 | B:C-H(b) [145], C-N(v) [147] |
| 1321, 1315 | 1315 | 1299 | 1289 | 1299 | {Q-B _{cis} -Q+Q-B-B+B-B-Q}:C-N(v) [142] C-N(v) [8], B:C-H(b) [145], C-N(v) aromat.amin [147] |
| 1245, 1234, 1219 | 1240, 1220 | 1217 | 1238, 1217 | 1265 | B:C-N(v) [142], C-N:s(v) [145], C-N(v) aromat.amin [147] |
| | | | | 1237 | B-B-B:C-N(v) [147] |

| | | | | | |
|------------------|---------------------------|------------|--|------------|--|
| 1156 | 1160, 1140 | 1164 | 1168, 1152 | 1173, 1146 | N=Q=N(v) [8,142,147] Q-N ⁺ H-B+B-N ⁺ H-B [142,147], (i-p)B:C-H(b) [145,147] |
| 1112, 1096, 1075 | 1115, 1105, 1060, 1010 | 1103, 1008 | 1117, 1077 1105 | 1077 | B:(i-p)C-H(b) [142,145,147], Q:C-H(b) [145] |
| 1033 | | | 1028 | | B:{C-H(b)+(r-d)} [145] |
| 967 | 960 | 954 | 952 | | (i-p)C-H(b) [142], Q:{C-H(b)+(r-d)} [145] |
| 897-834 | 910-850 | | 879, 832 | 834 | (o-p)C-H(b) [142], Q:{(o-p)C-H(b)+(r-d)} [145,147] |
| 824, 820 | 830 | 824 | 824 | 823 | Q:{C-H(b)+(r-d)} [145], (o-p)C-H(w)-para [148], Q:{(o-p)C-H(b)+(r-d)}, jaka kiselina [147] |
| ▪857, 845 | | | | | ▪(o-p)(r-d)+N-(OH)(b) |
| 810 | | | | | R_III:(o-p)C-H(b) |
| 801 | | | | | R_IV:(o-p)C-H(b)+(o-p)N4-H(b) |
| ▪769 | | | | | ▪(o-p)C-N-C(d)+N-(OH)(v) |
| 769 | 740-690 | 744, 714 | ^(c) 758, 743 ^[148] | 757 | R_I:(o-p)C-H(b), (o-p)C-H(b) [142], C-N=C(b) [145], (o-p)C-H(w)-mono [148], (o-p)C-H(b) [147] |
| *763 | | | | | *(i-p)C-N-C(d)+N=O(v) |
| 707, 705 | | | 691 ^[148] | 696 | (o-p)C-C(r-d)-mono [148], (o-p)(r-d)(b) [147] |
| ▪695 | | | | | ▪C-N-C(sciss)+N-(OH)(v) |
| 670, 647, 645 | 645 | | ^(c) 639, 609 ^[148] | | B:(r-d) [142], (i-p)B:(r-d) [148] |
| 516-506 | 530, 500 | | 503 ^[148] | | B:(r-d) [142], (o-p)C-H(w)-para [148] |
| **498, 378 | | | | | ** (i-p)(r-d)+(i-p)C=O(b) |
| 466, 434 | | | 491 ^[148] | | (o-p)C-H(w)-mono [148] |
| 419 | | | ^(c) 410 ^[148] | | (o-p)C-C=C(b) [148] |
| ▪470-420 | | | | | ▪(r-d)+(i-p)N-(OH)(b) |
| ▲384 | | | | | ▲(o-p)C-(OH)(b) |
| 360, 356 | | | | | ▲ |
| *291 | | | | | *N=O(b) |
| ▪259, 233 | | | | | ▪(r-d)+(o-p)N-(OH)(b) |
| 257, 240, 233 | | | | | različiti (τ) i (w) modovi |

| | | | | | |
|------|--|--|--|--|-----------------------|
| ▲220 | | | | | ▲(o-p)O-H(b) |
| ■292 | | | | | ■(r-d)+(i-p)N-(OH)(b) |
| ■201 | | | | | ■(i-p)O-H(b) |

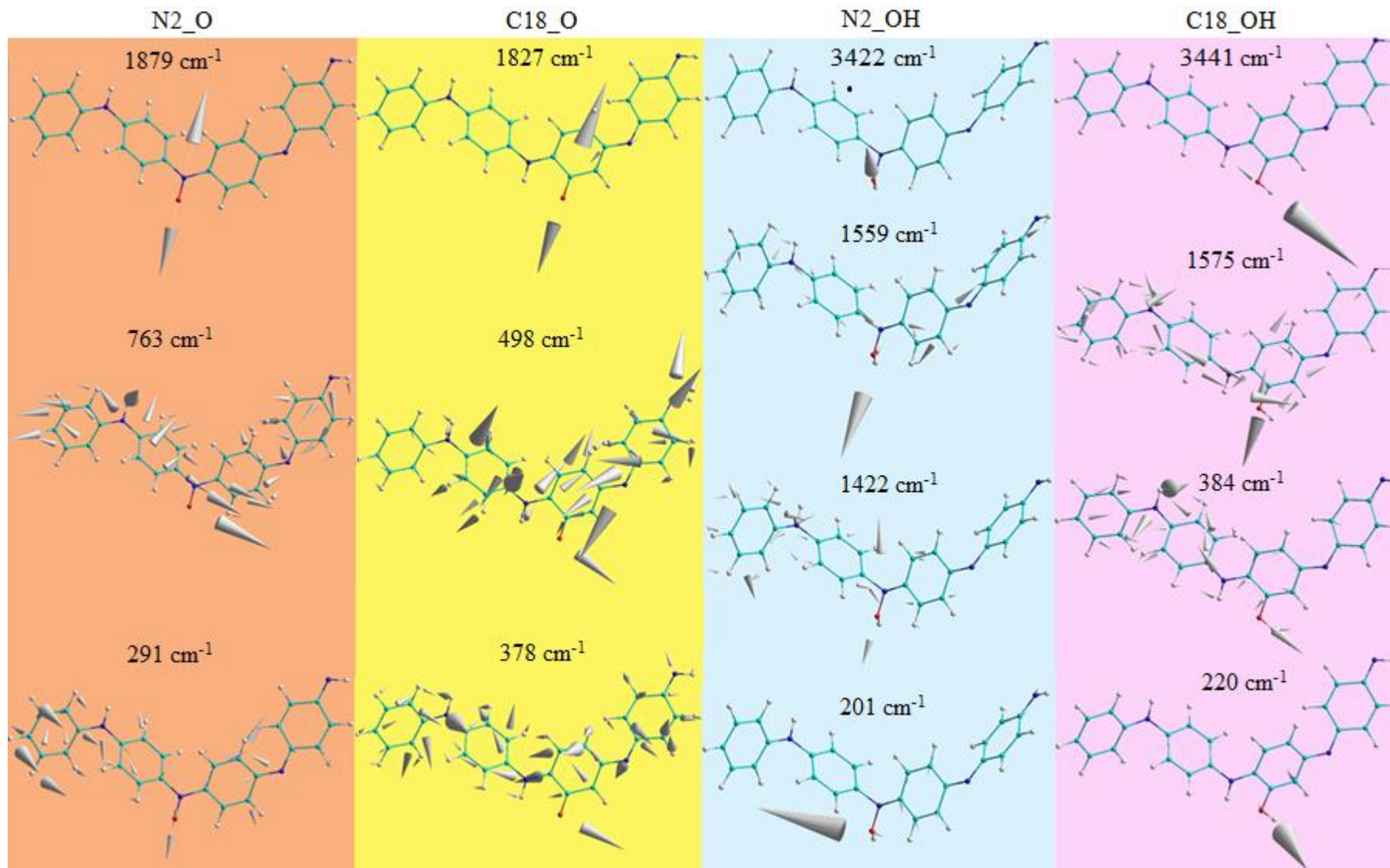
^(H) - Elektron „energy loss” spektroskopija visoke rezolucije [145]. EB tetramer sa fenil prstenovima na krajevima (B4Q1). [148] - B4Q1 i EB polimer.
[147] - PANI_EB polimer, eksperimentalni podaci. Ostale oznake su iste kao u tabeli 3.2.

Struktura nekoliko tipičnih IR modova prouzrokovanih vezivanjem -OH grupe i O atoma na PANI_PNB, prikazana je na slici 3.8.



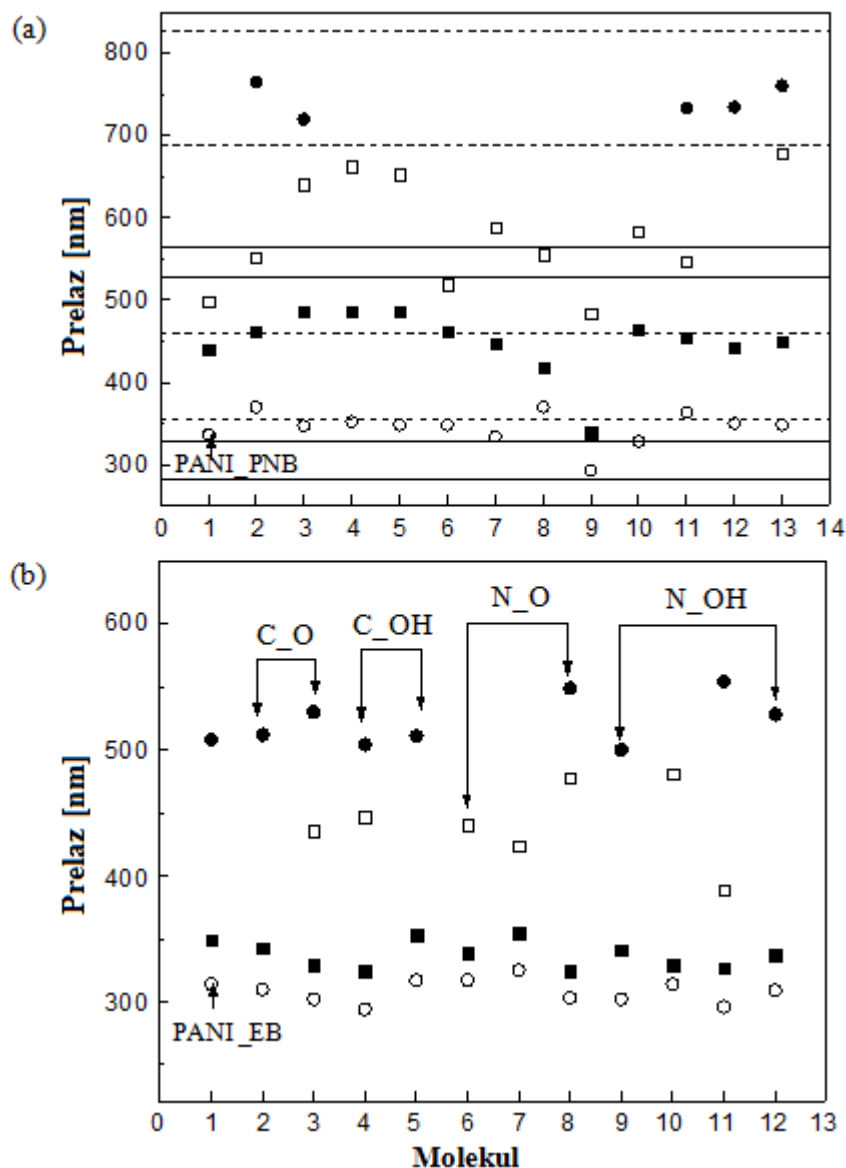
Slika 3.8. Struktura nekoliko karakterističnih IR modova prouzrokovanih vezivanjem -OH grupe i O atoma za PANI_PNB.

Struktura nekoliko tipičnih IR modova prouzrokovanih vezivanjem -OH grupe i O atoma na PANI_EB, prikazana je na slici 3.9.



Slika 3.9. Struktura nekoliko karakterističnih IR modova prouzrokovanih vezivanjem -OH grupe i O atoma za PANI_EB.

UV/Vis elektronski spektri PANI_PNB i PANI_EB i svih ispitivanih PNB_(O, OH) i EB_(O, OH) molekula, izračunati su „spin-restricted” ZINDO/S [114] metodom za U-AM1 optimizovane konformacije. Tako dobijene talasne dužine elektronskih prelaza i molekularni nivoi koji u njima učestvuju, su prikazani na slici 3.10(a) za PANI_PNB i slici 3.10(b) za PANI_EB.



Slika 3.10. Karakteristični elektronski prelazi u UV/Vis spektrima: (a) PANI_PNB tetramera i PNB_(O, OH) molekula, (b) PANI_EB tetramera i EB_(O, OH) molekula, izračunati ZINDO(S) metodom, za konformacije optimizovane sa U-AM1. Molekuli na X-osi su isti kao na slikama 3.5(a) za PANI_PNB i 3.5(b) za PANI_EB.

Na slici 3.10 isti simboli odgovaraju prelazima iste vrste na istom tipu molekula (PNB ili EB), ali se, osim $\pi \rightarrow \pi^*$ prelaza, ti prelazi razlikuju po svojoj prirodi za PNB i EB molekule. Za PNB molekule, oblasti između punih horizontalnih linija označavaju opsege talasnih dužina koji se u literaturi najčešće navode za $\pi \rightarrow \pi^*$ prelaze (~320 nm) i prelaze na Pierls stanja u energetskom procepu (~550 nm). Pošto su HOMO(-1, -2, -3) orbitale po energijama bliske HOMO(0), to ne treba isključiti njihove doprinose pomenutim prelazima [134,138]. Isprekidanim horizontalnim linijama označeni su opsezi talasnih dužina koji se u literaturi obično navode za polaronske prelaze u ES materijalima dopiranim različitim dopantima. Kod EB molekula na slici 3.10(b) praznim krugovima su označeni prelazi HOMO(-1) \rightarrow π^* , punim kvadratima, prelazi HOMO(0) \rightarrow LUMO(0), tj. $\pi \rightarrow \pi^*$, a punim krugovima, prelazi $\pi_B \rightarrow \pi_Q$ ekscitonskog tipa. Praznim kvadratima označeni su prelazi na stanja u procepu, nastala usled specifičnih vezivanja.

ZINDO/S metoda je posebno optimizovana za proračune UV/Vis spektara i u sličnim sistemima daje rezultate koji odstupaju 5-12 % od eksperimentalnih podataka i rezultata preciznijih proračuna [27,149]. Ta odstupanja zavise od specifičnog molekula i talasne dužine prelaza i manja su za veće talasne dužine prelaza, koje su značajnije, jer potiču od prelaza sa nivoa oko E_g .

3.3. Pregled važnijih rezultata proračuna PANI oligomera

Uprkos činjenici da je, formalno gledajući, osnovno stanje PANI_PNB molekula dvostruko degenerisani singlet, rezultati ovog rada pokazuju da su „spin-unrestricted” proračuni neophodni da bi se dobile ispravne osnovne karakteristike njegove prostorne raspodele naelektrisanja i tako proverila predviđanja da PANI_PNB može da poseduje i elementarne ekscitacije koje se manifestuju kao frakciona naelektrisanja [21,150]. Posebno je važno dobro odrediti raspodele naelektrisanja i strukturu oko nezasićenih N i O atoma, koje direktno odražavaju perturbacije nastale vezivanjem -OH grupe i O atoma i manifestuju se u odgovarajućim IR i UV/Vis modovima. Dužine veza dobijene „spin-unrestricted” proračunima pokazuju da je stepen dimerizacije dužine C-N veze kod PANI_PNB $\Delta r(N1) = 0.036 (0.001) \text{ \AA}$, $\Delta r(N2) = 0.079 (0.011) \text{ \AA}$, $\Delta r(N3) = 0.032 (0.024) \text{ \AA}$, različit na različitim N atomima i znatno manji od onog dobijenog „spin-restricted” proračunima, za slučaj potpune dimerizacije, $\Delta r = 0.115 \text{ \AA}$ [29]. U zagradama, italicom su date odgovarajuće vrednosti za PANI_EB, kod koga se, striktno govoreći, ne može govoriti o dimerizaciji u pravom smislu. Te vrednosti su u svim slučajevima manje nego odgovarajuće kod PANI_PNB, a razlika je tim veća što je više izraženaaminska priroda N atoma u PANI_EB, na kome se dimerizacija posmatra (tabela 3.1). „Spin-unrestricted” proračuni takođe daju veće vrednosti torzionih uglova između prstenova, posebno na centralnom položaju molekula i na taj način ukazuju na veći stepen dimerizacije torzionih uglova (tabela 3.1). Na ovaj način dobijen je bolji uvid u konkurenciju dva pomenuta mehanizma dimerizacije i njihovu ulogu i relativnu važnost u određivanju svojstava ovih i srodnih molekula [28,29,150-152].

Kao što je već napomenuto, najverovatniji položaji vezivanja O_2 , H_2O i -OH grupe za PANI_PNB i PANI_EB molekule su oni, u kojima je reaktivnost između ovih molekula najveća. Ti položaji su određeni na osnovu mapa raspodele ESP izračunatih na nivou UHF_631G*/MP2 (slika 3.4(a) i (b)). U-AM1 optimizacija i proračuni na ovaj način nastalih kompleksa tetramera i malih molekula, ukazuju na postojanje jakih elektrostatičkih interakcija između njih, koje, pod odgovarajućim uslovima, mogu da potpomognu i formiranje hemijske veze. Jačina ovih interakcija je različita za različite komplekse, čime se može objasniti eksperimentalno zapažena konkurencija između vezivanja O_2 i H_2O , kao i različite jačine vezivanja različitih frakcija, kako O_2 , tako i H_2O , za PANI [25,153-155].

Proračuni pokazuju da vezivanje atoma kiseonika za N1 ili N2 atom (N_O , slika 3.5(a), molekuli 7 i 8) povećava vezivnu energiju tako nastalog molekula u odnosu na PANI_PNB za samo nekoliko kcal/mol, a da svako pojedinačno N_{OH} vezivanje (slika 3.5(a), molekuli 11-13), u zavisnosti od položaja vezivanja, dovodi do smanjenja vezivne energije molekula za oko 20-40 kcal/mol. Kod PANI_EB situacija je bitno drugačija. Sva vezivanja naaminske (N1 i N2) azote dovode do velikog porasta vezivne energije tako formiranih molekula u odnosu na PANI_EB, dok su vezivanja za iminski N3 energetski znatno povoljnija (kod PANI_EB, jedino $N3_{OH}$ vezivanje ima negativnu entalpiju), mada i dalje manje povoljna od ekvivalentnih vezivanja na PANI_PNB. Svako od N_O vezivanja značajno utiče na raspodelu naelektrisanja i dužinu svih (osim C-H) veza u dva prstena koja su susedna mestu vezivanja, dok bilo koja kombinacija vezivanja dva O atoma na različite N atome, bitno utiče na ceo PANI_PNB tetramer. Slična situacija je uočena i kod PANI_EB, ali su perturbacije slabije izražene i bolje lokalizovane nego kod PANI_PNB. Naelektrisanja i dužine veza u prstenu R_I , koji je povezan samo sa jednim N atomom (slika 3.1(a) i (b)) su ravnomernije raspoređeni (prsten je više aromatičan) nego u prstenu koji su povezani sa dva N atoma. Zbog toga, sva ispitivana vezivanja na PANI_PNB, osim onih koja se dešavaju na samom R_I ($C1_O$ i $C1_{OH}$), u principu manje utiču na ovaj, nego na druge prstene. Aromatičnost je u PANI_EB izražena i u prstenu R_{II} , mada u nešto manjoj meri nego u R_I , pa

kod PANI_EB vezivanja za N1 podjednako utiču na R_I i R_II. Perturbacije PANI_PNB, nastale usled N1_O i N1_OH vezivanja su izrazito prostorno asimetrične, dosežući položaj atoma N3, dok vezivanja na atom N2 izazivaju prostorno simetričnije perturbacije, uprkos činjenici da su perturbacijama indukovane preraspodele naelektrisanja i dužine veza i dalje jako asimetrične. Pošto su sve perturbacije u PANI_EB bolje lokalizovane, one su i simetričnije u odnosu na mesto vezivanja, od odgovarajućih perturbacija u PANI_PNB.

Bez obzira na konkretan položaj N_O vezivanja, susedan prsten sa više benzenoidnim (B) karakterom (to su kod PANI_PNB prstenovi R_I i R_III, a kod PANI_EB, R_I i R_II) deluje pretežno kao donor naelektrisanja, dok onaj sa više hinonoidnim (Q) karakterom (kod PANI_PNB prstenovi R_II i R_IV, a kod PANI_EB, R_III i R_IV) u najvećem broju slučajeva deluje kao akceptor naelektrisanja. N_O vezivanje prati značajan prenos naelektrisanja sa N na O atom, koje za N1_O vezivanje iznosi $q = 0.40 e$ ($0.32 e$) kod PANI_PNB i $q = 0.49 e$ ($0.32 e$) kod PANI_EB, na UHF_6-31G*/MP2, tj. U-AM1 (vrednosti u zagradama) nivou). Zbog toga, kod PANI_PNB, izrazito negativan N atom, nakon vezivanja postaje neutralan, ili ostaje vrlo slabo negativan, a osim sa N, naelektrisanje se na O atom i na susedni akceptorski prsten (R_II za N1_O i N2_O vezivanja, i R_IV, za N3_O vezivanje) prenosi takođe i sa susednog donorskog prstena (R_I za N1_O vezivanje, R_III za N2_O i N3_O vezivanja). U slučaju N1_O i N2_O vezivanja na PANI_EB efekat je bitno različit, jer je, ustvari, reč o zameni postojećih H atoma O atomom, pa su oba susedna prstena donori, dok je samo u slučaju vezivanja N3_O na iminski N3, R_IV slab akceptor. Kod PANI_PNB, dva C atoma na para-položajima, za koje je vezan atom N na kome se dešava vezivanje, pri svim N_O vezivanjima ostaju pozitivna (iako manje nego u osnovnom tetrameru), čime se formira nukleofilni C-N-C niz, na inače baznom molekulu. Iz već pomenutih pomenutih razloga, situacija kod PANI_EB je drugačija pa je za N1_O vezivanje, na UHF_6-31G*/MP2 nivou, N1 čak više negativan nego u osnovnom molekulu, a dva para-C atoma su pozitivna, dok je na U-AM1 nivou slučaj obrnut, tj. N1 atom postaje pozitivan, a dva para-C atoma su blago negativna. Proračuni na UHF_6-31G*/MP2 nivou su obično pouzdani, ali oba rezultata ukazuju, da na PANI_EB molekulu, nakon N1_O (a na osnovu U-AM1 proračuna i nakon N2_O i N3_O) vezivanja, oko položaja vezivanja ostaje značajno negativno naelektrisanje, pa zaključak prethodno izveden za PANI_PNB ne važi za PANI_EB. Veliki prenos naelektrisanja sa N na O atom čini N=O vezu (broj linija između simbola ne označava eksplicitno multipletnost veze), kod oba tipa molekula, znatno kraćom ($d_{N=O} \approx 1.222 \text{ \AA}$), od najkraće N=C veze (na krajnjem prstenu, $d_{N=C} \approx 1.322 \text{ \AA}$, kod oba tipa molekula, između prstenova, $d_{N=C} \approx 1.329 \text{ \AA}$, kod PANI_PNB, $d_{N=C} \approx 1.349 \text{ \AA}$, kod PANI_EB), što su vrednosti bliske dužini C~N veze u CH₂N₂, koja ima red veze od oko 1.5 [156]. Pod pretpostavkom da je dužina dvostruke N=O veze $d_{N=O} \approx 1.14 \text{ \AA}$ (zapravo, to je dužine veze u NO, koja je poznata kao „pet-elektronska”, sa redom veze 2.5), a jednostruke N-O veze $d_{N-O} \approx 1.46 \text{ \AA}$, multipletnost izračunate ($d_{N=O} \approx 1.222 \text{ \AA}$) veze je, prema Paulingu [157] oko 1.5, što je u saglasnosti sa multipletnošću predloženom u [156] za N-O veze sličnih dužina. Međutim, visoka frekvencija vibracije ove veze (tabele 3.2 i 3.3) ukazuje da bi njena multipletnost mogla biti oko 2, što ukazuje da je red NO veze koja je korišćena kao dvostruka u proračunima Paulinga, zaista veći od 2. Nakon preraspodele naelektrisanja oko mesta N_O vezivanja, odgovarajuće N-C veze (i „jednostruke” i „dvostruke”) u PANI_PNB se značajno izdužuju (≈ 0.06 i 0.08 \AA za N1_O, i ≈ 0.023 i 0.1 \AA za N2_O). Do sličnih promena odgovarajućih veza dolazi i nakon dvostrukih vezivanja N1,N2_O i N1,N3_O. U PANI_EB su te promene znatno manje i simetričnije, $\approx 0.034 \text{ \AA}$ i 0.029 \AA za N1_O, i $\approx 0.039 \text{ \AA}$ i 0.038 \AA , za N2_O. U svim slučajevima N_O vezivanje više izdužuje N-C veze koje su bile kraće u osnovnom tetrameru, tj. transfer π -naelektrisanja prema O je veći iz „dvostrukih” N=C veza. U PANI_PNB to dovodi i do slabljenja dimerizacije C-N veze, $\Delta r(N1_O) = 0.017 \text{ \AA}$, $\Delta r(N2_O) = 0.002 \text{ \AA}$, dok je u PANI_EB "dimerizacija" nakon vezivanja neznatno veća $\Delta r(N1_O) = 0.006 \text{ \AA}$, $\Delta r(N2_O) = 0.012 \text{ \AA}$, nego u osnovnom tetrameru (tabela 3.1). Sva N_O i N_OH (ali i C_O i C_OH) vezivanja, po pravilu teže da PANI_PNB molekul učine planarnijim, da delokalizuju i HOMO(0) i LUMO(0) molekulsku orbitalu i da uravnoteže raspodele naelektrisanja i dužine veze, duž celog molekula, N_OH više od N_O vezivanja (slike 3.1 i 3.6, tabela 3.1). Osnovni PANI_EB tetramer je znatno planarniji od PANI_PNB, imajući u vidu i ravan N-atoma i

centralni torzioni ugao, C10N2C13C14. Stoga, vezivanja uglavnom neznatno kvare planarnost PANI_EB molekula, posebno ona na N2 atomu. Kod PANI_PNB, N_O i N_OH vezivanja podižu HOMO(0) i spuštaju LUMO(0) nivo, smanjujući tako osnovni (HOMO(0)-LUMO(0)) energetski procep, E_g , a N1_O vezivanje utiče i na prirodu LUMO(0) orbitale i menja njenu prostornu raspodelu na molekulu. Kod PANI_EB, N1_O vezivanje ne utiče bitno na prirodu HOMO(0) i LUMO(0) orbitala, niti na njihovu prostornu raspodelu, osim što ih blago delokalizuje, ali suprotno uočenom kod PANI_PNB, spušta HOMO(0) i podiže LUMO(0), pa se E_g nakon N1_O vezivanja povećava.

Zbog značajnog prenosa naelektrisanja sa H na O atom, unutar same -OH grupe, detalji preraspodele naelektrisanja i perturbacije, nastali nakon N_OH vezivanja na oba tipa molekula, različiti su od onih koji nastaju nakon N_O vezivanja na iste položaje na molekulu. Ta interna preraspodela naelektrisanja unutar -OH grupe sprečava znatan deo prenosa naelektrisanja sa N na O atom, koji prati N_O vezivanja i to naelektrisanje se preraspodeljuje na susedne prstenove. Kod PANI_PNB, u slučaju svih N_O i N_OH vezivanja, osim N1_OH, susedni prstenovi se ponašaju prema već pomenutom obrascu, B kao donori, a Q kao akceptori. Pri N1_OH vezivanju na oba tipa molekula, oba susedna prstena se ponašaju kao akceptori, a pri N1_O vezivanju na PANI_EB, kao donori. Preovlađujući karakter prstena (donorski ili akceptorski) je kod PANI_PNB slabije izražen u R_I nego u R_II prstenu, dok je kod PANI_EB, slučaj obrnut. N2_OH vezivanje u PANI_PNB indukuje asimetričnu preraspodelu naelektrisanja, pri čemu je prsten R_II jači akceptor nego u slučaju N2_O, dok se prsten R_III ponaša kao donor sličnog intenziteta, kao pri N2_O vezivanju. U slučaju N2_O vezivanja na PANI_EB, oba susedna prstena se ponašaju kao slabi donori (naelektrisanje koje može da primi O atom je veće od onoga koje donira N atom), a u slučaju N2_OH vezivanja, kao slabi akceptori (O iz -OH grupe ne može da prihvati svo naelektrisanje koje donira N). Ove razlike u preraspodelama naelektrisanja u prstenovima oko mesta vezivanja N1 i N2, između dva tipa molekula, potiču od već pomenute činjenice da je kod PANI_EB reč o zameni već postojećeg H sa O ili -OH, kao i bitne razlike koja postoji između struktura dva osnovna molekula, što pri istim vezivanjima dovodi do različitih struktura ravnotežnih konformacija koje nastaju nakon vezivanja.

Kao i kod svih ostalih vezivanja, promene dužine veza nakon N_OH vezivanja moraju se kod oba tipa molekula posmatrati u svetlu preraspodele naelektrisanja koja prati ovu vrstu vezivanja. N-(OH) veze izračunate u PANI_PNB (1.348 Å za N1_OH i N2_OH vezivanja i 1.341 Å za N4_OH vezivanje), su znatno duže od izračunatih N=O veza i nešto kraće od N-O veze (1.37 Å) u NH₂OCH₃ [156]. Dužene N1_OH (1.331 Å) i N2_OH (1.348 Å) veza izračunatih u PANI_EB su slične onima u PANI_PNB, ali se N3_OH (1.362 Å) i N4_OH (1.297 Å), znatno razlikuju. Osim N4_OH veze u PANI_EB navedene dužine N-(OH) veza su mnogo bliže dužini jednostruke N-O, nego dvostruke N=O veze, a njihova multipletost izračunata prema Paulingu [157] je oko 1.15. Promene dužine N-C, tj. N=C i C-C, tj. C=C veza oko položaja N_OH vezivanja u PANI_PNB su izraženije nego one nakon odgovarajućih N_O vezivanja i po pravilu veće nego one koje nastaju u PANI_EB nakon istih N_OH vezivanja. Međutim, u PANI_EB, N3_O vezivanje više utiče na promenu okolnih C-N i C-C veza nego N3_OH vezivanje. Step en dimerizacije C-N veze se u PANI_PNB menja na sličan način za ekvivalentna N_O i N_OH vezivanja, $\Delta r(N1_OH) = 0.014$ Å (-0.005 Å), $\Delta r(N2_OH) = 0.009$ Å (0.007 Å), gde su u zagradama date odgovarajuće vrednosti za PANI_EB (tabela 3.1). U PANI_PNB, N1_OH vezivanje, smanjuje C4-N1-C7 ugao dvostruko više ($\approx 11^\circ$) nego odgovarajuće N1_O vezivanje ($\approx 5^\circ$, sličan efekat uočen je i u PANI_EB), dok sva ispitivana vezivanja, osim onih na N2, C1, i C18_OH, vraćaju malu vrednost C10-N2-C13 ugla ($\approx 121.7^\circ$, što je blizu vrednosti od 120° koja se javlja pri „idealnoj” sp^2 hibridizaciji), u opseg od 124° - 125° (tabela 3.1) što je vrednost uobičajena za C=N-C, tj. C-N=C uglove [156]. Vrednost C10-N2-C3 ugla u PANI_EB je uobičajena (125.4°), a N2_O i N2_OH je smanjuju na 119.9° i 113.1° , redom (tabela 3.1).

Pored vezivanja za N atom, -OH grupa i O atom, u principu, mogu da zamene i H na C atomu, pri čemu je, kod PANI_PNB, povećanje totalne vezivne energije molekula, značajno veće

(oko 30-40 kcal/mol) za jedno C₁O (slika 3.5(a), molekuli 2, i 3) nego za jedno N₁O vezivanje. Kod PANI_EB entalpije C₁O vezivanja su takođe pozitivne i veće su nego kod PANI_PNB (45-51.4 kcal/mol, slika 3.5(b), molekuli 2 i 3), ali je ta razlika manja nego između odgovarajućih N₁O vezivanja na dva tipa molekula. Kod PANI_PNB, jedno C₁OH vezivanje dovodi do porasta vezivne energije molekula od samo nekoliko kcal/mol (slika 3.5(a), molekuli 4 i 5), što je uporedivo sa efektom do koga dovodi jedno N₁O vezivanje, ali je i dalje značajno veće od negativne entalpije pojedinačnih N₁OH vezivanja (slika 3.5(a), molekuli 11-13) na ovom molekulu. I C₁OH vezivanja imaju veću pozitivnu entalpiju na PANI_EB (slika 3.5(b), molekuli 4 i 5) nego na PANI_PNB, ali je razlika između dva tipa molekula, za tu vrstu vezivanja najmanja među ispitivanim vezivanjima. Razlog je što se kod oba tipa molekula „jednovalentni” H na C menja „jednovalentnom” -OH grupom. Kod oba tipa molekula, prsten na kome dolazi do vezivanja, donira više naelektrisanja vezanom O atomu nego -OH grupi, čemu najviše doprinosi C atom na kome se vezivanje dešava. Taj atom postaje veoma pozitivan, kod PANI_PNB, $q = 0.443(0.242) e$, za C₁O, i $q = 0.346(0.051) e$, za C₁OH vezivanje, a kod PANI_EB, $q = 0.452(0.224) e$, za C₁O, i $q = 0.405(0.049) e$, za C₁OH vezivanje, na nivou UHF_6-31G*/MP2, tj. (U-AM1). Dva C atoma koja su najbliža C atomu na kome dolazi do vezivanja ponašaju se kao akceptori (negativniji su nego u osnovnom molekulu), kod oba tipa molekula, za obe vrste vezivanja, na oba prstena. Oni akumuliraju naelektrisanje iz ostatka prstena i prosleđuju ga do donorskog C atoma na položaju vezivanja. Ovakva preraspodela naelektrisanja dovodi do toga da se C-C veze između C atoma na kome dolazi do vezivanja i dva C atoma akceptora u PANI_PNB znatno izdužuju (≈ 0.065 - 0.068 \AA , za C₁O i ≈ 0.073 - 0.083 \AA , za C₁₈O vezivanje, i znatno manje i simetričnije, ≈ 0.012 - 0.080 \AA , za C₁OH i ≈ 0.008 - 0.033 \AA , za C₁₈OH vezivanje. Odgovarajuće vrednosti u PANI_EB su $\approx 0.064 \text{ \AA}$, za C₁O, ≈ 0.056 - 0.070 \AA , za C₁₈O, ≈ 0.007 - 0.010 \AA za C₁OH i ≈ 0.009 - 0.012 \AA , za C₁₈OH vezivanje). Sa druge strane, C-C veze između dva C atoma akceptora i ostatka prstena se skraćuju, ali u znatno manjoj meri. Pri analizi preraspodele naelektrisanja koja prati vezivanja na C₁₈ atomu, u obzir se mora uzeti i činjenica da je jedan od akceptorskih C atoma, C₁₃, vezan direktno za N₂ atom, koji donira dodatno naelektrisanje ka mestu vezivanja C₁₈, što čini perturbacije nastale nakon vezivanja na tom atomu izrazitijim od onih koje prate odgovarajuća C₁-vezivanja. Kod PANI_PNB, C₁₈O i C₁₈OH vezivanja skraćuju C-N i C=N veze prema prstenu donoru R_III (akumulacija π naelektrisanja u C₁₃-N₂, i C₁₆-N₃ vezi), a izdužuju one prema prstenovima akceptorima, R_II, i R_IV (osiromašenje π naelektrisanja u C₁₀=N₂, i C₁₉=N₃ vezama). Kod PANI_EB, taj uticaj je slabije izražen, (C₁₃-N₂ veza je neznatno kraća, a C₁₆-N₃ veza je neznatno duža nego u osnovnom molekulu), pri čemu je uticaj C₁₈O vezivanja nešto veći, nego uticaj C₁₈OH vezivanja. Kod PANI_PNB, C₁OH vezivanja znatno više smanjuju stepen dimerizacije C-N veze (tj. bolje nivelišu nivo naelektrisanja u C-N vezama), ($\Delta r(N_1, C_1OH) = 0.018 \text{ \AA}$, $\Delta r(N_2, C_18OH) = 0.001 \text{ \AA}$, i $\Delta r(N_3, C_18OH) = 0.017 \text{ \AA}$), nego odgovarajuća C₁O vezivanja ($\Delta r(N_1, C_1O) = 0.031 \text{ \AA}$, $\Delta r(N_2, C_18O) = 0.04 \text{ \AA}$, i $\Delta r(N_3, C_18O) = 0.026 \text{ \AA}$). Kod PANI_EB, odgovarajuće vrednosti su: $\Delta r(N_1, C_1OH) = 0.003 \text{ \AA}$, $\Delta r(N_2, C_18OH) = 0.014 \text{ \AA}$, $\Delta r(N_3, C_18OH) = 0.023 \text{ \AA}$, $\Delta r(N_1, C_1O) = -0.018 \text{ \AA}$, $\Delta r(N_2, C_18O) = 0.028 \text{ \AA}$, $\Delta r(N_3, C_18O) = 0.035 \text{ \AA}$ (tabela 3.1). Uticaj C₁O i C₁OH vezivanja na dimerizaciju C-N veza u PANI_EB bitno se razlikuje od onog u PANI_PNB. C₁O vezivanja znatno više utiču na dimerizaciju (povećavaju je, dok je u PANI_PNB smanjuju) nego odgovarajuća C₁OH vezivanja, čiji uticaj je u svim slučajevima vrlo slab. Te razlike se mogu objasniti značajnim razlikama u strukturi i raspodeli naelektrisanja osnovnih PANI_PNB i PANI_EB molekula. Perturbacije izazvane C₁-vezivanjima na perifernom prstenu R_I su kod PANI_PNB asimetričnije i više prostorno delokalizovane, pružajući se sve do atoma N₂, od onih izazvanih C₁₈-vezivanjima, koja indukuju prostorno simetrične perturbacije koje dosežu do N₂ na jednoj i N₃ na drugoj strani od položaja vezivanja. Kao i perturbacije izazvane vezivanjima na N atomima i perturbacije izazvane vezivanjima na C atomima su u PANI_EB bolje lokalizovane i simetričnije nego u PANI_PNB.

Kod oba tipa molekula, dužine C=O i C-(OH) veza, koje se formiraju nakon C₁O i C₁OH vezivanja, međusobno se značajno razlikuju, na sličan način kao i veze koje se formiraju nakon N₁O i N₁OH vezivanja. Prenos naelektrisanja, sa H na O atom unutar -OH grupe, onemogućava

deo prenosa naelektrisanja sa C na O atom, dajući C-(OH) veze sa dužinom ($\approx 1.372 \text{ \AA}$ (1.376 \AA), pri C1_OH vezivanju i $\approx 1.372 \text{ \AA}$ (1.380 \AA), pri C18_OH vezivanju, što su vrednosti bliske izračunatoj dužini N-(OH) veze i dužini duže C-O veze ($\approx 1.36 \text{ \AA}$) u $(\text{HCOOH})_2$ [156]). Dužine C=O veza ($\approx 1.244 \text{ \AA}$ (1.250 \AA) pri C1_O vezivanju, i $\approx 1.244 \text{ \AA}$ (1.254 \AA), pri C18_O vezivanju, su bliske izračunatoj dužini N=O veze i dužini C=O veze ($\approx 1.25 \text{ \AA}$) u $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ [156]). U zagradama su, italikom, date vrednosti izračunate za PANI_EB, koje su, po pravilu nešto veće nego odgovarajuće u PANI_PNB. Sve promene dužina veza koje prate ekvivalentna C_O i C_OH vezivanja manje su izražene u PANI_EB, nego u PANI_PNB, gde su one, pored toga, prostorno više asimetrične. Ovakvo ponašanje je suprotno onom koje u PANI_PNB prati N_O i N_OH vezivanja, gde N_OH vezivanje dovodi do izraženijih promena dužine veza. Isto važi i za vezivanja na N1 i N2 u PANI_EB, dok je promena dužina veza nakon vezivanja O na N3 nešto izraženija nego nakon vezivanja -OH grupe.

Istovremeno N_O (molekuli 9 i 10 na slici 3.6) ili C_OH (molekul 6 na slici 3.6) vezivanje na dva različita položaja na PANI_PNB molekulu povećava vezivnu energiju za oko 10 kcal/mol iznad one prouzrokovane prvim vezivanjem. Sva vezivanja za centralni deo PANI_PNB molekula dovode do perturbacija koje su prostorno simetričnije od onih nakon odgovarajućih vezivanja na periferiji molekula, pri čemu N atomi sa obe strane položaja vezivanja u određenoj meri ograničavaju prostiranje perturbacije. Sa druge strane, vezivanja na spoljnim položajima PANI_PNB molekula zahtevaju manje energije, verovatno zbog mogućnosti da se ostatak molekula bolje relaksira i na taj način perturbacija ravnomernije raspoređi. Kao što je već pomenuto, N3 je najpovoljniji položaj na PANI_EB, za vezivanje, bilo O, bilo -OH grupe, entalpije C_O i C_OH vezivanja su približnije onima do kojih dovode ekvivalentna vezivanja na PANI_PNB (mada i dalje pozitivnije) od onih do koje dovode vezivanja na N1 i N2, a sva vezivanja proizvode simetričnije i bolje lokalizovane perturbacije osnovnog molekula.

3.3.1. Infracrveni i UV/Vis spektri PANI_PNB i PANI_EB tetramera

IR spektri oba tipa molekula su izračunati U-AM1 metodom. Oni su sistemski pomereni ka nešto većim talasnim brojevima u odnosu na eksperimentalne spektre, pa su rezultati predstavljeni u tekstu i tabelama 3.2 i 3.3 korigovani množenjem sa 0.967 u oblasti 1-1000 cm^{-1} i sa 0.979 u oblasti 1000-2000 cm^{-1} . Te korekcije su određene na osnovu najmanjeg kvadratnog odstupanja izračunatih talasnih brojeva, od odgovarajućih eksperimentalnih i rezultata kvalitetnih proračuna drugih autora. Ovakva procedura je uobičajena u analizi IR spektara organskih molekula [27,141,144,158], jer povećava pouzdanost određivanja frekvencije i bolju analizu i tumačenje strukture važnih IR modova. IR modovi sa negativnim frekvencijama se nisu pojavili ni pri proračunima osnovnih, ni pri proračunima bilo kog od prikazanih PNB_(O, OH) i EB_(O, OH) molekula, što je znak da su sve te konformacije, u najmanju ruku metastabilne. Dva izražena moda, sa složenom strukturom, se u oba osnovna molekula i nakon korekcije nalaze na talasnim brojevima višim od onih koji su obično dati u literaturi. Jedan od njih izračunat je u PANI_PNB na 1684 cm^{-1} , a u PANI_EB na 1692 cm^{-1} i ima strukturu: Q:N2=C10(v)+B:N2-C13(v)+Q:{C8=C9(v)+C11=C12(v)} + nekoliko malih doprinosa. Drugi mod izračunat je u PANI_PNB na 1645 cm^{-1} , a u PANI_EB na 1658 cm^{-1} i ima strukturu: Q:{N4=C22(v)+C23=C24(v)+C20=C21(v)+C17=C18(v)}+SQ:C17~C18(v) + nekoliko malih doprinosa. (v) označava istezanje, a ~ označava vezu reda oko 1.5. Pojedini doprinosi strukturi modova navedeni su redom, prema veličini njihovog doprinosa intenzitetu moda. Veliki talasni brojevi ovih modova su najverovatnije posledica specifične raspodele naelektrisanja i veza u nelinearnim i neplanarnim konformacijama osnovnih molekula, koje podrazumevaju mešanje σ i π veza i slabiju konjugaciju, posebno između prstenova R_II i R_III. Ova pretpostavka je podržana činjenicom da se ovi modovi pomeraju ka nižim talasnim brojevima, a njihov intenzitet izrazito slabi u spektrima većine EB_(O, OH) i posebno PNB_(O, OH) molekula, koji su po pravilu linearniji, planarniji i imaju izraženiju delokalizaciju naelektrisanja nego osnovni molekuli. Dva moda, koji se često navode u literaturi, ali se doprinosi njihovoj strukturi objašnjavaju na različite načine, izračunata su u PANI_PNB na talasnim brojevima 1588 cm^{-1} i 1573 cm^{-1} , a u PANI_EB na

1579 cm^{-1} i 1566 cm^{-1} . U PANI_PNB oni potiču od (i-p)N-C(v)+C-C(v)+C-C-C(r-d), koje su simetrične u R_III, a asimetrične u R_IV prstenu. U PANI_EB vibracija na 1579 cm^{-1} potiče od pomenutih deformacija na prstenovima R_III i R_IV, a vibracija na 1566 cm^{-1} od istog tipa deformacija prstenova R_I i R_II. Najizrazitija promena koja u IR spektrima osnovnih molekula nastaje nakon N2_O vezivanja, javlja se u PANI_PNB na 1878 cm^{-1} , a u PANI_EB na 1879 cm^{-1} i potiče od N=O(v) vibracije. Nakon C18_O vezivanja, najuočljivija promena u IR spektru, koja potiče od C=O(v) vibracije, izračunata je u PANI_PNB na 1843 cm^{-1} , a u PANI_EB na 1827 cm^{-1} (slike 3.8 i 3.9, tabele 3.2 i 3.3). Navedene vrednosti su korigovane na isti način kao i ostale u toj oblasti talasnih brojeva, ali su i tako korigovane znatno veće od uobičajenih 1650-1750 cm^{-1} za C=O(v) u različitim jedinjenjima i 1640 cm^{-1} za N=O(v) u CH_3NO_2 . Međutim, izračunata N=O(v) vibracija je ipak znatno niža od 2210 cm^{-1} za N=O(v) u NO [152]. Razlog za ova odstupanja leži u činjenici da su korekcije talasnih brojeva izvršene na osnovu analize modova osnovnih molekula i zbog toga nisu pogodne za korekciju C=O(v) i N=O(v) modova. Međutim, ne treba u potpunosti isključiti ni fizičke razloge za ova odstupanja, kao što su veliki prenos naelektrisanja ka O atomu i slabljenje konjugacije između C=C veza unutar prstenova na koje vezivanje O atoma utiče, što omogućava i dodatne doprinose pomenutim vibracijama koji potiču od rezonantnih doprinosa dvostruke O-veze. U svakom slučaju, ovi modovi se jasno izdvajaju iz spektara osnovnih molekula i visokim talasnim brojem i jakim intenzitetom, što ih čini pogodnim za detekciju vezivanja O atoma. Kod oba tipa molekula, vezivanje O atoma na oba pomenuta položaja znatno utiče i na nekoliko složenih modova koji potiču od različitih istežućih i deformacionih vibracija prstenova u ravni, u oblasti 1670-1320 cm^{-1} (slike 3.8 i 3.9, tabele 3.2 i 3.3). Međutim, njihova struktura je komplikovana i u osnovnim molekulima [145,146,156,157], pa je eksplicitan uticaj vezivanja O atoma na njih je teško pouzdano raščlaniti.

Nakon C18_O vezivanja nekoliko traka sa umerenim i niskim intenzitetima, pogodnih za detekciju tog vezivanja, jasno se izdvajaju od svojstvenih modova osnovnih molekula (slike 3.8 i 3.9 i tabele 3.2 i 3.3). Među njima, one koje se u PANI_PNB nalaze na oko 1260 cm^{-1} , izvorno potiču od različitih (i-p){N-C, C-H i N-H} deformacija savijanja (b), pretežno R_III i R_IV prstenova, one oko 1100 cm^{-1} od R_III:(i-p){C-H(b)+N2-C10(b)}+R_II:(i-p)C-H(b)), a one u intervalu 860-810 cm^{-1} , uglavnom od (o-p)C-H(b)+C-N-C(d)+C-N(d). U PANI_EB modovi slične prirode se nalaze u opsezima 1245-1219 cm^{-1} , 1112-1030 cm^{-1} i 860-820 cm^{-1} , sa tom razlikom što u ovom molekulu, na ove modove više utiču Q:(o-p)(r-d), nego C-N(b) vibracije.

Trake pogodne za identifikaciju N2_O vezivanja mogu se kod PANI_PNB naći u oblastima oko 1075 cm^{-1} (sa strukturom modova u osnovnom molekulu sličnom onoj za modove oko 1100 cm^{-1}), između 850-820 cm^{-1} (sa strukturom modova u osnovnom molekulu sličnoj onoj oko 860-810 cm^{-1}) i oko 756 cm^{-1} , sa modovima koji potiču od R_I:(o-p){C-H(b)+(r-d)}+R_II:(i-p)(r-d) vibracija. Odgovarajući opsezi talasnih vektora kod PANI_EB su slični, sa izuzetkom poslednjeg, koji je nešto širi, 770-705 cm^{-1} , u kome postoji i nezanemarljiv doprinos C-N=C(b) deformacija. Dobro definisani modovi, indukovani vezivanjima O atoma, mogu se u oba molekula naći i u oblasti niskih talasnih brojeva, između 570 cm^{-1} i 120 cm^{-1} . Oni potiču uglavnom od (o-p)(r-d), spregnutih sa C-N, torzionim (τ) i deformacijama klanjanja „wagging” (w). Najuočljivije trake u ovoj oblasti, izračunate su u PANI_PNB na 311 cm^{-1} i 161 cm^{-1} , za C18_O i na 274 cm^{-1} i 121 cm^{-1} , za N2_O vezivanje, a u PANI_EB, na 498 cm^{-1} i 378 cm^{-1} , za C18_O, i 292 i 201 cm^{-1} , za N2_O vezivanje.

Položaj karakterističnog O-H(v) moda je u PANI_PNB izračunat na 3441 cm^{-1} (3454 cm^{-1}) za C18_OH, a na 3422 cm^{-1} (3425 cm^{-1}) za N2_OH vezivanje. Vrednosti izračunate u PANI_EB su date italikom, u zagradama. Ove vrednosti nisu korigovane, jer je AM1 odlično optimizovan za ove vrste vibracija. Ovi modovi su u PANI_PNB jasno odvojeni i znatno intenzivniji od obližnjeg N-H(v) moda (3412 cm^{-1} , takođe nekorigovana vrednost), dok u PANI_EB, postoji više N-H(v) modova različitog porekla i intenziteta, što dovodi do preklapanja sa O-H(v) modom i donekle otežava analizu. Kod PANI_PNB, C18_OH vezivanje dovodi i do pojave istežućeg moda čitave -OH grupe, C-(OH)(v), koji utiče na (i-p)(r-d) modove oko 1590 cm^{-1} i 1330 cm^{-1} i (o-p)(r-d)

modove u oblasti $850-820\text{ cm}^{-1}$. Kod oba tipa molekula (i-p)O-H(b) deformacija takođe utiče na brojne (i-p) modove u oblasti $1680-1570\text{ cm}^{-1}$ (sa strukturama koje su prethodno objašnjene) i $1360-1320\text{ cm}^{-1}$, koji u PANI_PNB uglavnom potiču od (i-p)(r-d)+C-H(b), dok u PANI_EB postoji i nezanemarljiv doprinos C-N-C+C-N(v) deformacija. I (i-p) i (o-p) vibracija savijanja čitave -OH grupe, (C-(OH)(b)), dovodi kod oba tipa molekula do pojave nekoliko modova u oblastima niskih talasnih brojeva $630-500\text{ cm}^{-1}$ (sa prethodno objašnjenom strukturom) i $470-180\text{ cm}^{-1}$, sa strukturom u osnovnom molekulu (o-p)(r-d)+(i-p)(r-d)+C-N-C deformacije kod PANI_PNB i (o-p){C-C(b)+C-C(w)} kod PANI_EB. Položaj čistog (o-p)O-H(b) moda izračunat je u PANI_PNB na 268 cm^{-1} , a u PANI_EB, na 220 cm^{-1} . Sprezanje O-H modova sa svojstvenim PANI_PNB modovima u oblasti nižih talasnih brojeva je, zbog njihove različite prirode, u principu slabo, pa su ti modovi, iako uglavnom umerenog ili slabog intenziteta, pogodni za detekciju vezivanja -OH grupe.

O-H(b) vibracije koje nastaju nakon N2_OH vezivanja, jako utiču na osnovne vibracije oba tipa molekula u oblasti $1570-1550\text{ cm}^{-1}$. Kod PANI_PNB, O-H(b) utiče i na vibracije oko 1515 cm^{-1} , a N2-OH(v), u oblasti $1420-1370\text{ cm}^{-1}$. Kod PANI_EB, oko 1420 cm^{-1} , prevladava uticaj N2-OH(b) vibracija, koje prate (o-p)C-N-C deformacije. Frekvencije tih vibracija su bliže vrednostima N~O(v), nego N-O(v) vibracija. Različiti tipovi N-OH(b) i O-H(b) daju u PANI_PNB dobro definisane modove i u oblasti $580-340\text{ cm}^{-1}$, a u PANI_EB u oblastima $860-840\text{ cm}^{-1}$ i $470-420\text{ cm}^{-1}$, dok u oblastima oko 769 cm^{-1} i 695 cm^{-1} na modove osnovnog PANI_EB molekula najviše utiču N-OH(v) vibracije (slike 3.8 i 3.9, tabele 3.2 i 3.3). Skoro čista (o-p)O-H(b) vibracija je u PANI_PNB izračunata na 208 cm^{-1} , a skoro čista (i-p)O-H(b) vibracija na 117 cm^{-1} . U PANI_EB situacija je nešto složenija. Modovi različitih (r-d) spregnuti sa (o-p)N-OH(b) izračunati su na 233 cm^{-1} i 259 cm^{-1} , a oni spregnute sa (i-p)N-OH(b), u oblasti $299-218\text{ cm}^{-1}$. Skoro čista (i-p)O-H(b) vibracija izračunata je u PANI_EB na 201 cm^{-1} . Ovde treba naglasiti da je pri vezivanju N2_OH na PANI_PNB, O-H veza skoro normalna na ravan molekula, dok se pri C18_OH vezivanju, cela -OH grupa nalazi približno u ravni znatno manje deformisanog molekula (slika 3.8). N2_OH (kao i N2_O) vezivanje na PANI_EB dovodi do značajne deformacije molekula oko mesta vezivanja (tabela 3.1, slika 3.9), što na karakterističan način, utiče naodgovarajuće IR modove.

Rezultati opsežnih istraživanja [8,27,141-149,158,159] su pokazali da je precizno poznavanje strukture IR modova različitih PANI sistema mnogo važnije od preciznog poznavanja njihovih frekvencija, jer te frekvencije u praksi zavise od uslova koje je teško kontrolisati [147]. Zbog toga je struktura pojedinih PANI vibracionih modova još uvek predmet žive naučne debate, a predlozi i tumačenja različitih autora se bitno razlikuju. Zato su, u tabelama 3.2 i 3.3 data uglavnom tumačenja drugih autora (izuzev za modove koji su specifični za proučavane molekule), dok su doprinosi izračunatim modovima diskutovani u tekstu.

U PANI_PNB, C_O (slika 3.10(a), molekul 2 i 3), a posebno N_OH (slika 3.10(a), molekuli 11-13) vezivanja značajno utiču i na UV/Vis spektre, jer dovode do pojave elektronskih nivoa i odgovarajućih elektronskih prelaza, u okolini i u energetsom procepu, E_g , (slika 3.10(a), popunjeni krug), koji se po prirodi razlikuju od onih koji postoje u osnovnom molekulu. Ovi prelazi se nalaze u istom opsegu energija (talasnih dužina) kao prelazi sa, ili na polaronske nivoe, u dopiranim ES materijalima (slika 3.10(a), oblast između isprekidanih linija). U PANI_EB, uticaji ispitivanih vezivanja na elektronsku strukturu i UV/Vis spektre su nešto slabije izraženi nego u PANI_PNB, ali su takođe značajni. To posebno važi za C1_OH, N_O i N_OH vezivanja, koja, osim što utiču na osnovne prelaze, dovode i do pojave nove vrste prelaza na stanja u energetsom procepu, slično kao kod PANI_PNB. Osim C_O vezivanja, koja šire E_g , sva ostala ispitivana vezivanja u PANI_PNB dovode do sužavanja E_g , do čega dolazi zbog podizanja HOMO(0) nivoa (koji postaje manje negativan) i spuštanja LUMO(0) nivoa. Do sličnog efekta dovode i C_O vezivanja u PANI_EB, ali u ovom tipu molekula E_g se povećava i nakon O i -OH vezivanja za N atome, dok samo C_OH vezivanja dovode do smanjenja E_g . Pomenute promene elektronske strukture u oba tipa molekula se ne mogu objasniti samo na osnovu sposobnosti privlačenja ili otpuštanja elektrona, atomima koji su direktno uključeni u proces vezivanja (C i N atom, tj O atom i -OH grupa). One su suštinski povezane sa globalnom preraspodelom naelektrisanja i pratećim prilagođavanjem strukture celog

molekula određenom vezivanju, uključujući tu i planarnost molekula, mešanje σ i π veza, konjugaciju i prostornu lokalizaciju spoljašnjih molekulskih orbitala. Kod oba tipa molekula, N-OH vezivanja dovode do pojave nekoliko novih elektronskih stanja unutar E_g , što potencijalno nudi mogućnost uspostavljanja provodnog režima i pojačava optičku apsorpciju u vidljivom opsegu spektra u ovako modifikovanim materijalima. Proračuni urađeni u okviru ove Teze su potvrdili i činjenicu da vezivanja -OH grupe na periferne prstenove u PANI_PNB daju slične elektronske efekte kao i dopiranje hlorom i da ih pojačavaju ako dopiranje već postoji [27,149,160].

3.4. Kompoziti PANI_ES@CeO₂ i njihova svojstva

Kako bi se ispitaio uticaj O-vakancija (V_0) i sa njima povezanih -OH grupa na fizičko hemijska svojstva kompozita PANI_ES@CeO₂ i njihova upotrebljivost za skladištenje naelektrisanja, korišćena su dva već pomenuta tipa prahova CeO_{2- δ} , koji sadrže različite frakcije V_0 . Prahovi CeO_{2- δ} -SS, sa većom koncentracijom V_0 (tj. većim koeficijentom nestehiometrije δ), dobijeni su reakcijom u čvrstom stanju, a prahovi CeO_{2- δ} -HT, sa manjom koncentracijom V_0 , hidrotermalnom sintezom. To je omogućilo detaljno ispitivanje uticaja koncentracije V_0 u nestehiometrijskom CeO_{2- δ} , na mehanizme PANI-CeO_{2- δ} interakcije, termička, vibraciona i elektrohemijska svojstva CeO_{2- δ} kompozita sa visoko provodnom PANI_ES (emeraldin so) formom.

3.4.1. Električna svojstva kompozita PANI_ES@CeO_{2- δ}

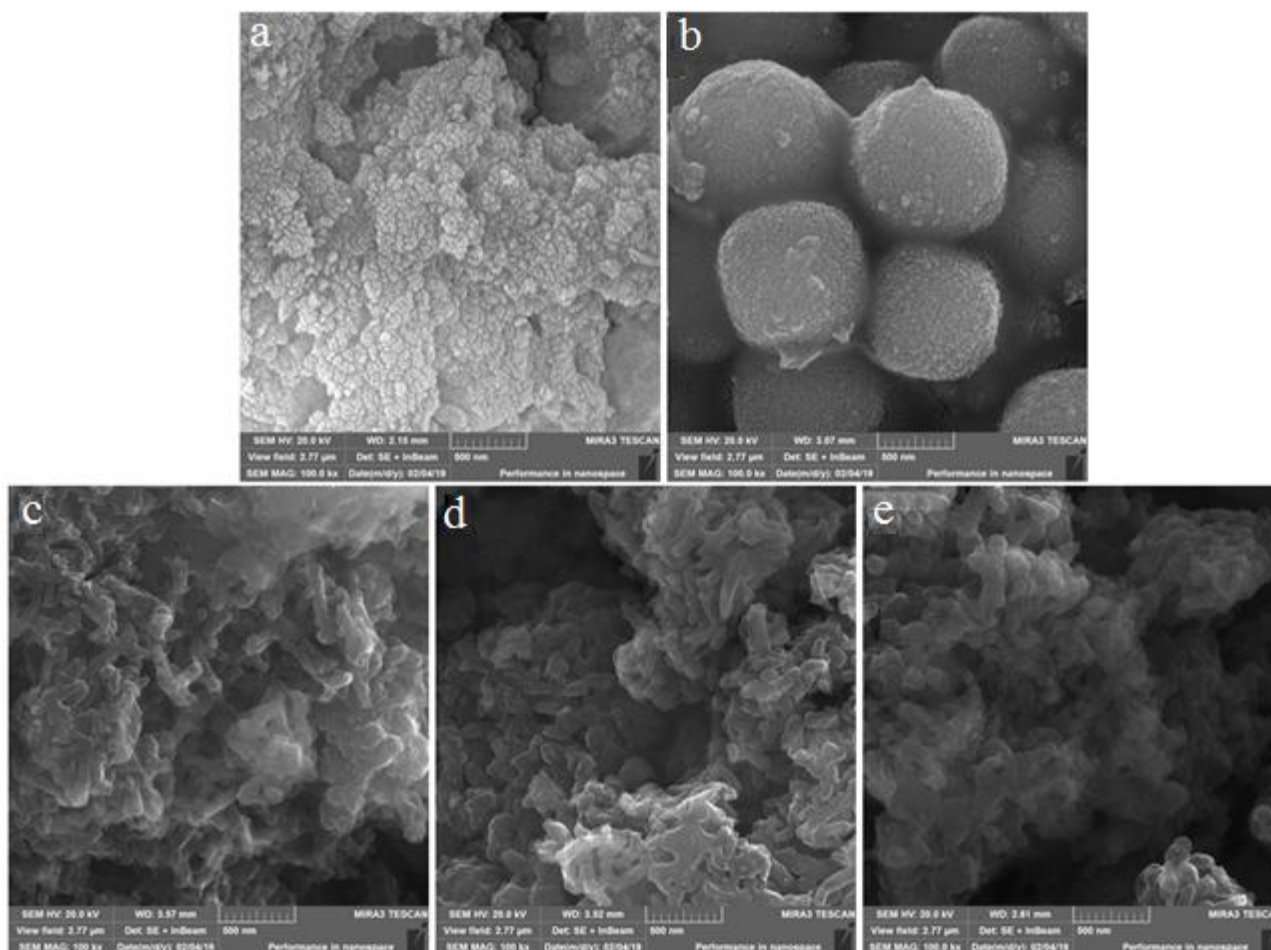
U PANI_ES, sintetisanom na prethodno opisan način, izmerene su visoke vrednosti električne provodljivosti od ~0.6-0.7 S/cm. Ugradnja prahova CeO_{2- δ} -SS i CeO_{2- δ} -HT u matricu polimera dovela je do neznatnog smanjenja provodljivosti kompozita, na ~0.5 S/cm i ~0.3 S/cm, redom. Ugradnja 4.5 wt% TiO₂ praha dovela je do sličnog, blagog smanjenja provodljivosti, ali je dalje povećanje koncentracije TiO₂ praha dovelo do značajnog porasta električne provodljivosti, sa maksimumom na koncentracijama oko 18 wt%, što se može videti u tabeli 3.4.

Tabela 3.4. Specifična provodljivost PANI_ES i njegovih kompozita sa CeO_{2- δ} i TiO₂

| [wt%] | Provodljivost [S/cm] | | | |
|-------|----------------------|--|--|--------------------------|
| | PANI_ES | PANI_ES@CeO _{2-δ} -SS | PANI_ES@CeO _{2-δ} -HT | PANI_ES@TiO ₂ |
| 0 | 0.67 | | | |
| 4.5 | | 0.5 | 0.3 | 0.49 |
| 18 | | | | 3.04 |
| 34.5 | | | | 1.38 |

3.4.2. Morfologija CeO_{2- δ} prahova i kompozita PANI_ES@CeO_{2- δ}

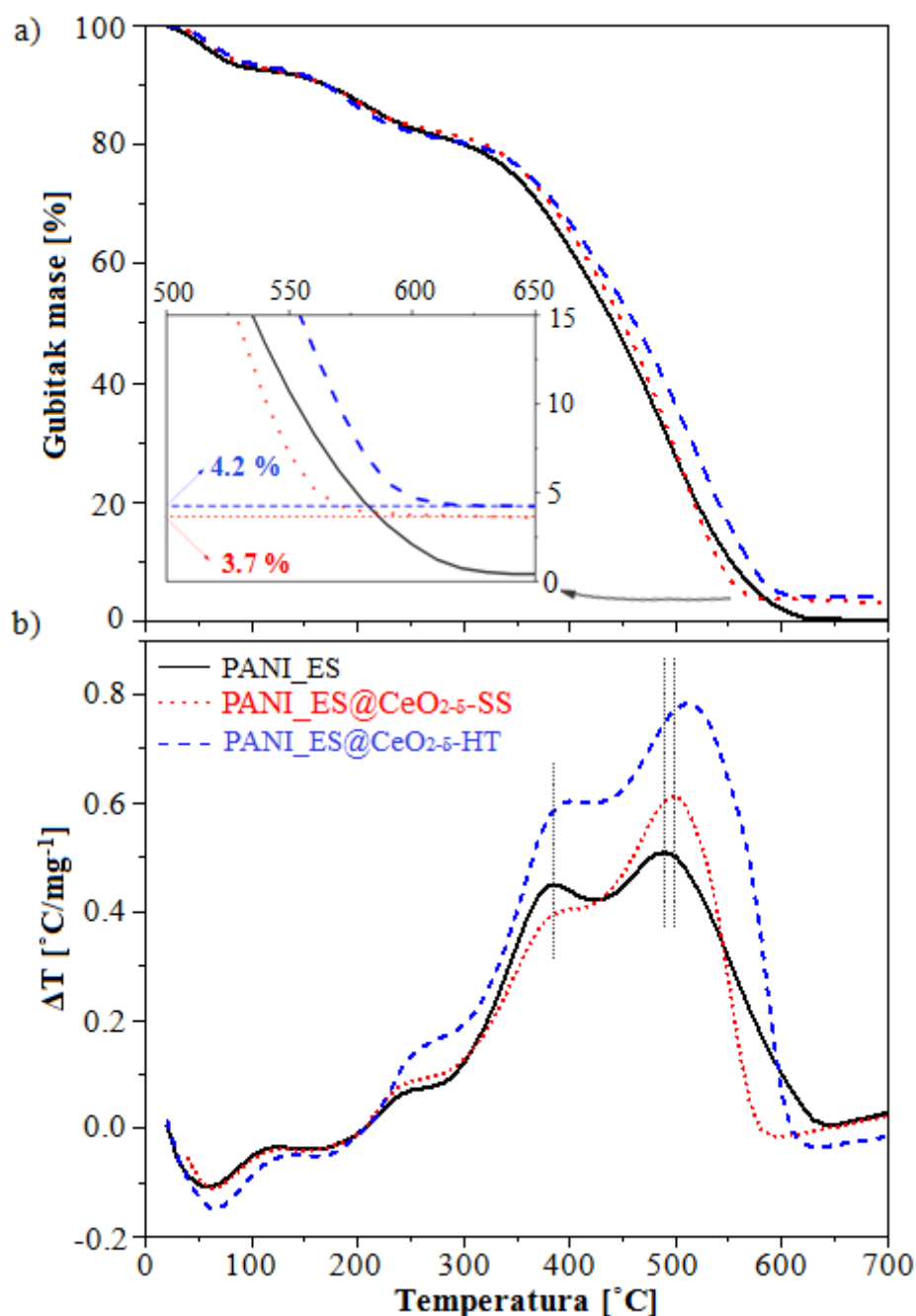
FE-SEM mikrografije CeO_{2- δ} -SS i CeO_{2- δ} -HT nano-čestica prikazane su na slikama 3.11(a) i (b), redom. Nanodisperzne, skoro sferne čestice, prečnika 20-40 nm, preovlađuju u CeO_{2- δ} -SS prahu (slika 3.11 (a)), dok se uzorak CeO_{2- δ} -HT sastoji od monodisperzinih sfernih čestica, prečnika 0.7-1.1 μ m (slika 3.11(b)), koje su aglomerati nano-čestica, sličnih onima u CeO_{2- δ} -SS prahu. Na FE-SEM mikrografijama uzorka PANI_ES mogu se uočiti kratka nano-vlakna, sa prečnikom od oko 75 nm (slika 3.11(c)), a na mikrografijama kompozita PANI_ES@CeO_{2- δ} (slike 3.11(d) i 3.11(e)) se vidi da prisustvo CeO_{2- δ} čestica ne utiče značajno na originalnu morfologiju PANI_ES.



Slika 3.11. SEM mikrografije uzoraka: (a) $\text{CeO}_{2-\delta}$ -SS, (b) $\text{CeO}_{2-\delta}$ -HT, (c) PANI_ES, (d) PANI_ES@ $\text{CeO}_{2-\delta}$ -SS i (e) PANI_ES@ $\text{CeO}_{2-\delta}$ -HT. Uvećanje: $\times 100000$.

3.4.3. Termička svojstva kompozita PANI_ES@ $\text{CeO}_{2-\delta}$

Termičko ponašanje PANI_ES i kompozita PANI_ES@ $\text{CeO}_{2-\delta}$ ispitivano je istovremeno termogravimetrijskom analizom (TGA) i diferencijalnom termijskom analizom (DTA), u temperaturnom opsegu 25-700 °C, u atmosferi vazduha. Na izmerenom termogramu prikazanom na slici 3.12(a), koji je karakterističan za provodni PANI_ES polimer [161], vidi se da postoje najmanje tri različita procesa tokom kojih dolazi do gubitka mase uzorka. Oko 7% mase se gubi zbog oslobađanja adsorbovanih molekula vode, na temperaturama malo ispod i oko 100 °C. Oko 13% mase se gubi u temperaturskom opsegu 180-300 °C, zbog oslobađanja Cl^- dopant anjona vezanih za PANI_ES lance. U ovom temperaturskom opsegu dolazi i do faznog prelaza PANI u „staklastu” fazu [162,163], koji takođe može da dovede do gubitka mase, da utiče na dinamiku desorpcije Cl^- , kao i na proces strukturne degradacije polimera, do kojeg dolazi u sledećem temperaturskom intervalu. Do trećeg i najvećeg gubitka mase, koji za čisti PANI_ES iznosi oko 80%, dolazi u temperaturskom opsegu 300-700 °C, usled kidanja lanaca polimera i karbonizacije tako nastalih produkata [161]. Za razliku od čistog PANI_ES, koji do 700 °C izgubi svu masu, PANI_ES@ $\text{CeO}_{2-\delta}$ -SS gubi ~96.3%, a PANI_ES@ $\text{CeO}_{2-\delta}$ -HT ~95.8% od početne mase, što je posledica činjenice da je $\text{CeO}_{2-\delta}$ na tim temperaturama stabilan. Na osnovu toga, uzimajući u obzir i masu desorbovane vode, maseni udeo $\text{CeO}_{2-\delta}$ u osušenom kompozitu je procenjen na ~4% u PANI_ES@ $\text{CeO}_{2-\delta}$ -SS i 4.5% u PANI_ES@ $\text{CeO}_{2-\delta}$ -HT, najverovatnije zbog manje koncentracije V_0 u ovom drugom uzorku.



Slika 3.12. (a) TGA krive PANI_ES i kompozita PANI_ES@CeO_{2-δ}, (b) DTA krive PANI_ES i kompozita PANI_ES@CeO_{2-δ}.

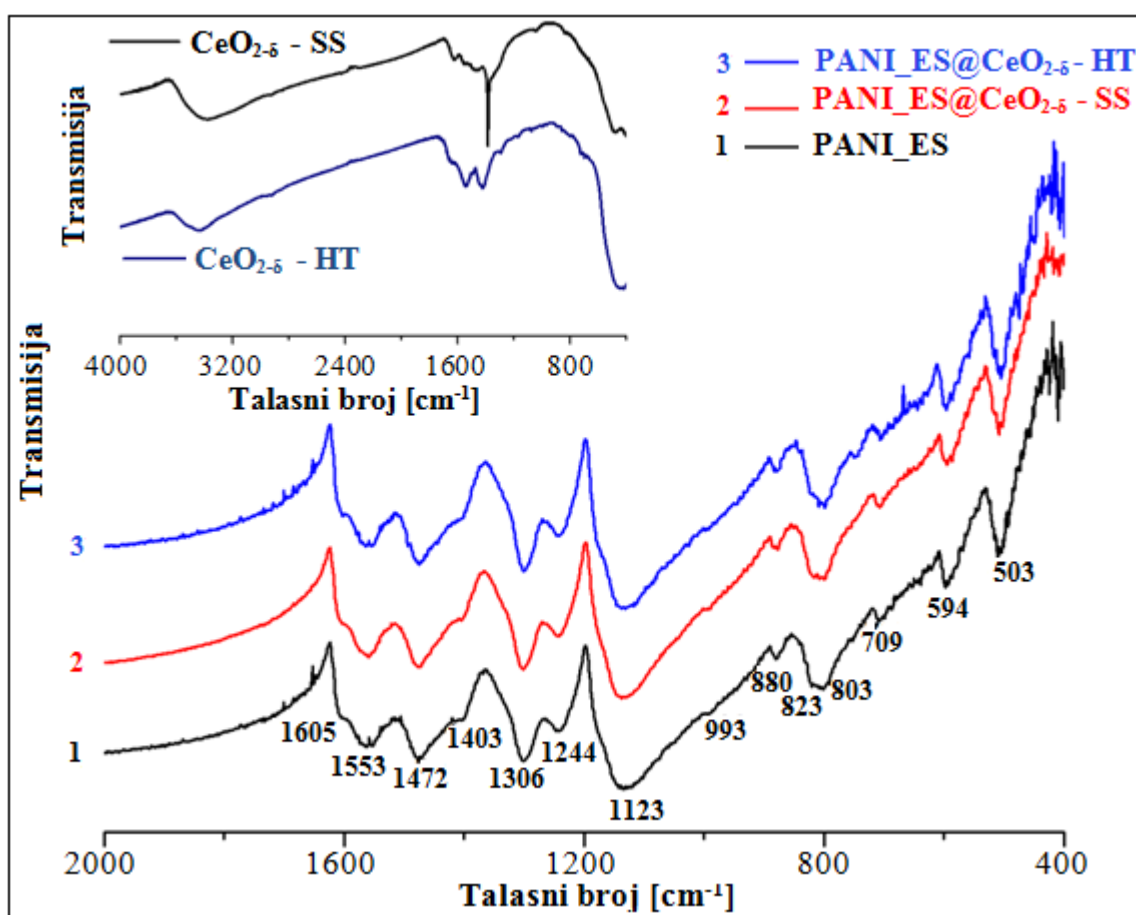
Na slici 3.12(a) se vidi da prisustvo oksida ne utiče mnogo na gubitak mase uzoraka do 300 °C, tj. na uklanjanje molekula vode i dopanta i fazni prelaz u „staklastu fazu”. Iznad ~300 °C, razlike u termičkoj razgradnji PANI_ES lanca u različitim uzorcima su izraženije i bolje uočljive na DTA krivama, slika 3.12(b), na kojima se taj proces manifestuje sa dva egzotermna maksimuma, što ukazuje da se radi o dvostepenom procesu. Prvi od njih se kod PANI_ES i PANI_ES@CeO_{2-δ}-SS nalazi na 384 °C, dok je kod PANI_ES@CeO_{2-δ}-HT, on na višoj temperaturi, od 393 °C. Drugi, intenzivniji DTA pik, nalazi se kod PANI_ES na ~489 °C, kod PANI_ES@CeO_{2-δ}-SS na 499 °C i kod PANI_ES@CeO_{2-δ}-HT na 512 °C. Ovo pomeranje pika ka višim temperaturama ukazuje da interakcija sa oba oksida termički stabilise PANI_ES, ona sa CeO_{2-δ}-HT više nego sa CeO_{2-δ}-SS, što može da objasni i bolju ugradnju, tj. veću količinu CeO_{2-δ}-HT u PANI_ES. Ove razlike termičkih svojstava različitih kompozita PANI_ES@CeO_{2-δ}, mogu se objasniti različitim svojstvima prahova CeO_{2-δ}, dobijenim različitim procesima sinteze. Ti prahovi imaju zna različite

veliĉine i morfologije, sa razliĉitim koncentracijama V_0 , zbog ĉega su interakcije $CeO_{2-\delta}$ i PANI lanaca u razliĉitim kompozitima, razliĉite.

Poboljšanje termiĉke stabilnosti PANI usled interakcije sa razliĉitim oksidima metala je veĉ uoĉeno [47,48,52], ali je uoĉeno i suprotno ponašanje [52]. U oblasti temperatura iznad ~ 500 °C, DTA krive kompozita imaju strmiji pad od DTA krive PANI_ES, što ukazuje na to da $CeO_{2-\delta}$ deluje i kao katalizator u procesu sagorevanja nekih fragmenata formiranih termiĉkom razgradnjom PANI_ES.

3.4.3. FTIR spektri PANI_ES i kompozita PANI_ES@ $CeO_{2-\delta}$

Metodom FTIR spektroskopije izmereni su vibracioni spektri svih sintetisanih uzoraka. Da bi se izbegli razliĉiti spoljašnji uticaji, kao što su vlažnost, temperatura, pritisak, obrada i skladištenje uzoraka na FTIR spektre PANI_ES, oni su snimani pod istim uslovima, prema metodologiji prikazanoj u [147]. Reprezentativni FTIR spektri PANI_ES i kompozita PANI_ES@ $CeO_{2-\delta}$ prikazani su na slici 3.13.



Slika 3.13. FTIR spektar: (1) PANI_ES, (2) PANI_ES@ $CeO_{2-\delta}$ -SS i (3) PANI_ES@ $CeO_{2-\delta}$ -HT.

FTIR spektri prahova $CeO_{2-\delta}$ -SS i $CeO_{2-\delta}$ -HT, prikazani su na slici u prilogu.

Karakteristiĉan spektar protonovane emeraldin soli [147] ĉini osnovu spektra svih uzoraka. Spektri kompozita PANI_ES@ $CeO_{2-\delta}$ su vrlo sliĉni spektru ĉistog PANI_ES, jer se karakteristiĉni vibracioni modovi $CeO_{2-\delta}$ (prikazani u prilogu slike 3.13) ne izdvajaju jasno u spektru. Razlozi za to su mala koliĉina $CeO_{2-\delta}$ praha u kompozitu i postojanje intenzivnih vibracionih traka PANI_ES, u tim delovima spektra.

PANI_ES traka uoĉena na 1553 cm^{-1} se obiĉno pripisuje $C=C$ i istežuĉim (ν) vibracijama povezanim sa hinonoidnim (Q) prstenom [147], a traka na 1472 cm^{-1} $C=N(\nu)$ i $C=C(\nu)$ vibracijama benzenovog (B) prstena [145,147]. Oba ova moda, koja jako zavise od uslova tokom polimerizacije i protonovanja su na nešto nižim talasnim brojevima nego u [147] (1576 cm^{-1} , 1494 cm^{-1}). Odnos

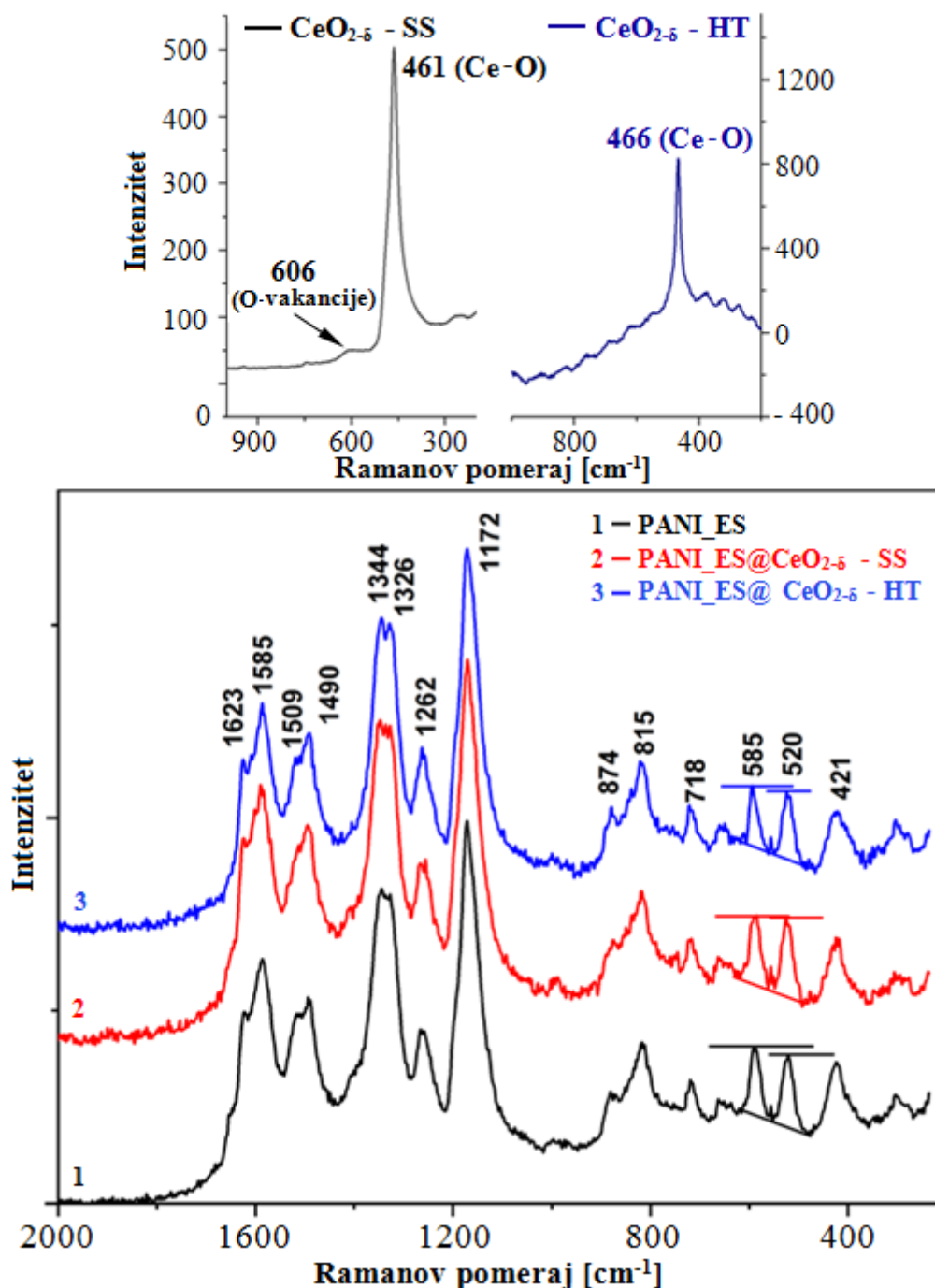
intenziteta ove dve trake (I_Q/I_B) često se koristi kao pokazatelj odnosa koncentracija Q i B prstenova u PANI, koji određuje njegovu formu. Dve trake slabog intenziteta, na 1605 cm^{-1} i 1403 cm^{-1} , uočljive su kao ramena pomenutih vibracija Q i B prstena, redom. U [164], rame na $\sim 1605\text{ cm}^{-1}$ je objašnjeno C=C(v) vibracijama u polimernim lancima čija je simetrija narušena strukturnim promenama indukovanim protonovanjem, tj. formiranjem polarona i bipolarona [147,164,165].

Traka na $\sim 1306\text{ cm}^{-1}$ potiče od C-N(v) vibracija sekundarnog aromatičnog amina, a ona na $\sim 1244\text{ cm}^{-1}$ od istežućih vibracija naelektrisanih C~N⁺ struktura provodne polaronske forme PANI_ES, pri čemu „~” označava hemijsku vezu koja ima red između jednostruke i dvostruke veze [147,166]. Intenzitet trake na $\sim 1306\text{ cm}^{-1}$ raste sa nivoom protonovanja, što ukazuje da ovu vibraciju pojačava delokalizacija π -elektrona duž polimernog lanca [147,165,166]. Odnos intenziteta traka koje se pripisuju C-N(v) modovima ($1306/1244$), iznosi 1.25, 1.28 i 1.29 u PANI_ES, PANI@CeO_{2- δ} -SS i PANI_ES@CeO_{2- δ} -HT, redom i ima trend koji je suprotan izmerenom trendu električne provodljivosti. To ukazuje, da u kompozitima, azot iz lanca polimera interaguje sa oksidom, na način koji slabi delokalizaciju naelektrisanja.

Najintenzivnija traka u FTIR spektru PANI_ES je široka struktura na $\sim 1123\text{ cm}^{-1}$ koja se pripisuje istežućim vibracijama Q=NH⁺-B ili B-NH⁺-B strukturnih jedinica, uz određen doprinos (i-p)C-H(b) savijajućih vibracija [147,164,166-168]. Ova struktura ukazuje na postojanje pozitivnih naelektrisanja na PANI_ES lancu, a na nju utiče i stepen delokalizacije elektrona, kao i postojanje NH⁺...N vodoničnih veza između PANI_ES lanaca [147,165,166]. Nekoliko uočenih traka ($\sim 880\text{ cm}^{-1}$, $\sim 823\text{ cm}^{-1}$, $\sim 803\text{ cm}^{-1}$, $\sim 709\text{ cm}^{-1}$), najverovatnije potiče pretežno od (o-p)C-H(b) vibracija B prstena. Prema [169], traka na $\sim 880\text{ cm}^{-1}$ bi mogla da potiče od vibracija 1,2,4-trisupstituisanog prstena i da ukaže na moguće prisustvo razgranatih jedinica fenazina [166,169], ali i od vibracija u kojima učestvuju joni dopanti [147]. Trake na $\sim 823\text{ cm}^{-1}$ i $\sim 800\text{ cm}^{-1}$, se pripisuju (o-p)C-H(b) vibracijama dva susedna atoma vodonika u 1,4-disupstituisanom B prstenu, uz određen doprinos Q:(r-d) [145,147,164]. Intenzitet ovih traka ukazuje na dominaciju para-supstituisanih lanaca u strukturi PANI_ES. Struktura na $\sim 595\text{ cm}^{-1}$ se pripisuje vibracijama jona dopanata, dok ona na $\sim 505\text{ cm}^{-1}$, prema [170], potiče od C=N torzionog moda amino hinonoidne jedinice, dok je [142] pripisuje B:(r-d), a [148] (o-p)C-H(w) vibracijama na para položaju (tabela 3.3).

3.4.4. Ramanski spektri PANI_ES i kompozita PANI_ES@CeO_{2- δ}

Na slici 3.14 su prikazani ramanski spektri PANI_ES, kompozita PANI_ES@CeO_{2- δ} i oksida CeO_{2- δ} -SS i CeO_{2- δ} -HT (grafik u prilogu slike 3.14), koji su snimani pod istim eksperimentalnim uslovima. Karakterističan, dobro dokumentovan i detaljno protumačen ramanski spektar protonovane PANI_ES forme [166,171-175], čini osnovu svih izmerenih PANI_ES i PANI_ES@CeO_{2- δ} spektra.



Slika 3.14. Normalizovani ramanski spektri: (1) PANI_ES, (2) PANI_ES@ CeO_{2-x} -SS i (3) PANI_ES@ CeO_{2-x} -HT. Odgovarajući spektri CeO_{2-x} -SS i CeO_{2-x} -HT prahova su dati u prilogu.

Uska traka na $\sim 1623 \text{ cm}^{-1}$, obično se pripisuje C-C(ν) vibracijama B prstenova, a intenzivna traka na 1585 cm^{-1} C=C(ν) vibracijama Q prstenova i C-C(ν) vibracijama SQ prstenova. Traka na $\sim 1490 \text{ cm}^{-1}$ pripisuje se C=N(ν) vibracijama Q prstenova, a njeno rame na $\sim 1509 \text{ cm}^{-1}$, (i-p)N-H(b) vibracijama SQ struktura [166,171,173]. Izražena traka na $\sim 1336 \text{ cm}^{-1}$, koja potiče od istežućih vibracija delokalizovanih C~N⁺ polaronskih struktura [176] cepa se na dva moda, sa položajima na 1344 cm^{-1} i 1326 cm^{-1} , što ukazuje da postoje različite SQ radikal-strukture, tj. dva tipa različito organizovanih polarona, u PANI_ES lancima [171]. Traka na $\sim 1262 \text{ cm}^{-1}$ se obično pripisuje [177] različitim C-N(ν) vibracijama, praćenim deformacijama B prstenova, a doprinos segmenata sličnih fenazinu, ovim vibracijama, takođe je moguć. I ova traka se razdvaja na dve, pozicionirane na $\sim 1257 \text{ cm}^{-1}$ i $\sim 1265 \text{ cm}^{-1}$, što ukazuje da u segmentima PANI lanca postoje različite strukture koje doprinose ovim vibracijama. Najizraženija traka u Raman spektru PANI_ES se nalazi na $\sim 1172 \text{ cm}^{-1}$

¹ i potiče od (i-p)C-H(b) vibracija SQ radikal-katjonskih struktura, dok se rame na 1195 cm⁻¹ pripisuje (i-p)C-H(b) vibracijama B prstenova [166].

U opsegu 200-900 cm⁻¹, uočava se nekoliko traka slabijeg intenziteta. Traka na 874 cm⁻¹ se povezuje sa (o-p)C-N-C(w) i/ili deformacijama B prstenova u polaronskom ili bipolaronskom PANI_ES, dok traka na 815 cm⁻¹ potiče od deformacija van ravni prstenova različite vrste [171]. Trake koje se pojavljuju na 718 cm⁻¹ i 585 cm⁻¹ povezuju se sa deformacijamaaminske strukture bipolaronske forme PANI_ES [176] i(ili) (o-p)C~C(b) vibracijama. Traka na 585 cm⁻¹ se često pripisuje i strukturnim jedinicama nalik fenoksazinu [176], traka na 520 cm⁻¹ (o-p)(r-d) vibracijama [171,178], a ona na 421 cm⁻¹, (o-p)C-H(w)+(o-p)C-N-C(τ) vibracijama i(ili) deformacijama struktura sličnih fenazinu [171].

Ramanski spektri kompozita PANI@CeO_{2-δ} su veoma slični spektrima čistog PANI_ES. Karakteristični vibracioni modovi CeO_{2-δ} (posebno traka visokog intenziteta na ~463 cm⁻¹ koja potiče od F2g vibracionog moda fluoritne strukture CeO_{2-δ} [179]), koji su prikazani na grafiku u prilogu na slici 3.14, ne mogu se jasno identifikovati. Ovo ukazuje da su čestice CeO_{2-δ}, kao jezgra nukleacije, nakon polimerizacije anilina na njihovoj površini, ostale inkapsulirane unutar polimernih lanaca, formirajući tako strukturu jezgro-omotač. Poređenje sa rezultatima pažljivo sprovedenih merenja PANI_ES ramanskih spektara [130], omogućilo je da se i u spektrima prikazanim u ovoj Tezi, registruje više modova koji potiču od CeO_{2-δ}, što je pokazalo da oba korišćena oksida sadrže određenu koncentraciju V₀. Slaba, široka traka na ~606 cm⁻¹, koja potiče od V₀ [180], bolje je izražena u spektru CeO_{2-δ}-SS praha, što potvrđuje da te čestice imaju veću koncentraciju V₀, nego čestice CeO_{2-δ}-HT praha.

Promene položaja PANI_ES modova usled prisustva CeO_{2-δ} nisu jasno uočljive, ali promene intenziteta određenih vibracionih traka jesu. Relativno smanjenje intenziteta trake na 1172 cm⁻¹, u odnosu na traku na 1585 cm⁻¹, u prisustvu CeO_{2-δ}, ukazuje na postojanje PANI_ES-CeO_{2-δ} interakcije koja u kompozitima smanjuje koncentraciju SQ u odnosu na koncentraciju Q prstenova, što je u skladu sa nižom električnom provodljivošću izmerenoj u kompozitima. CeO_{2-δ} vidljivo utiče i na traku koja odgovara istežućim vibracijama C~N⁺ delokalizovane polaronske strukture, što je ustanovljeno i FTIR merenjima. Ova struktura se u čistom PANI_ES razdvaja na pikove na ~1344 cm⁻¹ i ~1326 cm⁻¹, a to je izraženije u kompozitima, posebno u PANI@CeO_{2-δ}-HT koji ima nižu koncentraciju V₀ i višu koncentraciju Ce⁴⁺ jona. Odnos intenziteta ovih traka (1344/1326) se smanjuje u kompozitima, što ukazuje da su azoti iz PANI_ES uključeni u interakciju sa jonima cerijuma, što je očekivano, jer je CeN termodinamički stabilno AB jedinjenje Ce [181]. Ta Ce-N interakcija slabi istežuće C~N⁺ vibracije i spušta ih na niže talasne brojeve, smanjenjuje intenzitet trake na 1344 cm⁻¹ i povećava intenzitet one na 1326 cm⁻¹. Promena intenziteta moda na 1509 cm⁻¹, koji potiče od N-H deformacija, izraženija je u kompozitu sa CeO_{2-δ}-SS, nego u onom sa CeO_{2-δ}-HT prahom.

PANI-CeO_{2-δ} interakcije dovode i do naglašenih promena intenziteta vibracionih PANI_ES traka, u oblasti frekvencija u kojoj su trake oksida najizraženije. Tako se intenzitet PANI_ES trake na 421 cm⁻¹, koja se nalazi u blizini najintenzivnijeg F2g vibracionog moda CeO_{2-δ} u kompozitu smanjuje. Pored toga, intenzitet trake na 585 cm⁻¹, koja se nalazi u blizini trake koja u CeO_{2-δ} potiče od V₀, se smanjuje u prisustvu CeO_{2-δ} u odnosu na intenzitet trake na 520 cm⁻¹ (slika 3.14) i to više u PANI@CeO_{2-δ}-SS kompozitu, koji ima veću koncentraciju V₀. Intenzitet PANI_ES trake na 718 cm⁻¹, takođe se menja i u PANI_ES@CeO_{2-δ}-SS i u PANI_ES@CeO_{2-δ}-HT.

Promene vibracionih traka PANI_ES, u prisustvu CeO_{2-δ}, koje su uočene i u FTIR i u ramanskim spektrima, ukazuju da postoje najmanje dva tipa PANI-CeO_{2-δ} interakcija, koje menjaju modove koji potiču od vibracija delova polimera koji učestvuju u tim interakcijama. Interakcija koja uključuje azot iz radikal katjona, izraženija je u PANI_ES@CeO_{2-δ}HT, koji sadrži manju koncentraciju V₀ i veću koncentraciju Ce⁴⁺ jona, a ona koja uključuje vodonik iz amina, polarona i bipolarona, izraženija je u PANI_ES@CeO_{2-δ}-SS, koji sadrži veću koncentraciju V₀ i Ce³⁺ jona.

3.5. Elektrohemijska merenja i skladištenje naelektrisanja u kompozitima PANI-CeO_{2-δ}

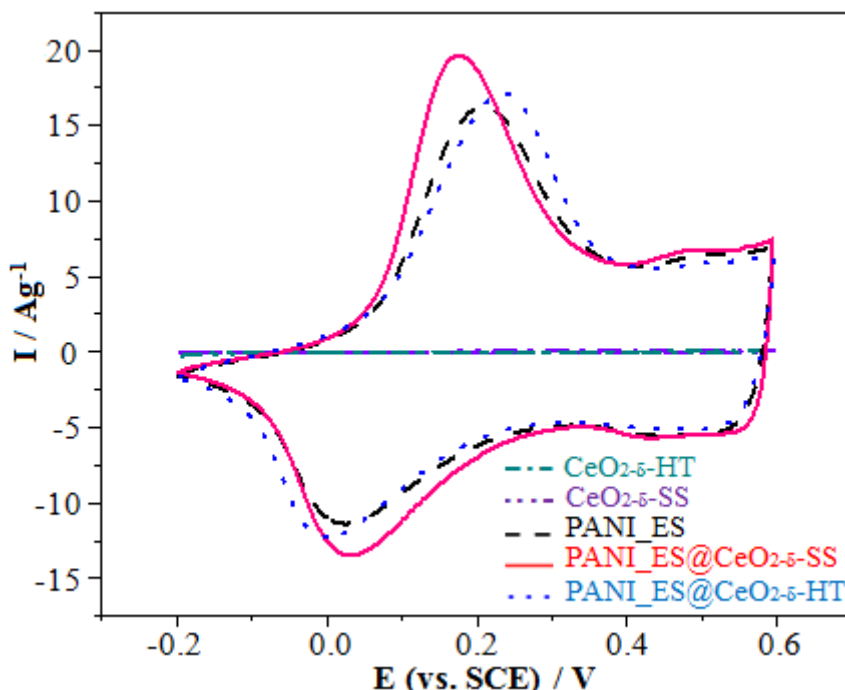
3.5.1. Merenja metodom ciklične voltametrije

Uticaj CeO_{2-δ} na skladištenje naelektrisanja u PANI_ES, ispitivan je metodom ciklične voltametrije. Merenja su rađena u standardnoj troelektrodnoj ćeliji sa 1M HCl kao osnovnim elektrolitom. Ciklični voltamogrami su prvo snimljeni u užem intervalu potencijala od -0.2 do 0.6 V, a zatim u širem opsegu potencijala od -0.2 do 1 V (svi elektrodni potencijali navedeni u ovom poglavlju su mereni u odnosu na ZKE), pri brzini polarizacije od 20 mV/s.

3.5.2. Uži interval napona

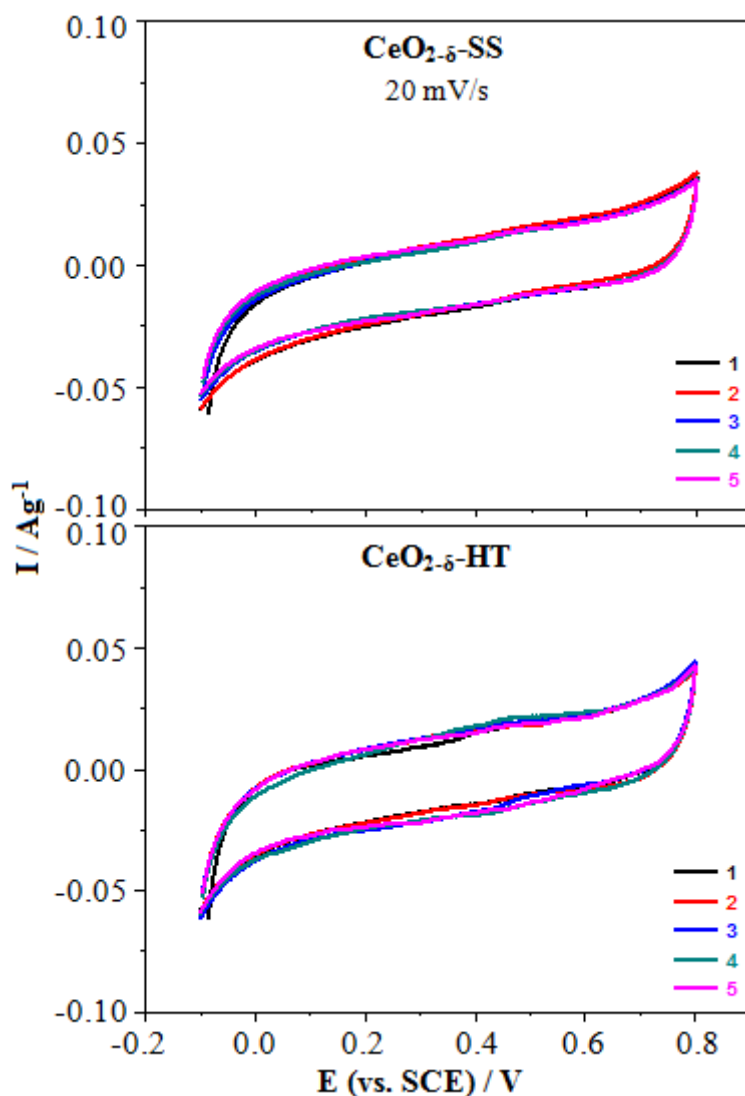
Kao što je detaljno objašnjeno u poglavlju 1.3, redoks stanje PANI može da se menja od potpuno redukovane LB forme, sastavljene od B prstenova povezanih aaminskim atomima azota -NH-, do potpuno oksidovane PNB forme, sastavljene od Q prstenova povezanih iminskim atomima azota -N=. Poluoksidovani oblik PANI, poznat kao emeraldin baza (EB), sastavljen je od jednakog broja redukovanih i oksidovanih polimernih jedinica koje se pravilno smenjuju. Protonovanje EB u kiseljoj sredini dovodi do vezivanja protona za iminske azote i formiranja radikal katjona, mada i neki aaminski azoti mogu biti protonovani i formirati NH₂⁺ grupe, pre nego što se protonuju svi imini. Na ovaj način, provodljivost PANI može da se poveća i do 11 redova veličine [165,182] i da dostigne električnu provodljivost metala.

Stabilizovani ciklični voltamogrami PANI_ES, prahova CeO_{2-δ}-SS i CeO_{2-δ}-HT i njihovih kompozita, snimljeni u opsegu potencijala od -0.2 do 0.6 V, pri brzini polarizacije od 20 mVs⁻¹, prikazani su na slici 3.15.



Slika 3.15. Stabilizovani ciklični voltamogrami PANI_ES, prahova CeO_{2-δ} i kompozita PANI_ES@CeO_{2-δ}, snimljeni u opsegu napona od -0.2 do 0.6 V u odnosu na ZKE, u 1M HCl elektrolitu, pri brzini polarizacije od 20 mV s⁻¹.

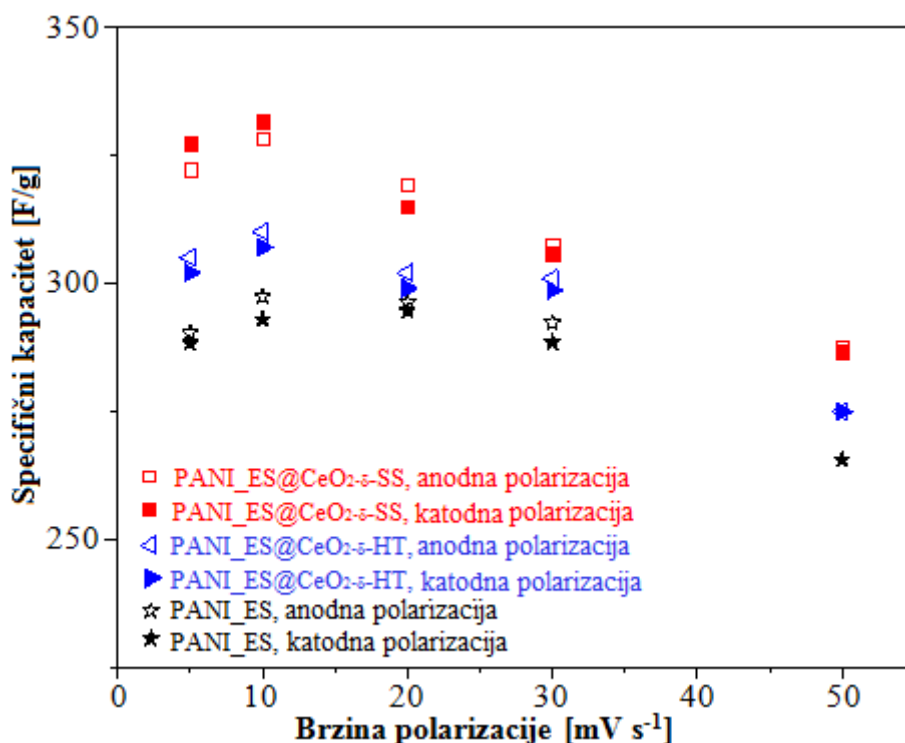
Ciklični voltamogrami CeO_{2-δ} prahova mereni tokom pet ciklusa, koji su slabo uočljivi na slici 3.15, prikazani su slici 3.16.



Slika 3.16. Ciklični voltamogrami prahova $\text{CeO}_{2-\delta}$ -SS i $\text{CeO}_{2-\delta}$ -HT mereni u 1M HCl elektrolitu tokom pet ciklusa, pri brzini polarizacije od 20 mV s^{-1} .

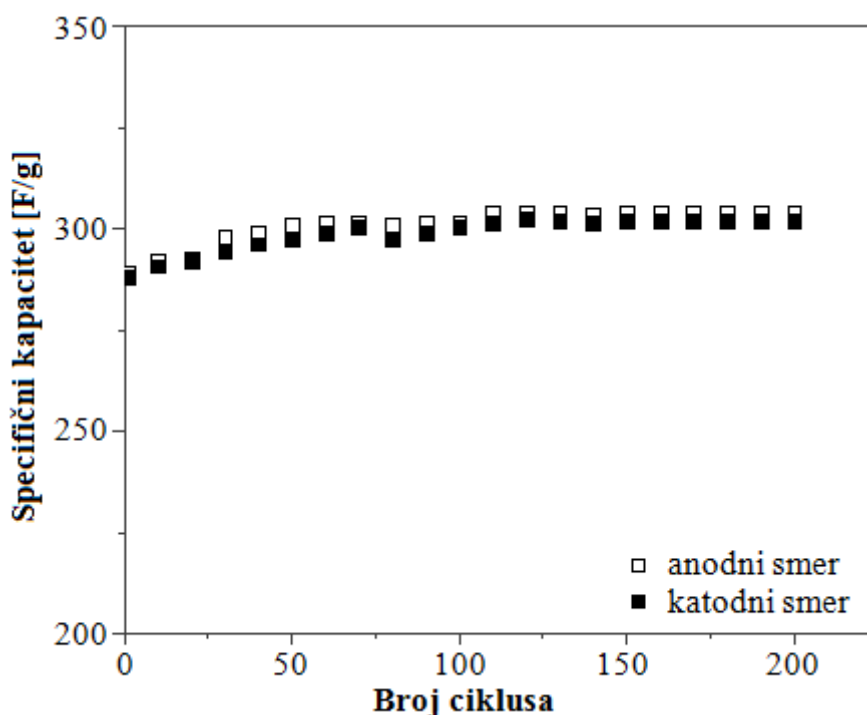
Na slici 3.15 se jasno uočava tipični redoks par PANI koji odgovara oksidaciji LB (žuta boja elektrodnog praha u ES (zelena boja elektrodnog praha) formu (anodni pik na 0.21 V), tj. redukciji ES u LB (katodni pik na 0.03 V) [183]. Vidi se da je ovaj redoks proces osjetljiv na prisustvo, vrstu i relativni udeo $\text{CeO}_{2-\delta}$ u uzorcima. Trenutni strujni odgovor oba $\text{CeO}_{2-\delta}$ oksida u kiselom rastvoru je ispod $\sim 1 \text{ mA}$, tj. dvadeset puta manji od strujnog odgovora PANI_ES. Teoretski odnos aktivnih redoks centara $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ i PANI_ES amino/imino centara u kompozitu (wt%/M $\text{CeO}_{2-\delta}$: wt%/M $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}$) je 1:22. To i maseni odnos komponenata u kompozitu, ukazuju da bi strujni odgovor PANI_ES u odnosu na oksid trebao bi da bude još veći. Postojanje mogućih redoks pikova, koji potiču od $\text{CeO}_{2-\delta}$, na potencijalima većim od 1 V, ne može se utvrditi zbog elektrohemijske oksidacije vode na $\text{CeO}_{2-\delta}$, pa se strujni odgovori, prikazani na slikama 3.15 i 3.16 odnose na strujne odgovore pojedinačnih PANI_ES i $\text{CeO}_{2-\delta}$ elektroda normalizovanih na masu. Zbog toga bi se moglo očekivati blago smanjenje strujnog odgovora PANI_ES, kada se, u kompozitima, jedan njegov deo zameni sa $\text{CeO}_{2-\delta}$. Međutim, na slici 3.15 se vidi da je nakon ugradnje $\text{CeO}_{2-\delta}$, trenutni odgovor kompozita nešto veći nego u PANI_ES i da ove promene zavise od tipa korišćenog oksida. U kompozitu PANI_ES@ $\text{CeO}_{2-\delta}$ -HT te promene su vrlo male, praktično zanemarljive, dok su u kompozitu PANI@ $\text{CeO}_{2-\delta}$ -SS, one nešto veće, a strujni odgovor je i nešto brži nego u PANI_ES.

Specifični kapaciteti PANI_ES i kompozita PANI_ES@ $\text{CeO}_{2-\delta}$, pri različitim brzinama polarizacije, prikazani su na slici 3.17.



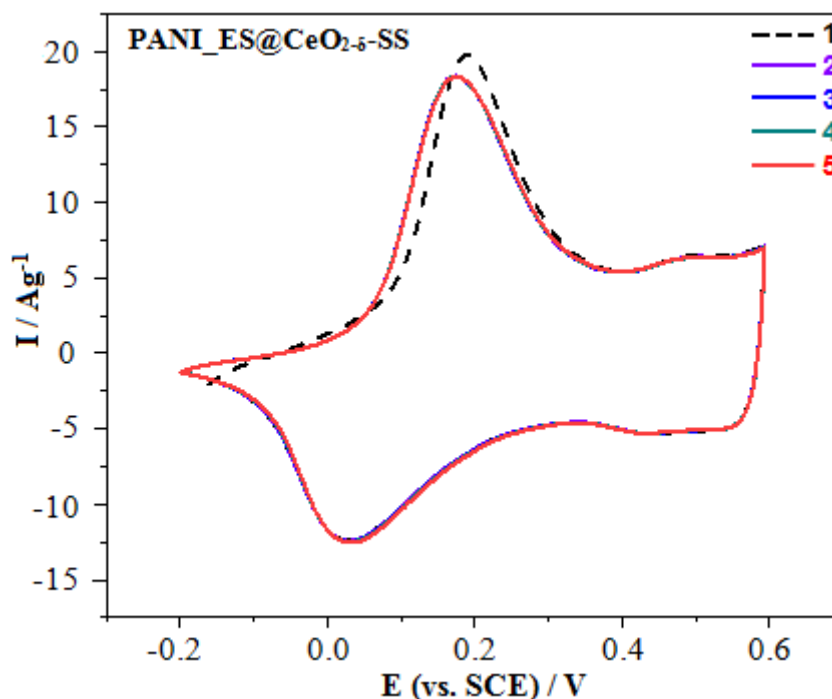
Slika 3.17. Specifični kapaciteti PANI_ES, PANI_ES@CeO_{2-δ}-HT i PANI_ES@CeO_{2-δ}-SS pri različitim brzinama polarizacije.

Odnos kapaciteta izraženih u F g⁻¹, pri punjenjenju i pražnjenjenju, iznosio je 296/294, za čist PANI_ES, 302/299, za PANI@CeO_{2-δ}-HT i 319/314, za PANI@CeO_{2-δ}-SS. To ukazuje da prisustvo CeO_{2-δ}, a posebno jako vakantnog CeO_{2-δ}-SS, omogućava da se u kompozitu uskladišti veća količina naelektrisanja. Razlog za to je činjenica da je, uprkos nešto nižoj (ali i dalje prilično visokoj) provodljivosti kompozita, kulonski kapacitet kompozita nešto veći nego kod PANI_ES. Stoga, sposobnost PANI lanaca da vežu/otpušte jone elektrolita (bez prenosa naelektrisanja na protone), kako bi kompenzovali primanje/otpuštanje elektrona tokom cikliranja, može da bude ograničavajući stupanj u mehanizmu skladištenja naelektrisanja. Povećani sadržaj vlage u kompozitima, prouzrokovan prisustvom -OH grupa koja se vezuje na CeO_{2-δ}, može da ubrza proces primanja i otpuštanja jona iz elektrolita [184]. Molekuli vode, adsorbovani na CeO_{2-δ}, preferiraju da se vežu i disosuju u blizini V₀, za koje se, nakon toga, vežu -OH grupe [185,186], što je potvrđeno FTIR merenjima čestica CeO_{2-δ}-SS i CeO_{2-δ}-HT oksida, na osnovu istežućih vibracija -OH grupe u okolini 3500 cm⁻¹ (prilog slike 3.13). Koncentracija -OH grupa je veća (veći intenzitet karakteristične IR vibracije) u CeO_{2-δ}-SS, nego u CeO_{2-δ}-HT, što je u saglasnosti sa većom koncentracijom V₀ i većom reaktivnošću površine CeO_{2-δ}-SS, koja omogućava intenzivniju disocijaciju vode na ovom oksidu. To objašnjava bolji strujni odziv kompozita PANI@CeO_{2-δ}-SS, nego PANI@CeO_{2-δ}-HT. Na slici 3.17 se može uočiti da pri povećanoj brzini polarizacije od 50 mVs⁻¹ dolazi do manjeg pada kapaciteta. Međutim, tako dostignute vrednosti ostaju stabilne tokom velikog broja ciklusa, pri istoj brzini polarizacije, slika 3.18.



Slika 3.18. Specifični kapaciteti PANI_ES@CeO_{2.8}-SS mereni tokom 200 ciklusa, pri brzini polarizacije od 50 mV s⁻¹.

Veliki kapacitet skladištenja naelektrisanja i stabilnost LB-ES redoks procesa u kompozitu PANI_ES@CeO_{2.8}-SS, u toku uzastopnog cikliranja, može se videti i na slici 3.19.



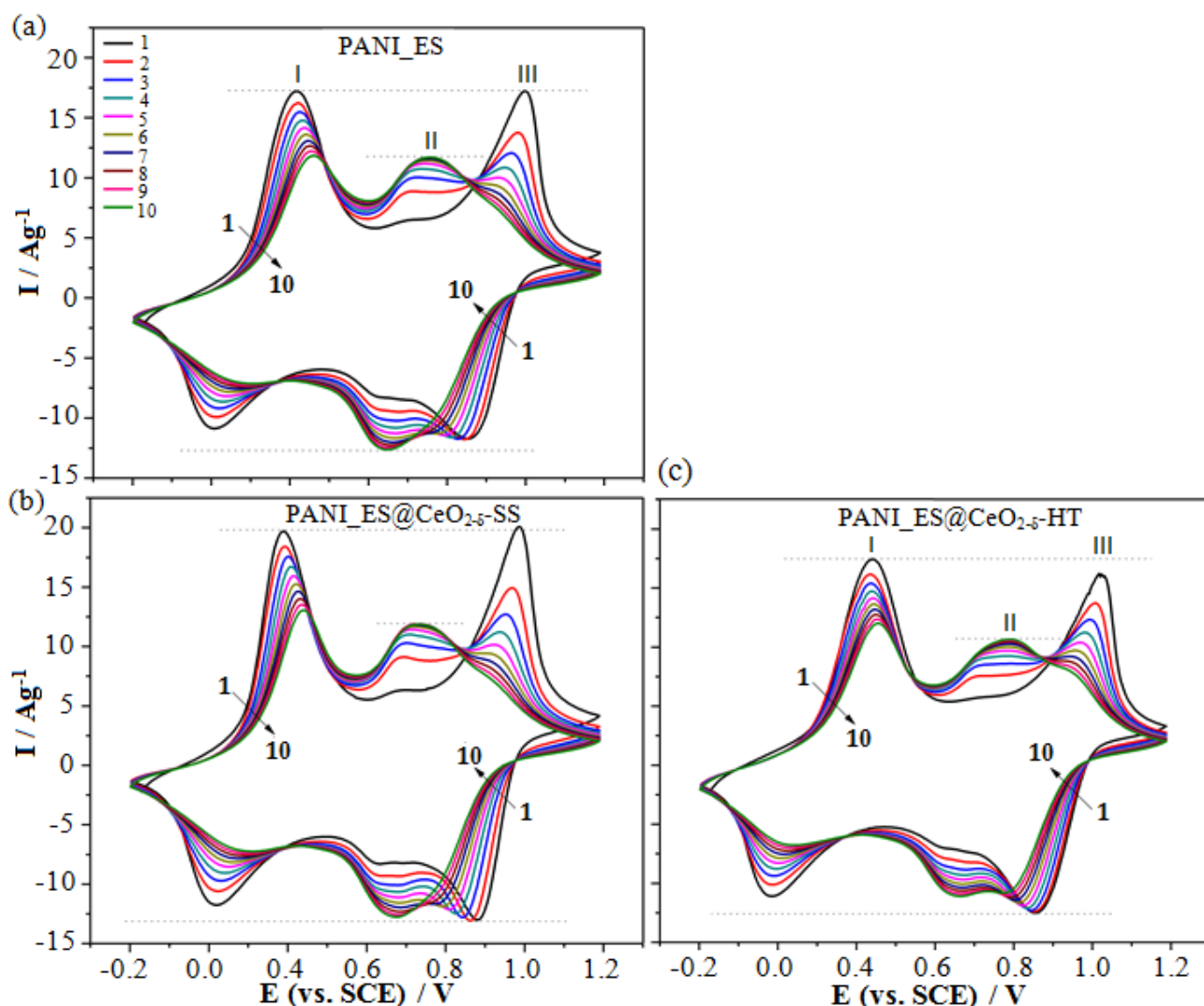
Slika 3.19. Stabilnost kompozita PANI_ES@CeO_{2.8}-SS tokom 5 ciklusa u opsegu napona od -0.2 do 0.6 V u odnosu na ZKE, u 1M HCl elektrolitu, pri brzini polarizacije od 20 mV s⁻¹.

Prikazani rezultati pokazuju da su oba ispitivana kompozita PANI_ES@CeO_{2.8} novi materijali sa veoma velikim kapacitetom za skladištenje naelektrisanja, koji su stabilni tokom cikliranja u kiselom, 1M HCl rastvoru, u užem intervalu napona (slika 3.18). Da bi se to potvrdilo, elektroda od PANI_ES@CeO_{2.8}-SS je nakon cikliranja ostavljena uronjena u elektrolitu i preko noći, nakon čega je opet snimljen ciklični voltamogram, koji se nije razlikovao od prethodno snimljenih. Osim toga, TG kriva tako tretiranog kompozita identična je sa krivom kompozita sa sveže sintetisanim

prahom, čime je potvrđeno da je udeo oksida u kompozitu isti, tj. da nije došlo do njegovog razlaganja u kiselom rastvoru. Iz ovoga se može zaključiti, da jaka adhezija PANI_ES za površinu $\text{CeO}_{2.8}$ dovodi do njegove inkapsulacije unutar polimernih lanaca, čime se formira struktura jezgro-omotač, koja sprečava, ili bar jako usporava, rastvaranje $\text{CeO}_{2.8}$ u 1M HCl.

3.5.3. Prošireni interval napona

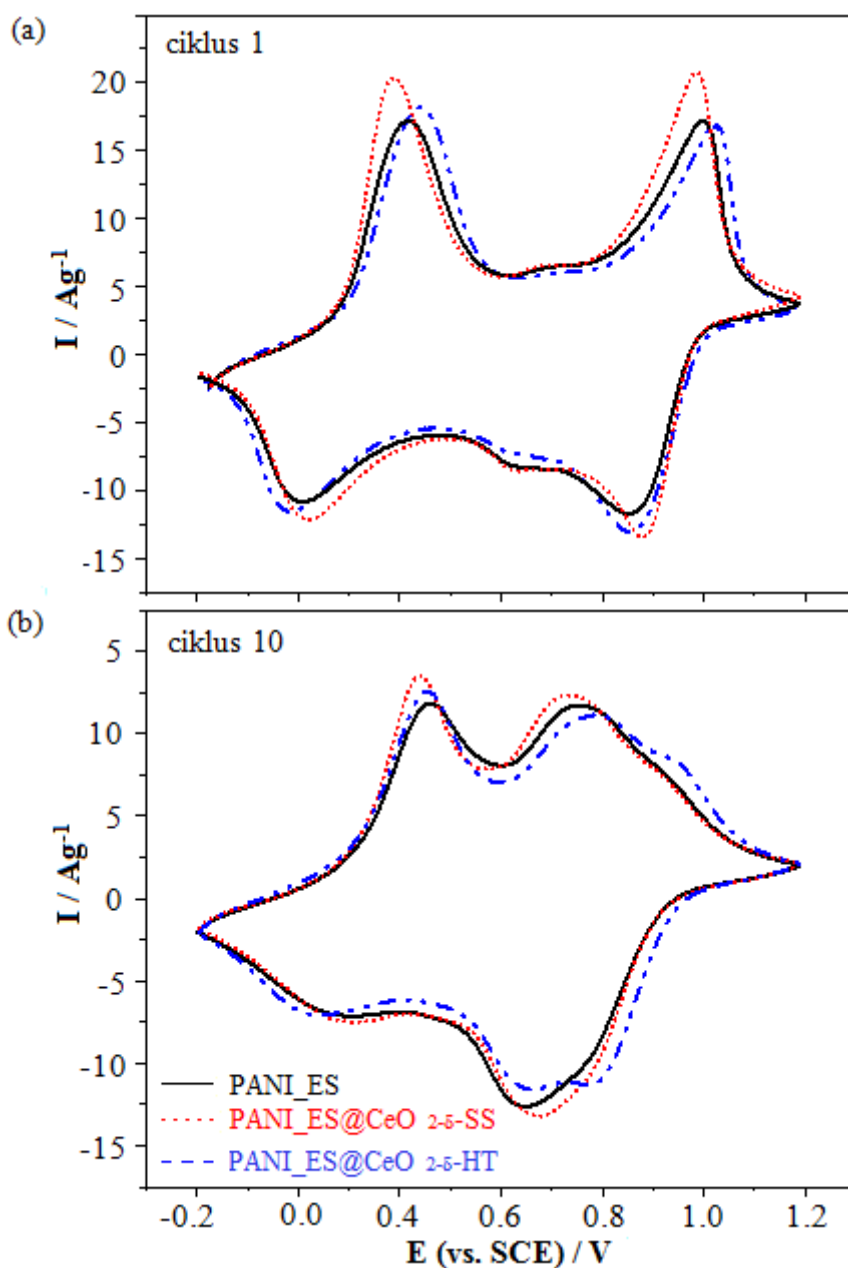
Poznato je da u kiselom rastvoru, na naponima iznad $\sim 0.6 - 0.7$ V u odnosu na ZKE, dolazi do oksidacije ES u PNS (tzv. preoksidacija), a sa tim i do smanjenja kapaciteta skladištenja naelektrisanja u polimeru. Zbog toga je ponašanje PANI, na naponima iznad 0.6 V u odnosu na ZKE, retko ispitivano [93]. Da bi se utvrdilo kako prisustvo nestehiometrijskog cerijum(IV)-oksida utiče na elektrohemiju preoksidovanog PANI, sve tri vrste uzorka merene su tokom deset uzastopnih ciklusa i u proširenom stabilnom intervalu napona, od -0.2 do 1 V u odnosu na ZKE, u kome ne dolazi do razlaganja vode. Tako dobijeni ciklični voltamogrami prikazani su na slici 3.20.



Slika 3.20. Deset uzastopnih cikličnih voltamograma: (a) PANI_ES, (b) PANI_ES@CeO_{2.8}-SS i (c) PANI_ES@CeO_{2.8}-HT snimljenih u intervalu potencijala od -0.2 do 1 V u odnosu na ZKE, pri brzini polarizacije od 20 mV s^{-1} .

U prvom ciklusu, pored glavnog redoks para I, na $0.22/0.01$ V, koji potiče od oksidacije/redukcije LB/ES, može se videti i drugi glavni redoks par III, na $0.8/0.65$ V, koji potiče od prelaza emeraldin so/pernigranilin so ES/PNS. Redoks par niskog intenziteta, označen sa II, nalazi se između ova dva glavna redoks para, na $0.55/0.45$ V. On zavisi od eksperimentalnih uslova sinteze PANI_ES, vrste i pH vrednosti elektrolita i obično se pripisuje nastanku benzo-hinonoidnih

produkata tokom degradacije PANI_ES i njihovom direktnom umrežavanju [93]. Struja ovog srednjeg redoks para se povećava tokom uzastopnog cikliranja PANI_ES, dok se struja redoks procesa LB/ES i ES/PNS, smanjuje. To se dešava zato što su pomenute strukture, koje se nepovratno formiraju u preoksidovanom PANI elektrohemijski neaktivne, što, tokom uzastopnog cikliranja, dovodi do smanjenja struje odziva glavnih redoks procesa I i III [93,183]. Posebno je izraženo opadanje struje redoks para III, na osnovu čega može da se zaključi da je redoks proces II, na neki način povezan sa transformacijom ES/PNS. Strujni odgovor anodnih pikova u procesima I i III, sličan je za PANI_ES i PANI_ES@CeO_{2-δ}-SS (slika 3.20(a) i (b)), ukazujući na sličnu kinetiku LB/ES i ES/PNS redoks procesa u ovim uzorcima. Međutim, kod PANI_ES@CeO_{2-δ}-HT (slika 3.20(c)), anodni pik I je veći od anodnog pika III, što ukazuje da je, u prisustvu CeO_{2-δ}-HT, proces formiranja PNS tokom oksidacije PANI slabije izražen, nego u kompozitu sa CeO_{2-δ}-SS prahom i čistom PANI_ES. Razlog za to bi mogao da bude što interakcija pozitivno naelektrisanog azota iz PANI_ES lanaca sa CeO_{2-δ}-HT ometa deprotonaciju PANI_ES i oslobađanje elektrona tokom oksidacije, što dovodi do slabijeg formiranja PNS nakon prve anodne polarizacije (slika 3.21(a)), ali i do nešto sporijeg nestajanja pika III tokom deset ciklusa (slika 3.21(b)).



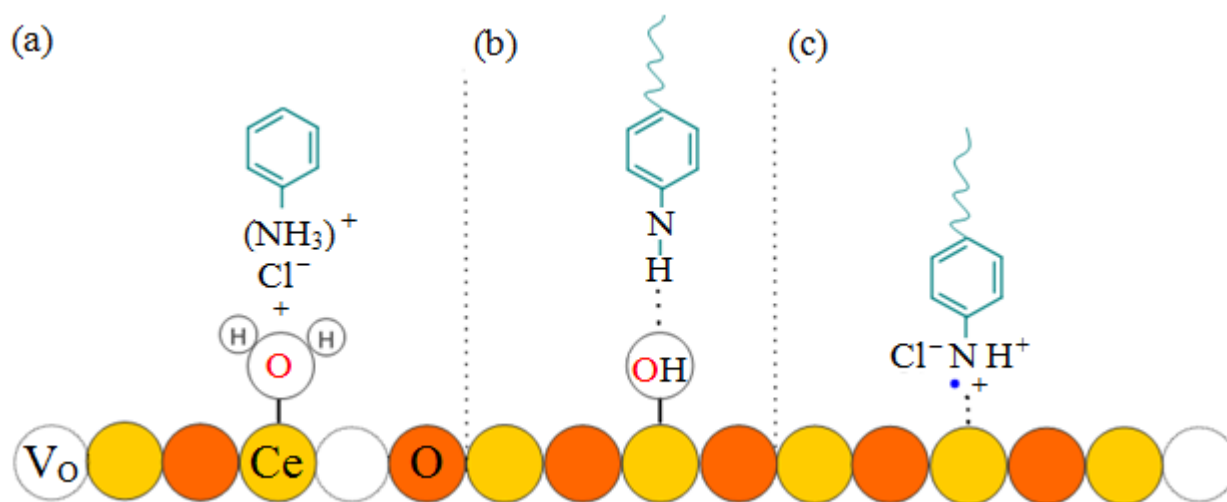
Slika 3.21. Ciklični voltamogrami PANI_ES, PANI_ES@CeO_{2-δ}-SS i PANI_ES@CeO_{2-δ}-HT snimljeni pri brzini polarizacije od 20 mV s⁻¹: (a) prvi ciklus i (b) deseti ciklus.

Kao rezultat toga, ustanovljeno je nešto bolje očuvanje kapaciteta u PANI_ES@CeO_{2-δ}-HT (83,4% nakon deset ciklusa i 64,4% nakon 30 ciklusa) nego u čistom PANI_ES (80,8% nakon deset ciklusa i 60,5% nakon 30 ciklusa) i PANI_ES@CeO_{2-δ}-SS (76,8% nakon deset ciklusa i 55,6% nakon 30 ciklusa).

Eksperimentalno izmerena pH vrednost CeO_{2-δ}-SS, na nultoj tački punjenja (pHZPC = 6,3), pokazuje da se njegova površina pozitivno naelektrisala u reakcionom HCl rastvoru (slika 3.22), jer su površinske hidroksilne grupe protonuju, u reakciji:

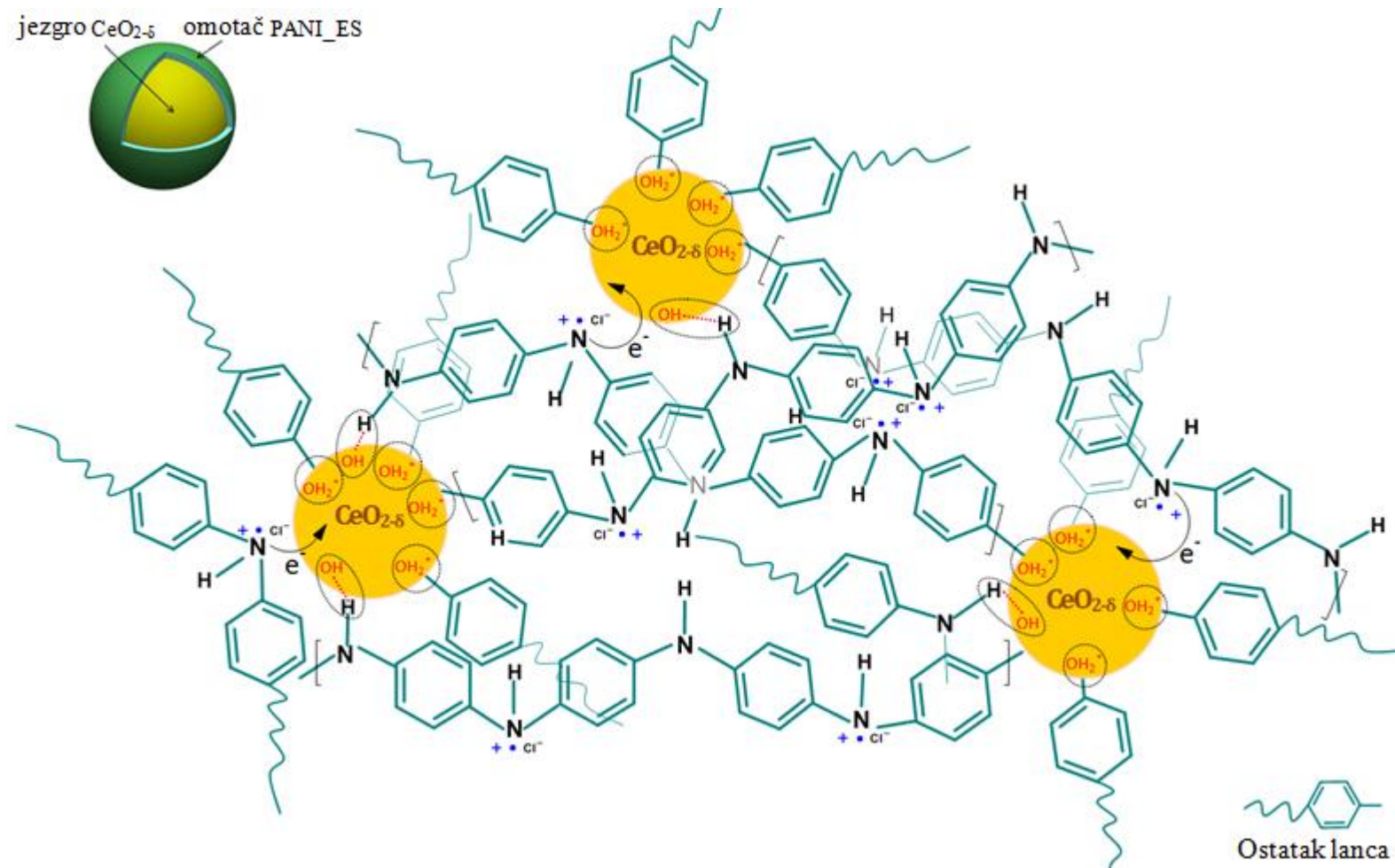


Zavisnost zeta-potencijala CeO_{2-δ}-SS od pH vrednosti [53], pokazala je da se maksimalno pozitivno naelektrisanje površine dostiže za pH vrednosti rastvora između 4 i 5. Ovi, pozitivno naelektrisani centri na česticama CeO_{2-δ}, elektrostatički privlače Cl⁻ jone iz kiselog rastvora (slika 3.22 (a)), a ovi katjone anilina iz kiselog rastvora, koji se, dodavanjem oksidansa, dalje polimerizuje u ES.



Slika 3.22. Neki mogući mehanizmi PANI_ES@CeO_{2-δ} interakcije. (a) Početni korak polimerizacije sa (b) vodonikom i (c) azotom, uključenim u interakciju.

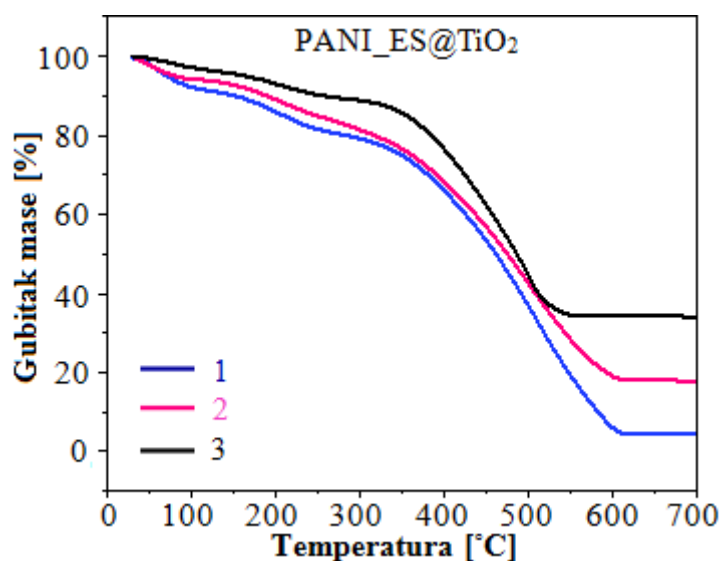
Na ovaj način se, oko CeO_{2-δ}, kao jezgra nukleacije, formira omotač od polimernih lanaca, što je prikazano na slici 3.23. Ovaj tip strukture je već uočen u sistemima PANI-CeO_{2-δ} [41,42,47,187-189] kao i činjenica da CeO_{2-δ} i protonovane forme PANI često interaguju formiranjem vodoničnih veza između hidroksilnih grupa adsorbovanih na površini oksida i vodonika na PANI lancu [41,188-190]. Raman i FTIR merenja su pokazala, da slične interakcije postoje i u ispitivanim kompozitima PANI_ES@CeO_{2-δ}. Neprotonovane -OH grupe adsorbovane na površini CeO_{2-δ} mogu da formiraju jake vodonične veze između polimera i oksida (slika 3.22(b)). Ovaj tip interakcije je izraženiji u kompozitu sa CeO_{2-δ}-SS prahom, koji ima veću koncentraciju V₀, pa samim tim i veću koncentraciju površinskih -OH grupa, nego CeO_{2-δ}-HT. Analizom vibracionih spektara identifikovana je i interakcija u kojoj učestvuje -N⁺H- iz PANI_ES (slika 3.22(c)). Utvrđeno je da je ova interakcija intenzivnija u kompozitu PANI_ES@CeO_{2-δ}-HT, koji ima manju koncentraciju V₀, tj. veću koncentraciju Ce⁴⁺ jona. Osim toga, eksperimentalna i teorijska proučavanja CeO_{2-δ} su pokazala, da se elektroni, koji nastaju kao posledica formiranja V₀, osim na jonima Ce⁴⁺, što je češći slučaj, mogu lokalizovati i na V₀ [53], ostavljajući *f*-stanja jona Ce⁴⁺, nepopunjenim. Pošto se Ce⁴⁺ lako redukuje do Ce³⁺, može se očekivati da se, usled pomenute interakcije, neki od π-elektrona delokalizovanih duž PANI_ES lanaca lokalizuju na 4*f* stanjima jona Ce⁴⁺ i redukuju ga do Ce³⁺. To bi moglo da objasni uočeno smanjenje električne provodljivosti kompozita, koje prati trend PANI_ES > PANI_ES@CeO_{2-δ}-SS > PANI_ES@CeO_{2-δ}-HT, bolje vezivanje PANI_ES i CeO_{2-δ}-HT i bolju termičku stabilnost kompozita PANI_ES@CeO_{2-δ}-HT. Oba pomenuta tipa interakcije PANI_ES-CeO_{2-δ}, prikazana su na slici 3.23.



Slika 3.23. Šematski prikaz formiranja strukture jezgro-omotač tokom polimerizacije PANI_ES na površini $\text{CeO}_{2-\delta}$ nanočestica i neki mogući mehanizmi PANI- $\text{CeO}_{2-\delta}$ interakcije.

Utvrđeno je da ugradnja oko 4 wt% CeO_{2-δ} u PANI_ES, smanjuje provodljivost kompozita, u meri koja zavisi i od svojstava ugrađenog oksida, ali istovremeno poboljšava sposobnost skladištenja naelektrisanja u njima, jer interakcije PANI i CeO_{2-δ}, slabe veze između PANI lanaca i omogućavaju lakše privlačenje jona iz elektrolita. Zbog toga je pokušano, da se ugradnjom veće količine CeO_{2-δ} poboljšaju elektrohemijske performanse kompozita. Pod opisanim uslovima sinteze, ovaj pokušaj nije uspeo, jer se količina CeO_{2-δ} vezanog u kompozitu nije povećala ni kada je njegova početna količina povećana sa 50 na 100 mg. Nasuprot tome, pod identičnim uslovima polimerizacije PANI_ES na nanočesticama TiO₂, početne količine od 9 mg, 50 mg i 100 mg TiO₂, dale su u kompozitima ~4 wt%, ~18 wt% i ~34 wt% oksida (izračunato po masi osušenog uzorka), redom (slika 3.24), što je u saglasnosti sa rezultatima dobijenim u [191]. Ovo, bitno različito ponašanje, ukazuje da se interakcije PANI_ES sa ova dva oksida značajno razlikuju, bilo po vrsti, bilo po intenzitetu, ili oboje. Zbog toga, oblaganje CeO_{2-δ} prestaje čim počne međusobno umrežavanje PANI_ES lanaca (dominira PANI_ES – PANI_ES interakcija), pa se obloži samo mali broj čestica praha, ali debljim slojem polimera, što doprinosi uočenoj stabilnosti CeO_{2-δ} čestica u kiselom elektrolitu. Sa druge strane, procesom oblaganja TiO₂ čestica dominira TiO₂-PANI_ES interakcija, pa je umrežavanje PANI_ES lanaca slabije izraženo, zbog čega je udeo obloženih TiO₂ čestica u kompozitima PANI_ES@TiO₂ znatno veći.

TG krive kompozita i onih sa CeO_{2-δ}, slika 3.1, i onih sa TiO₂, slika 3.24, ukazuju na to da male (3-4 wt%) koncentracije oba oksida ne utiču značajno na koncentraciju Cl⁻ dopanta u kompozitima.



Slika 3.24. TG krive kompozita PANI_ES@TiO₂, koji sadrže različite koncentracije anatas TiO₂ nanočestica (1 - 9 mg, 2 - 50 mg i 3 - 100 mg TiO₂), merene u vazduhu.

Nasuprot tome, na slici 3.24 se vidi, da se nakon ugradnje veće koncentracije (18 wt%, kriva 2, ili 34 wt%, kriva 3) TiO₂ nanočestica u PANI_ES, količina Cl⁻ u kompozitima primetno smanjuje. To ukazuje, da veće koncentracije TiO₂ nanočestica, mogu da tokom sinteze kompozita, svojim protonovanim -OH grupama, uklone neke Cl⁻ jone iz okoline atoma azota u PANI_ES, pojačaju njegovu interakciju sa oksidom i omoguće oblaganje većeg broja čestica. Povećanje broja obloženih TiO₂ čestica bi moglo da se objasni i tendencijom titanijuma da formira jake hemijske veze sa azotom [192]. Sa druge strane, pri istim eksperimentalnim uslovima, nanočestice CeO_{2-δ} ne pokazuju ovu tendenciju, pa se koncentracija obloženih nano-čestica CeO_{2-δ} u kompozitima ne povećava iznad 4 wt%, ni kada se početna količina praha, na početku sinteze udvostruči.

4. ZAKLJUČAK

U ovoj Tezi su izloženi rezultati kvantnih proračuna interakcija PANI_PNB i PANI_EB tertramera sa O₂, H₂O i -OH grupom i posledica koje vezivanja O i -OH na različite položaje na molekulu imaju na njihova svojstva. Tako stečena znanja iskorišćena su prilikom eksperimentalnih proučavanja mehanizama sinteze, svojstva i mogućnosti primene kompozita PANI_ES@CeO_{2-δ}.

Najpogodniji položaji za prilaz -OH grupe, O₂ i H₂O molekula i promene koje nastaju nakon vezivanja O atoma i -OH grupe na različitim položajima optimizovanih, ravnotežnih konformacija PANI_PNB i PANI_EB tertramera su proučeni pomoću „spin-unrestricted” U-AM1 i UHF_6-31G*/MP2 proračuna. „Spin-unrestricted” proračuni su se pokazali kao neophodni za dobijanje pouzdane prostorne raspodele naelektrisanja, a samim tim i ostalih važnih svojstava molekula. Naelektrisanja i dužine veza koji su dobijeni ovom vrstom proračuna su ravnomernije raspodeljene u molekulu, dimerizacija dužine C-N veza je slabije, a dimerizacija torzionih uglova je jače izražena, nego u molekulima optimizovanim „spin-restricted” procedurom. Položaji najverovatnijeg prilaza O₂, H₂O i -OH grupe, molekulima PANI_PNB i PANI_EB, određeni su na osnovu najveće razlike elektrostatičkog potencijala na određenom položaju tetramera i na O₂, H₂O ili -OH grupi.

Posledice vezivanja -OH grupe i O atoma na različite položaje na molekulima PANI_PNB i PANI_EB ustanovljene su poređenjem rezultata dobijenih proračunima strukture, raspodele naelektrisanja, energija, entalpije formiranja, IR vibracionih i UV/Vis elektronskih spektara stabilnih optimizovanih PNB_(O, OH) i EB_(O, OH) molekula nastalih nakon vezivanja i osnovnih PANI_PNB i PANI_EB molekula. Ustanovljeno je da perturbacija izazvana vezivanjem ima, dvojaku prirodu. Jedna njena komponenta je uslovljena preraspodelom lokalnog naelektrisanja i posledičnom preraspodelom dužine veza oko samog mesta vezivanja, a druga nastaje usled relaksacije celog molekula, kojom on teži da se na optimalan način prilagodi lokalnoj perturbaciji. Ovakav složeni odziv čini karakteristike perturbacije indukovane vezivanjem jako zavisnim od forme osnovnog molekula, vrste atoma ili grupe koja se veže i položaja vezivanja na osnovnom molekulu i nudi raznovrsne mogućnosti modifikacije njegovih svojstava.

Ekvivalentna vezivanja na PANI_PNB i PANI_EB, u većini slučajeva proizvode efekte koji se bitno razlikuju, a te razlike su najmanje izražene za C_OH vezivanja. Utvrđeno je da je kod PANI_PNB vezivanje O atoma i -OH grupe energetski povoljnije na N, nego na C atomima i da sva N_OH vezivanja imaju negativnu entalpiju, tj. stabilišu molekul. C_OH i N_O vezivanja imaju blago pozitivnu i po vrednostima blisku entalpiju vezivanja, dok C_O vezivanja imaju jak destabilišući efekat, tj. relativno veliku pozitivnu entalpiju vezivanja. Kod PANI_EB, samo N3_OH vezivanje ima negativnu entalpiju (stabilišući efekat), a N3_O i C_OH vezivanja, relativno malu pozitivnu entalpiju. Sva ostala vezivanja, posebno sve zamene H sa O ili -OH grupom, na aminskim azotima, jako destabilišu molekul. Sve pomenuto ukazuje da je ravnotežna optimalna struktura osnovnog PANI_EB molekula striktno određena (dublji i uži minimum na energetskoj hiperpovršini) i zato znatno manje fleksibilna, nego ravnotežna konformacija osnovnog PANI_PNB molekula. Ustanovljeno je i da su kod PANI_PNB, vezivanjem uzrokovane promene svojstava izraženije i asimetričnije, kada se vezivanja dešavaju na položajima bliže kraju molekula. Pošto su kod PANI_EB efekti svih vezivanja bolje lokalizovani, pa time i simetričniji, to i pomenute promene više zavise od toga na kojoj vrsti atoma (pri čemu se aminski i iminski azoti takođe bitno razlikuju) dolazi do vezivanja i od toga šta se veže (O ili -OH grupa), nego od geometrijskog položaja mesta vezivanja, mada ni taj efekat nije zanemarljiv.

Za oba tipa molekula i za sva ispitivana vezivanja, utvrđeno je i koji se IR i UV/Vis modovi najviše menjaju nakon određenog vezivanja, što olakšava eksperimentalnu spektroskopsku identifikaciju vezivanja i ukazuje na koji način se osnovni molekul menja da bi se prilagodio određenom vezivanju. Sva N_OH i u nešto manjoj meri C_O vezivanja (kod PANI_EB i C1_OH), indukuju kod oba tipa molekula nekoliko novih elektronskih stanja unutar energetskog procepa (E_g) i značajno menjaju njihova elektronska svojstva i UV/Vis spektre, na način koji je sličan onom u dopiranim ES materijalima. To ukazuje na mogućnost uspostavljanja provodnog režima i jake

apsorpcije u vidljivom opsegu spektra u ovako modifikovanim PANI materijalima, posebno u onim zasnovanim na PANI_PNB. Rezultati dobijeni ovim proračunima mogu biti korisni i za „in-situ” kontrolu i podešavanje svojstava PANI materijala tokom njihove izrade, kao i za praćenje promena tih svojstava u realnim uslovima eksploatacije, posebno u sensorima, pri fotokatalizi, u primenama za zaštitu od korozije i skladištenju naelektrisanja.

Prahovi $\text{CeO}_{2-\delta}$, koji su korišćeni u ovoj Tezi, sintetisani su pomoću dve metode. Reakcijom u čvrstom stanju sintetisane su ultrafine nano-čestice sa većom koncentracijom kiseoničnih vakancija ($\text{CeO}_{2-\delta}$ -SS), a hidrotermalnom sintezom nanočestice sa manjom koncentracijom kiseoničnih vakancija ($\text{CeO}_{2-\delta}$ -HT). Kompoziti $\text{PANI_ES@CeO}_{2-\delta}$, sintetisani su standardnom hemijskom polimerizacijom anilina, pri veoma kiselim uslovima (1M HCl), adsorbovanog na površini nanočestica $\text{CeO}_{2-\delta}$, pri čemu je kao oksidaciono sredstvo, korišćen $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Pod istim uslovima, sintetisan je i čist PANI_ES, a radi poređenja, pripremljeni su i slični uzorci PANI_ES@TiO_2 . U tako sintetisanom PANI_ES izmerene su visoke vrednosti električne provodljivosti od ~0.6-0.7 S/cm. Ugradnja prahova $\text{CeO}_{2-\delta}$ -SS i $\text{CeO}_{2-\delta}$ -HT u matricu polimera dovela je do neznatnog smanjenja provodljivosti na ~0.5 S/cm i ~0.3 S/cm, redom.

Za razliku od čistog PANI_ES, kompoziti ne gube čitavu masu do 700 °C, već ~96.3% ($\text{PANI_ES@CeO}_{2-\delta}$ -SS) i ~95.8% ($\text{PANI_ES@CeO}_{2-\delta}$ -HT) od početne mase, što je posledica činjenice da je cerijum oksid na tim temperaturama stabilan. Analiza DTA krivih je pokazala da je interakcija PANI_ES sa $\text{CeO}_{2-\delta}$ -HT jača nego sa $\text{CeO}_{2-\delta}$ -SS i da u oblasti temperatura iznad ~500 °C, oba $\text{CeO}_{2-\delta}$ praha deluju kao katalizatori u procesu sagorevanja nekih fragmenata formiranih termičkom razgradnjom PANI_ES.

Eksperimentalno izmerena pH vrednost $\text{CeO}_{2-\delta}$ -SS, na nultoj tački punjenja (pHZPC = 6.3), pokazuje da se površina oksida pozitivno naelektrisala u reakcionom HCl rastvoru, tako što su se površinske hidroksilne grupe protonovale, a zavisnost zeta-potencijala od pH vrednosti pokazala je da je pozitivno naelektrisanje površine oksida maksimalno za pH vrednosti rastvora između 4 i 5. Ovako pozitivno naelektrisane nanočestice $\text{CeO}_{2-\delta}$, elektrostatički privlače Cl^- jone iz kiselog rastvora, a oni privlače anilinium katjon, koji se, dodavanjem oksidansa, dalje polimerizuje u PANI_ES. $\text{CeO}_{2-\delta}$, kao jezgro nukleacije, ostaje inkapsuliran unutar polimernih lanaca, čime se formira struktura jezgro-omotač.

Stabilizovani ciklični voltamogrami PANI_ES, prahova $\text{CeO}_{2-\delta}$ -SS i $\text{CeO}_{2-\delta}$ -HT i odgovarajućih kompozita PANI_ES@CeO_2 snimljeni su u užem (od -0.2 do 0.6 V) i širem (od -0.2 do 1 V), opsegu potencijala u odnosu na ZKE, pri brzini polarizacije od 20 mV/s. Oni ukazuju da je trenutni strujni odgovor kompozita blago povećan i da zavisi od tipa korišćenog oksida. Izmerene visoke vrednosti kapaciteta od 294 F g^{-1} , za čist PANI_ES, 299 F g^{-1} , za $\text{PANI_ES@CeO}_{2-\delta}$ -HT i 314 F g^{-1} , za $\text{PANI_ES@CeO}_{2-\delta}$ -SS ukazuju da prisustvo $\text{CeO}_{2-\delta}$ povećava kulonski kapacitet i količinu uskladištenog naelektrisanja u kompozitu, tim više što je koncentracija V_0 u oksidu veća, uprkos činjenici da je u kompozitima, provodljivost nešto niža nego u čistom PANI_ES. Prisustvo -OH grupa na površini $\text{CeO}_{2-\delta}$, ubrzava proces primanja i otpuštanja jona iz elektrolita, što može da objasni najbolji strujni odziv kompozita $\text{PANI_ES@CeO}_{2-\delta}$ -SS, koji na površini ima najveću koncentraciju V_0 , pa shodno tome i -OH grupa.

Dobijeni rezultati pokazuju da oba ispitivana kompozita $\text{PANI_ES@CeO}_{2-\delta}$ predstavljaju nove materijale stabilne u kiselom rastvoru, sa izuzetno velikim kapacitetom za skladištenje naelektrisanja, što ih čini veoma perspektivnim za izradu elektroda za superkondenzatore. Pomenuta stabilnost je posledica efikasne inkapsulacije $\text{CeO}_{2-\delta}$ unutar PANI lanaca, pri čemu se formira struktura jezgro-omotač, koja sprečava (usporava) rastvaranje $\text{CeO}_{2-\delta}$ u 1M HCl.

Raman i FTIR merenja su pokazala da u ispitivanim kompozitima $\text{CeO}_{2-\delta}$ i PANI interaguju na najmanje dva različita načina. Jedna od interakcija, koja podrazumeva formiranje vodonične veze između (neprotovanih) hidroksilnih grupa na površini oksida i vodonika na PANI lancu je izraženija u kompozitu $\text{PANI_ES@CeO}_{2-\delta}$ -SS, koji ima veću koncentraciju O-vakancija, pa samim tim i veću koncentraciju površinskih hidroksilnih grupa. Sa druge strane, ustanovljeno je da je interakcija koja uključuje pozitivno naelektrisani azot $-\text{N}^+\text{H}-$ iz PANI_ES, intenzivnija u

kompozitu PANI_ES@CeO_{2-δ}-HT, koji ima manju koncentraciju O-vakancija, tj. veću koncentraciju Ce⁴⁺ jona. Ovo ukazuje da se u PANI_ES@CeO_{2-δ}-HT neki od π-elektrona delokalizovanih duž PANI lanaca lokalizuju na 4f stanjima jona Ce⁴⁺, što je omogućeno lakom redukcijom Ce⁴⁺ do Ce³⁺ jona. Ova lokalizacija dovodi do smanjenja električne provodljivosti kompozita, što je potvrđeno trendom izmerene električne provodljivosti, PANI_ES>PANI_ES@CeO_{2-δ}-SS>PANI_ES@CeO_{2-δ}-HT. Jačina ove interakcije može da objasni i jače vezivanje PANI_ES za CeO_{2-δ}-HT i bolju termičku stabilnost kompozita ES_PANI@CeO_{2-δ}-HT.

Utvrdeno je da ugradnja oko 4 wt% CeO_{2-δ} u PANI_ES, smanjuje provodljivost, ali, zavisno od svojstava ugrađenog oksida, poboljšava sposobnost skladištenja naelektrisanja u kompozitima, jer PANI-CeO_{2-δ} interakcije slabe veze između lanaca polimera i omogućavaju lakše privlačenje jona iz elektrolita. Međutim, količina CeO_{2-δ} vezanog u kompozitima, nije se ni malo povećala, ni kada je, tokom sinteze, njegova početna količina povećana sa 50 na 100 mg. Za razliku od toga, tokom polimerizacije PANI_ES na nanočesticama TiO₂, pri identičnim uslovima sinteze, početne količine od 9 mg, 50 mg i 100 mg TiO₂ praha, dale su u kompozitima ~4 wt%, ~18 wt% i ~34 wt% oksida, redom. Ovo ukazuje da se interakcije nanočestica ova dva oksida sa ES_PANI bitno razlikuju, bilo po vrsti, bilo po intenzitetu, ili oboje. To dovodi do toga da oblaganje CeO_{2-δ} prestaje čim počne međusobno umrežavanje PANI_ES lanaca (dominira PANI_ES – PANI_ES interakcija), zbog čega se obloži samo mali broj čestica praha, ali debljim slojem polimera, što obejašnjava stabilnost ovih kompozita u kiselom rastvoru. Sa druge strane, procesom oblaganja TiO₂ čestica dominira TiO₂-PANI_ES interakcija, koja usporava proces umrežavanja PANI_ES, zbog čega je udeo obloženih čestica u kompozitima PANI_ES@TiO₂ znatno veći. TG krive kompozita ukazuju, da pri koncentracijama dopiranja od 3-4 wt%, obe vrste oksida slabo utiču na koncentraciju Cl⁻ jona u kompozitu. Međutim, pri većim koncentracijama TiO₂ nanočestica u kompozitima, njihove protonovane hidroksilne grupe su u stanju da uklone neke Cl⁻ jone iz okoline atoma azota u PANI_ES i pojačaju njegovu interakciju sa oksidom, što omogućava oblaganje većeg broja čestica oksida. Ovaj mehanizam bi mogao da bude potpomognut i tendencijom titanijuma da formira jake hemijske veze sa azotom.

5. LITERATURA

- [1] M. Volmer, Different photoelectric phenomena in anthracene, their relation to one another, to fluorescence and to the formation of dianthracene, *Ann. Phys.* 345 (1913) 775-796.
- [2] J. Koenigsberger, K. Schilling, On electrical conductivity in fixed elements and compounds I. Minimum resistance, testing on electron behaviour, use of dissociation formulae, *Ann. Phys.* 32 (1910) 179-230.
- [3] M. Pope, H. Kallmann, P. Magnante, Electroluminescence in Organic Crystals, *J. Chem. Phys.* 38 (1963) 2042-2043.
- [4] W. Helfrich, W.G. Schneider, Recombination radiation in anthracene crystals, *Phys. Rev. Lett.* 14 (1965) 229-231.
- [5] P. Chandrasekhar, *Conducting Polymers, Fundamentals and Applications*, Springer US (1999).
- [6] A.J. Heeger, A.G. MacDiarmid, H. Shirakawa, *Macromolecules*, 35 (2002) 1137-1139.
- [7] A.G. MacDiarmid, A.J. Epstein, Secondary doping in polyaniline, *Synth. Met.* 69 (1995) 85-92.
- [8] M. Irimia-Vladu, N. Marjanović, A. Vlad, A.M. Ramil, G. Hernandez-Sosa, R. Schwödauer, S. Bauer, N.S. Sariciftci, Vacuum-processed polyaniline-C60 organic field effect transistors, *Adv. Mater.* 20 (2008) 3887-3892.
- [9] V.I. Krinichnyi, Dynamics of spin charge carriers in polyaniline, *Appl. Phys. Rev.* 1 (2014) 021305-021340.
- [10] M. Jaymand, Recent progress in chemical modification of polyaniline, *Prog. Polym. Sci.* 38 (2013) 1287-1306.
- [11] I. Sapurina, J. Stejskal, The mechanism of the oxidative polymerization of aniline and the formation of supramolecular polyaniline structures, *Polym. Int.* 57 (2008) 1295-1325.
- [12] F. Goto, K. Abe, K. Ikabayashi, T. Yoshida, H. Morimoto, The polyaniline/lithium battery, *J. Power Sources* 20 (1987) 243-248.
- [13] H. Wang, J. Lin, Z.X. Shen, Polyaniline (PANI) based electrode materials for energy storage and conversion, *J. Sci.: Adv. Mater Dev.* 1 (2016) 225-255.
- [14] J.A. Dominis, G.M. Spinks, G.G. Wallace, Comparison of polyaniline primers prepared with different dopants for corrosion protection of steel, *Prog. Org. Coat.* 48 (2003) 43-49.
- [15] M.H. Neveen, N.G. Gurudatt, Y.-B. Shim, Applications of conducting polymer composites to electrochemical sensors: A review, *Appl. Mater. Today* 9 (2017) 419-433.
- [16] B. Geeta, K. Bikshalu, V. Rajendar, K.V. Rao, Nanostructured conducting polyaniline (NSPANI)/CeO₂ nanocomposites for humidity sensors application, *J. Mater. Sci: Mater Electron* 29 (2018) 374-381.
- [17] S. Bhadra, D. Khastgir, N.K. Singha, J.H. Lee, Progress in Preparation, Processing and Applications of Polyaniline. *Prog. in Polym. Sci.* 34 (2009) 783-810.
- [18] J.E. Albuquerque, L.H.C. Mattoso, D.T. Balogh, R.M. Faria, J.G. Masters, A.G. MacDiarmid, A simple method to estimate the oxidation state of polyanilines, *Synth. Met.* 113 (2000) 19-22.
- [19] A. Varela-Álvarez, J.A. Sordo, G.E. Scuseria, Doping of polyaniline by acid-base chemistry: density functional calculations with periodic boundary conditions, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 11318-11327.
- [20] Y. Zhang, Y. Duan, L. Song, D. Zheng, M. Zhang, G. Zhao, Charge transfer mobility and electrical conductivity of PANI as conjugated organic semiconductors, *J. Chem. Phys.* 147 (2017) 114905(1-8).
- [21] M.C. dos Santos, J.L. Brédas, Protonation process of pernigraniline: A theoretical investigation, *Phys. Rev. B (Condens. Matter)* 40 (1989) 11997-12000.
- [22] A.K. Mishra, P. Tandon, DFT study and heat capacity of polyaniline pernigraniline base, *J. Phys.Chem. B* 113 (2009) 9702-9707.

- [23] S.-S. Liu, L.-J. Bian, F. Luan, M.-T. Sun, X.-X. Liu, Theoretical study on polyaniline gas sensors: Examinations of response mechanism for alcohol, *Synth. Met.* 162 (2012) 862-867.
- [24] L.T. Sein Jr., Y. Wei, The role of adsorption of aniline trimers on the corrosion inhibition process: A ZINDO/1 study, *Comput. Theor. Polymer Sci.* 11 (2001) 83-88.
- [25] P.K. Kahol, A.J. Dyakonov, B.J. McCormick, An electron-spin-resonance study of polyaniline and its derivatives: polymer interactions with moisture, *Synth. Met.* 84 (1997) 691-694.
- [26] L. Rebattet, E. Geniès, J.-J. Allegraud, M. Pinèri, M. Escoubes, Polyaniline: evidence of oxygen-polarons interactions to explain the high selectivity values in oxygen/nitrogen gas permeation experiments, *Polym. Adv. Technol.* 4 (1993) 32-37.
- [27] L.T. Sein Jr., A.F. Lashua, The effects of substituting oxygen for terminal nitrogen in aniline oligomers 2: a DFT comparison of diamino, dihydroxyl, and monoamino/monohydroxyl terminated aniline trimers, *Synth. Met.* 159 (2009) 1183-1190.
- [28] J.M. Ginder, A.J. Epstein, Ring-rotational dimerization in Pernigraniline, *Phys. Rev. Lett.* 64 (1990) 1184.
- [29] J.L. Brédas, C. Quattrocchi, J. Libert, A.G. MacDiarmid, J.M. Ginder, A.J. Epstein Influence of ring-torsion dimerization on the band gap of aromatic conjugated polymers, *Phys. Rev. B* 44 (1991) 6002-6010.
- [30] A. Xie, J. Guo, W. Liu, Y. Yang, Template-free synthesis of core-shell CeO₂ nanospheres, *RCS Adv.* 4 (2014) 11357-11359.
- [31] W. Li, A. Elzatahry, D. Aldhayan, D. Zhao, Core-shell structured titanium dioxide nanomaterials for solar energy utilization, *Shem. Soc. Rev.* 47 (2018) 8203-8237.
- [32] H.C. Zeng, Synthetic architecture of interior space for inorganic nanostructures, *J. Mater. Chem.*, 16 (2006) 649-662.
- [33] Z.D. Dohčević-Mitrović, M.J. Šćepanović, M.G. Brojčin, Z.V. Popović, Optička svojstva nanomaterijala, *Akadska Misao*, Beograd (2011).
- [34] L. Wu, H.J. Wiesmann, A.R. Moodenbaugh, R.F. Klie, Y. Zhu, D.O. Welch, M. Suenaga, Oxidation state and lattice expansion of CeO_{2-x} nanoparticles as a function of particle size, *Phys. Rev. B* 69 (2004) 125415-1.
- [35] X. Xia, D. Chao, X. Qi, Q. Xiong, Y. Zhang, J. Tu, H. Zhang, H.J. Fan, Controllable Growth of Conducting Polymers Shell for Constructing High-Quality Organic/Inorganic Core/Shell Nanostructures and Their Optical-Electrochemical Properties, *Nano Lett.* 13 (2013) 4562-4568.
- [36] F.-Y. Chuang, S.-M. Yang, Cerium dioxide/polyaniline core-shell nanocomposites, *J. Colloid Interface Sci.* 320 (2008) 194-201.
- [37] D. Hidalgo, S. Bocchini, M. Fontana, G. Saraccob, S. Hernandez, Green and low-cost synthesis of PANI-TiO₂ nanocomposite mesoporous films for photoelectrochemical water splitting, *RCS Adv.* 5 (2015) 49429-49438.
- [38] G. Iinzhang, W. Shengying, Y. Wu, Z. Guohu, B. Lili, S. Li, Preparation and photocatalytic activity of PANI/TiO₂ composite film, *Rare Metals* 26 (2007) 1-7.
- [39] M.A. Salem, A.F. Al-Ghonemiy, A.B. Zaki, Photocatalytic degradation of Allura red and Quinoline yellow with Polyaniline/TiO₂ nanocomposite, *Appl. Catal. B: Environ.* 91 (2009) 59-66.
- [40] Z. Liu, J. Zhou, H. Xue, L. Shen, H. Zang, W. Chen, Polyaniline/TiO₂ solar cells, *Synth. Met.* 156 (2006) 721-723.
- [41] C. Liu, H. Tai, P. Zhang, Z. Yuan, X. Du, G. Xie, Y. Jiang, A high-performance flexible gas sensor based on self-assembled PANI-CeO₂ nanocomposite thin film for trace-level NH₃ detection at room temperature, *Sens. Actuators B Chem.* 261 (2018) 587-597.
- [42] L. Wang, H. Huang, S. Xiao, D. Cai, Y. Liu, B. Liu, D. Wang, C. Wang, H. Li, Y. Wang, Q. Li, T. Wang, Enhanced sensitivity and stability of roomtemperature NH₃ sensors using core-shell CeO₂ Nanoparticles@Cross-linked PANI with p_n heterojunctions, *Appl. Mater. Interfaces* 6 (2014) 14131-14140.

- [43] A.A. Ansari, G. Sumana, R. Khan, B.D. Malhotra, Polyaniline-cerium oxide nanocomposite for hydrogen peroxide sensor, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 9 (2009) 4679-4685.
- [44] N. Parvatikar, S. Jain, S.V. Bhoraskar, M.V.N.A. Prasad, Spectroscopic and electrical properties of polyaniline/CeO₂ composites and their application as humidity sensor, *J. Appl. Polym. Sci.* 102 (2006) 5533-5537.
- [45] M. Singh, N. Nesakumar, S. Sethuraman, U. Maheswari, Journal of Colloid and Interface Science Electrochemical biosensor with ceria polyaniline core shell nano-interface for the detection of carbonic acid in blood, *J. Colloid Interface Sci.* 425 (2014) 52-58.
- [46] M.B. Gumpu, N. Nesakumar, S. Sethuraman, U.M. Krishnan, J.B.B. Rayappan, Electrochemical biosensor with ceria-PANI core-shell nano-interface for the detection of histamine, *Sens. Actuators B Chem.* 199 (2014) 330-338.
- [47] H. Huang, Z. Guo, Preparation and characterization of conductive polyaniline/cerium dioxide composites, *Mater. Sci. Forum* 663-665 (2011) 686-689.
- [48] S. Wang, Z. Huang, J. Wang, Y. Li, Z. Tan, Thermal stability of several polyaniline/rare earth oxide composites (I): polyaniline/CeO₂ composites, *J. Therm. Anal. Calorim.* 107 (2012) 1199-1203.
- [49] N. Maheswari, G. Muralidharan, Fabrication of CeO₂/PANI composites for high energy density supercapacitors, *Mater. Res. Bull.* 106 (2018) 357-364.
- [50] Q. Gong, Y. Li, H. Huang, J. Zhang, T. Gao, G. Zhou, Shape-controlled synthesis of Ni-CeO₂@PANI nanocomposites and their synergetic effects on supercapacitors, *Chem. Eng. J.* 344 (2018) 290-298.
- [51] B. Ramezanzadeh, G. Bahlakeh, M. Ramezanzadeh, Polyaniline-cerium oxide (PANI-CeO₂) coated graphene oxide for enhancement of epoxy coating corrosion protection performance on mild steel, *Corros. Sci.* 137 (2018) 111-126.
- [52] Y. Fei, H. Huang, S. Song, L. Jin, X. Zhang, Z. Guo, Preparation of thermostable and electroconductive PANI/TDI-CeO₂ composite by graft polymerization and its electrochemical properties, *Int. J. Electrochem. Sci.* 13 (2018) 1308-1320.
- [53] N. Tomić, Z.D. Dohčević-Mitrović, N.M. Paunović, D.Ž. Mijin, N.D. Radić, B.V. Grbić, S.M. Aškračić, B.M. Babić, D.V. Bajuk-Bogdanović, Nanocrystalline CeO_{2-δ} as effective adsorbent of azo dyes, *Langumir* 30 (2014) 11582-11590.
- [54] Z.L. Wang, X. Feng, Polyhedral Shapes of CeO₂ Nanoparticles, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 13563-13566.
- [55] X. Yu, F. Li, X. Ye, X. Xin, Synthesis of cerium(IV)-oxide ultrafine particles by solid-state reactions, *J. Am. Ceram. Soc.* 83 (2000) 964-966.
- [56] P. Vollhardt, N. Schore, Organic chemistry: structure and function, 6th ed, W.H. Freeman and Co. New York (2009).
- [57] H. Shirakawa, E.J. Louis, A.G. MacDiarmid, C.K. Chiang, A.J Heeger, Synthesis of electrically conducting organic polymers: Halogen derivatives of polyacetylene, (CH)_x. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 16 (1977) 578-580.
- [58] S. Babu, K. Moorthy, Thin Film Structures in Energy Applications, Chapter 4: A. Day, D. Das, A. Singh, P.K. Iyer, Organic Semiconductors: A New Future of Nanodevices and Applications, (2015) 97-128.
- [59] C. Gadermaier, G. Lanzani, Photophysics of conjugated polymers: the contribution of ultrafast spectroscopy, *J. Phys.: Condens. Matter* 14 (2002) 9785-9802.
- [60] C. Kittel, Uvod u fiziku čvrstog stanja, savremena administracija, izdavačko štamparsko preduzeće, Beograd (1970).
- [61] S.C. Jain, M. Willander, V. Kumar, Conducting organic materials and devices, *Semiconduct. Semimet.* 81 (2007) 1-188.
- [62] J.C. Cuevas, E. Scheer, Molecular electronics: an introduction to theory and experiment, World Sci. (2010).

- [63] S. Brazosvkii, N. Kirova, Excitons, polarons, and bipolarons in conducting polymers, *JETP Lett.* 33 (1981) 4-7.
- [64] H.S. Nalwa, *Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices*, Academic Press, San Diego (2001).
- [65] G. Paasch, P.H. Nguyen, S.-L. Drechsler, Equilibrium theory of space charge layers in conjugated polymers I. Non-degenerate limit, *Synth. Met.* 97 (1998) 255-265 .
- [66] M. Van der Auweraer, F.C. De Schryver, P.M. Borsenberger, H. Bässler, Disorder in Charge Transport in doped polymers, 6 (1994) 199-213.
- [67] Y. Roichman, N. Tessler, Generalized Einstein relation for disordered semiconductors-implications for device performance, *Appl. Phys. Lett.* 80 (2002) 1948-1950.
- [68] W. Brütting, *Physics of Organic Semiconductors*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA (2005).
- [69] W. Tress, *Organic Solar Cells. Theory, Experiment, and Device Simulation*, Springer, Berlin Heidelberg 208 (2010) 215-223.
- [70] C. Wöll, *Physical and Chemical Aspects of Organic Electronics, From Fundamentals to Functioning Devices*, Wiley-VCH (2009) 319-339.
- [71] H. Sirringhaus, N. Tessler, R.H. Friend, Integrated Optoelectronic Devices Based on Conjugated Polymers, *Science* 280 (1998) 1741-1744.
- [72] A. Köhler, H. Bässler, *Electronic Processes in Organic Semiconductors, Chapter 2: Charges and Excited States in Organic Semiconductors*, Wiley-VCH Verlag GmbH&Co. KGaA (2015) 87-191.
- [73] C.W. Tang, S.A. VanSlyke, Organic electroluminescent diodes, *Appl. Phys. Lett.* 51 (1987) 913-915.
- [74] A.G. MacDiarmid, „Synthetic metals”: a novel role for organic polymers, *Curr. Appl. Phys.* 1 (2001) 269-279.
- [75] J.C. Chiang, A.G. MacDiarmid, A.F. Richter, A.J. Epstein, Polyaniline: a new concept in conducting polymers. *Synth. Met.* 18 (1987) 285-290.
- [76] B. Beau, J.P. Travers, E. Banka, NMR evidence for heterogeneous disorder and quasi-1D metallic state in polyaniline CSA, *Synth. Met.* 101 (1999) 772-775.
- [77] A.J. Epstein, *Electrically Conducting Polymers: Science and Tehnology*, *MRS Bull.* 22 (1997) 16-23.
- [78] S. Bhadra, N.K. Singha, D. Khastgir, Polyaniline by new miniemulsion polymerization and the effect of reducing agent on conductivity, *Synth. Met.* 156 (2006) 1148-54.
- [79] I. Sapurina, J. Stejskal, Review, The mechanism of the oxidative polymerization of aniline and the formation of supramolecular polyaniline structures, *Polym. Int.* 57 (2008) 1295-1325.
- [80] X. Gong, L. Dai, A.W.H. Mau, G.J. Griesser, Plasma-polymerized polyaniline films: Synthesis and characterization, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 36 (1998) 633-643.
- [81] P. Xu, A. Singh, D.L. Kaplan, Enzymatic Catalysis in the Synthesis of Polyanilines and Derivatives of Polyanilines. *Adv. Polym. Sci.* 194 (2006) 69-94.
- [82] R.A. de Barros, W.M. de Azevedo, F.M. de Aguiar, Photo-induced polymerization of polyaniline, *Mater. Charact.* 50 (2003) 131-134.
- [83] F. Nastase, *Polyaniline – From Synthesis to Practical Applications*, Chapter: M. Khalid, M.B. Honorato, H. Varela, *Polyaniline: Synthesis Methods, Doping and Conduction Mechanism*, London: IntechOpen (2019).
- [84] Z.A. Boeva, V.G. Sergeev, *Polyaniline: Synthesis, Properties, and Application*, *Polym. Sci. Ser. C* 56 (2014) 144-153.
- [85] A.D.S. Gomes, *New Polymers for Special Applications*, Chapter 9: I.Yu. Sapurina, M.A. Shishov, *Oxidative Polymerization of Aniline: Molecular Synthesis of Polyaniline and the Formation of Supramolecular Structures* (2012).

- [86] J. Stejskal, I. Sapurina, M. Trchová, E.N. Konyushenko, Oxidation of Aniline: Polyaniline Granules, Nanotubes, and Oligoaniline Microspheres, *Macromol.* 41 (2008) 3530-3536.
- [87] G.G. Wallace, G.M. Spinks, L.A.P. Kane-Maguire, P.R. Teasdale, *Conductive electroactive polymers: Intelligent Polymer Systems*, 3rd Ed, CRC Press (2009).
- [88] H. Letheby, XXIX.- On the production of a blue substance by the electrolysis of sulphate of aniline, *J. Chem. Soc.* 15 (1862) 161-163.
- [89] M. Gvozdenović, B. Jugović, B. Grgur, Nanostruktuirani elektroprovodni polimeri dobijeni elektrohemijском sintezom, *Zaštita materijala* 57 (2016) 71-79.
- [90] E.M. Genies, A. Boyle, M. Lapkowski, C. Tsintavis, Polyaniline: A hystorical survey, *Synth. Met.* 36 (1990) 139-182.
- [91] J. Yano, H. Fukuoka, A. Kitani, Electro-oxidation of polyaniline in the presence of electronic acceptors and the magnetic properties of the resulting polyaniline, *Thin Solid Films* 618 (2016) 165-171.
- [92] A.Q. Zhang, C.Q. Cui, J.Y. Lee, Electrochemical degradation of polyaniline in HClO₄ and H₂SO₄, *Synth. Met.* 72 (1995) 217-223.
- [93] R. Pauliukaitea, C.M.A. Bretta, A.P. Monkmanb, Polyaniline fibres as electrodes. Electrochemical characterisation in acid solutions, *Electrochim. Acta* 50 (2004) 159–167.
- [94] K.M. Molapo, P.M. Ntangili, R.F. Ajayi, G. Mbambisa, S.M. Mailu, N. Njomo, M. Masikini, P. Baker, E.I. Iwuoha, *Electronics of Conjugated Polymers (I): Polyaniline*, *Int. J. Electrochem. Sci.* 7 (2012) 11859-11875.
- [95] E.P. Kovalchuk, S. Whittingham, O.M. Skolozdra, P.Y. Zavalij, I.Y. Zavalij, O.V. Reshetnyak, M. Seledets, Co-polymers of aniline and nitroanilines. Part I. Mechanism of aniline oxidation polycondensation, *Mater. Chem. Phys.* 69 (2001) 154-162.
- [96] N. Gospodinova, L. Terlemezyan, Conducting polymers prepared by oxidative polymerization: polyaniline, *Prog. Polym. Sci.* 23 (1998) 1443–1484.
- [97] S. Bhadra, S. Chattopadhyay, N.K. Singha, D. Khastgir, Improvement of conductivity of electrochemically synthesized polyaniline, *J. Appl. Polym. Sci.* 108 (2008) 57-64.
- [98] R.P. McCall, E.M. Scherr, A.G. MacDiarmid, A.J. Epstein, Anisotropic optical properties of an oriented-emeraldine-base polymer and an emeraldine–hydrochloride–salt polymer, *Phys. Rev. B* 50 (1994) 5094-5100.
- [99] S. Sinha, S. Bhadra, D. Khastgir, Effect of dopant type on the properties of polyaniline, *J. App. Polym. Sci.* 112 (2009) 3135–3140.
- [100] J. Laska, Conformations of polyaniline in polymer blends, *J. Mol. Struct.* 701 (2004) 13-18.
- [101] J.-C. Chiang, A.G. MacDiarmid, Polyaniline: Protonic acid doping of the emeraldine form to the metallic regime, *Synth. Met.* 13 (1986) 193-205.
- [102] W.S. Huang, A.G. MacDiarmid, Optical properties of polyaniline, *Polymer* 34 (1993) 1833-1845.
- [103] S. Stafström, J.L. Brédas, A.J. Epstein, H.S. Woo, D.B. Tanner, W.S. Huang, A.G. MacDiarmid, Polaron lattice in highly conducting polyaniline: Theoretical and optical studies, *Phys. Rev. Lett.* 59 (1987) 1464-1467.
- [104] W.W. Focke, G.E. Wnek, Conduction mechanisms in polyaniline (emeraldine salt), *J. Electroanal. Chem.* 256 (1988) 343-35.
- [105] A.P. Monkman, D. Bloor, G.C. Stevens, J.C.H. Stevens, P. Wilson, Electronic structure and charge transport mechanisms in polyaniline, *Synth. Met.* 29 (1989) 277–284.
- [106] R.S. Kohlman, A. Zibold, D.B. Tanner, GG Ihas, T. Ishiguro, Y.G. Min, A.G. MacDiarmid, A.J. Epstein, Limits for metallic conductivity in conducting polymers, *Phys. Rev. Lett.* 78 (1997) 3915–3918.
- [107] T.-H. Le, Y. Kim, H. Yoon, Electrical and electrochemical properties of conducting polymers, *Polymers* 9 (2017) 150.

- [108] G.G. Wallace, P.C. Innis, Inherently conducting polymer nanostructures, *J. Nanosci. Nanotech.* 2 (2002) 441-451.
- [109] J.-C. LaCroix, A.F. Diaz, Electrolyte effects on the switching reaction of polyaniline, *J. Electrochem. Soc.* 135 (1988) 1457-1463.
- [110] W.-S. Huang, B.D. Humphrey, A.G. MacDiarmid, Polyaniline, a novel conducting polymer. Morphology and chemistry of its oxidation and reduction in aqueous electrolytes, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 82 (1986) 2385-2400.
- [111] A.G MacDiarmid, A.J. Epstein, The concept of secondary doping as applied to polyaniline, *Synth. Met.* 65 (1994) 103–116.
- [112] HyperChem 7.52 release for Windows: serial number 12-750-1503700426, HyperCube, Inc., Gainesville, Florida, USA.
- [113] F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, Odenose University, Denmark, John Wiley & Sons (1999).
- [114] HyperChem Computational Chemistry, Part 2: Theory and Methods, Hypercube, Inc. (1996).
- [115] E.G. Lewars, *Computational Chemistry, Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics*, Second Ed. Springer (2011).
- [116] A. Trovarelli, P. Fornasiero, *Catalysis by Ceria and Related Materials*, 2nd Edition, Catalytic Science Series, Imperial College Press, London, UK 12 (2013) .
- [117] M.A. Farrukh, *Functionalized Nanomaterials*, Chapter 3: A. Younis, D. Chu, S. Li, Cerium Oxide Nanostructures and their Applications (2016).
- [118] C. Sun, H. Li, L. Chen, Nanostructured ceria-based materials: synthesis, properties, and applications, *Energy Environ. Sci.* 5 (2010) 8475-8505.
- [119] S. Legvold, Rare earth metals and alloys, In *Ferro-magnetic Materials*, edited by E.P. Wohlfarth, K.H.J. Buschow, North-Holland, Amsterdam 1 (1980) 183-295.
- [120] C. Binet, A. Bidri, J.-C. Lavalley, A spectroscopic characterization of the reduction of ceria from electronic transitions of intrinsic point defects, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 6392-6398.
- [121] N.V. Skorodumova, R. Ahuja, S.I. Simak, I.A. Abrikosov, B. Johansson, B.I. Lundqvist, Electronic, bonding, and optical properties of CeO₂ and Ce₂O₃ from first principles, *Phys. Rev. B* 64 (2001) 115108.
- [122] S. Aškračić, Z.D. Dohčević-Mitrović, V.D. Araujo, G. Ionita, M.M. de Lima Jr, A. Cantarero, F-centre luminescence in nanocrystalline CeO₂, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 46 (2013) 495306.
- [123] A. Pfau, K.D. Schierbaum, The electronic structure of stoichiometric and reduced CeO₂ surfaces: an XPS, UPS and HREELS study, *Surf. Sci.* 321 (1994) 71-80.
- [124] F. Marabelli, P. Wachter, Covalent insulator CeO₂: Optical reflectivity measurements, *Phys. Rev. B* 36 (1987) 1238.
- [125] R. Gillen, S.J. Clark, J. Robertson, Nature of the electronic band gap in lanthanide oxides, *Phys. Rev. B* 87 (2013) 125116-6.
- [126] C.W.M. Castleton, J. Kullgren, K. Hermansson, Tuning LDA+U for electron localization and structure at oxygen vacancies in ceria, *J. Chem. Phys.* 127 (2007) 244704-9.
- [127] J. Calvache-Munoz, F.A. Prado, L. Tirado, L.C. Daza-Gomez, G. Cuervo-Ochoa, H.L. Calambas, J.E. Rodriguez-Paez, Structural and optical properties of CeO₂ nanoparticles synthesized by modified polymer complex method, *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* 29 (2019) 813-826.
- [128] S. Aškračić, Z. Dohčević-Mitrović, A. Kremenović, N. Lazarević, V. Kahlenbergd, Z.V. Popović, Oxygen vacancy-induced microstructural changes of annealed CeO_{2-x} nanocrystals, *J. Raman Spectrosc.* 43 (2012) 76-81.
- [129] A. Dhall, W. Self, Cerium oxide nanoparticles: A brief review of their synthesis methods and biomedical applications, *Antioxidants* 7 (2018) 97.
- [130] M. Radović, B. Stojadinović, N. Tomić, A. Golubović, B. Matović, I. Veljković, Z. Dohčević-Mitrović, Investigation of surface defect states in CeO_{2-y} nanocrystals by Scanning-tunneling microscopy/spectroscopy and ellipsometry, *J. Appl. Phys.* 116 (2014) 23.

- [131] N.V. Skorodumova, S.I. Simak, B.I. Lundqvist, I.A. Abrikosov, B. Johansson, Quantum origin of the oxygen storage capability of ceria, *Phys. Rev. Lett.* 89 (2002) 166601.
- [132] S. Phokha, S. Pinitsoontorn, P. Chirawatkul, Y. Poo-arporn, S. Maensiri, Synthesis, characterization, and magnetic properties of monodisperse CeO₂ nanospheres prepared by PVP-assisted hydrothermal method, *Nanoscale Res. Lett.* 7 (2012) 425(1-13).
- [133] M.J.S. Dewar, E.G. Zoebisch, E.F. Healy, J.J.P. Stewart, Development and use of quantum mechanical molecular models. 76. AM1: a new general purpose quantum mechanical molecular model, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 3902-3909.
- [134] C. Cavazzoni, R. Colle, R. Farchioni, G. Grosso, Car-Parrinello molecular dynamics study of electronic and structural properties of neutral polyanilines, *Phys. Rev. B*, 66 (2002) 165110.
- [135] O. Kwon, M.L. McKee, Calculations of band gaps in polyaniline from theoretical studies of oligomers, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 1686-1694.
- [136] M. Ibrahim, E. Koglin, Spectroscopic study of polyaniline emeraldine base: Modelling approach, *Acta Chim. Slov.* 52 (2005) 159-163.
- [137] Z.T. de Oliveira Jr, M.C. dos Santos, Semi-empirical study of chain conformation and absorption spectra of polyanilines: size, solvent and disorder effects, *Chem. Phys.* 260 (2000) 95-103.
- [138] P. Barta, Th. Kugler, W.R. Salaneck, A.P. Monkman, J. Libert, R. Lazzaroni, J.L. Brédas, Electronic structure of emeraldine and pernigraniline base: A joint theoretical and experimental study, *Synth. Met.* 93 (1998) 83-87.
- [139] J. Libert, J.L. Brédas, Self-trapping of positive polarons upon evolution from leucoemeraldine to pernigraniline: A theoretical study, *Synth. Met.* 69 (1995) 121-122.
- [140] A.E. de A. Machado, D.V. Petrov, E.H.L. Falcão, A.A.S da Gama, W.M. de Azevêdo, Semiempirical calculations of aniline oligomers hyperpolarisabilities, *Chem. Phys. Lett.* 356 (2002) 451-456.
- [141] A.K. Mishra, DFT study of structural, vibrational and electronic properties of polyaniline, pernigraniline model compounds, *J. Comput. Sci.* 10 (2015) 195-208.
- [142] J. Tang, X. Jing, B. Wang, F. Wang, Infrared spectra of soluble polyaniline, *Synth. Met.* 24 (1988) 231-238.
- [143] R.V. Plank, N.J. DiNardo, J.M. Vohs, Chemical and electronic properties of vapour-deposited polyaniline films on metal substrates, *Synth. Met.* 89 (1997) 1-9.
- [144] L.T. Sein Jr., J.M. Pagillo, Synthesis, characterization and computational study of N,N'-bis(2',4'-dihydroxyphenyl)-1,4-quinonediimine, a hydroxyl-capped three-ring quinonediimine with sterically hindered substituent on outer rings, *J. Mol. Struct.* 985 (2011) 299-306.
- [145] M.-I. Boyer, S. Quillard, E. Rebourt, G. Louarn, J.P. Buisson, A. Monkman, S. Lefrant, Vibrational Analyses of Polyaniline: A Model Compound Approach, *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 7382-7392.
- [146] A.K. Mishra, P. Tandon, V.D. Gupta, Vibrational Dynamics of Polyaniline Pernigraniline Base Form: A Conducting Polymer, *Macromol. Symp.* 265 (2008) 111-123.
- [147] M. Trchova, J. Steiskal, Polyaniline: The infrared spectroscopy of conducting polymer nanotubes (IUPAC Technical Report), *Pure Appl. Chem.* 83 (2011) 1803-1817.
- [148] M. Cochet, G. Louarn, S. Quillard, M.I. Boyer, J.P. Buisson, S. Lefrant, Theoretical and experimental vibrational study of polyaniline in base forms: Non-planar analysis. Part I, *J. Raman Spectrosc.* 31 (2000) 1029-1039.
- [149] L.T. Sein Jr., Effect of substituting Oxygen for Terminal Nitrogen in Aniline Oligomers: a DFT Comparison of Hydroxyl and Amino Terminated Aniline Trimers, *J. Phys. Chem. A* 112 (2008) 2598-2603.
- [150] J.M. Ginder, A.J. Epstein, A.G. MacDiarmid, Ring-rotational defects in polyaniline, *Solid State Commun.* 72 (1989) 987-990.

- [151] J.M. Ginder, A.J. Epstein, Ring-Rotational Dimerization in Pernigraniline, *Phys. Rev. Lett.* 64 (1990) 1184.
- [152] R. MacKenzie, J.M. Ginder, A.J. Epstein, Ring-torsional solitons in polyaniline, *Phys. Rev. B* 44 (1991) 2362-2365.
- [153] E. Houzé, M. Nechtschein, ESR in conducting polymers: Oxygen-induced contribution to the linewidth, *Phys. Rev. B (Condensed Matter)* 53 (1996) 14309-14318.
- [154] P.K. Kahol, A.J. Dyakonov, B.J. McCormick, An electron-spin-resonance study of polymer interactions with moisture in polyaniline and its derivatives, *Synth. Met.* 89 (1997) 17-28
- [155] M. Nechtschein, F. Genoud, On the broadening of the ESR line in presence of air or oxygen in conducting polymers, *Solid State Commun.* 91 (1994) 471-473.
- [156] Y.K. Syrkin, M.E. Dyatkina, *Structure of Molecules and the Chemical Bond*, Interscience Publishers, New York, 1950.
- [157] E.S. Gould, *Mechanism and structure in organic chemistry*, Holt, Reinhart and Winston, New York, 1959.
- [158] C.H. Choi, M. Kertesz, Conformational studies of vibrational properties and electronic states of leucoemeraldine base and its oligomers, *Macromolecules*, 30 (1997) 620-630.
- [159] S. Quilalard, G. Louarn, S. Lefrant, A.G. MacDiarmid, Vibrational analyses of polyaniline: a comparative study of leucoemeraldine, emeraldine, and pernigraniline bases, *Phys. Rev. B* 50 (1994) 12496-12508.
- [160] M. Iida, T. Asaji, M. Inoue, H. Gualva, M.B. Inoue, D. Nakamura, Electron spin resonance study of intrinsic paramagnetism of soluble polyaniline perchlorates, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 64 (1991) 1509-1513.
- [161] Y. Wei, K.F. Hsueh, Thermal analysis of chemically synthesized polyaniline and effects of thermal aging on conductivity, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 27 (1989) 4351-4363.
- [162] Y. Wei, G.-W. Jang, K.F. Hsueh, E.M. Scherr, A.G. MacDiarmid, A.J. Epstein, Thermal transitions and mechanical properties of films of chemically prepared polyaniline, *Polymer* 33 (1992) 314-322.
- [163] V. Jousseume, M. Morsli, A. Bonnet, Thermal behavior of polyaniline films and polyaniline-polystyrene blends, *J. Appl. Polym. Sci.* 84 (2002) 1848-1855.
- [164] M. Hasik, C. Paluszkiwicz, E. Bielńska, Reactions of polyaniline with transition metal ions in nonaqueous solutions, *J. Mol. Struct.* 744-747 (2005) 677-683.
- [165] Z. Ping, In situ FTIR-attenuated total reflection spectroscopic investigations on the base-acid transitions of polyaniline, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 92 (1996) 3063-3067.
- [166] M. Trchová, Z. Morávková, I. Šeděnková, J. Stejskal, Spectroscopy of thin polyanilin films deposited during chemical oxidation of aniline, *Chem. Pap.* 66 (2012) 415-445.
- [167] M. Hasik, A. Drelinkiewicz, E. Wenda, C. Paluszkiwicz, S. Quillard, FTIR spectroscopic investigations of polyaniline derivatives-palladium systems, *J. Mol. Struct.* 596 (2001) 89-99.
- [168] M. Lohrasbi, N. Hedayat, S.S.C. Chuang, In-situ infrared study of the synthesis of polyaniline under acid and neutral pH, *Top. Catal.* 57 (2014) 1570-1575.
- [169] M. Trchová, I. Šeděnková, E.N. Konyushenko, J. Stejskal, P. Holler, G. Ćirić-Marjanović, Evolution of polyaniline nanotubes: The oxidation of aniline in water, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 9461-9468.
- [170] M.R. Devi, B. Lawrence, N. Prithivikumar, N. Jeyakumar, Synthesis and characterization of conducting polymer Polyaniline doped with Salicylic Acid, *Int. J. ChemTech Res.* 6 (2014) 5400-5403.
- [171] G. Ćirić-Marjanović, M. Trchová, J. Stejskal, The chemical oxidative polymerization of aniline in water: Raman spectroscopy, *J. Raman Spectrosc.* 39 (2008) 1375-1387.
- [172] G.M. do Nascimento, V.R.L. Constantino, R. Landers, M.L.A. Temperini, Aniline polymerization into montmorillonite clay: A spectroscopic investigation of the intercalated conducting polymer, *Macromolecules* 37 (2004) 9373-9385.

- [173] M. Tagowska, B. Pałys, K. Jackowska, Polyaniline nanotubules - Anion effect on conformation and oxidation state of polyaniline studied by Raman spectroscopy, *Synth. Met.* 142 (2004) 223-229.
- [174] B.Z. Wei, M. Wan, T. Lin, L. Dai, Polyaniline nanotubes doped with sulfonated carbon nanotubes made via a self-assembly, *Adv. Mater.* 15 (2003) 136-139.
- [175] A. Drury, S. Chaure, M. Kröll, V. Nicolosi, N. Chaure, W.J. Blau, Fabrication and characterization of silver/polyaniline composite nanowires in porous anodic alumina, *Chem. Mater.* 19 (2007) 4252-4258.
- [176] M. Trchová, Z. Morávková, M. Bláha, J. Stejskal, Raman spectroscopy of polyaniline and oligoaniline thin films, *Electrochim. Acta.* 122 (2014) 28-38.
- [177] I. Šeděnková, M. Trchová, J. Stejskal, J. Thermal degradation of polyaniline films prepared in solutions of strong and weak acids and in water – FTIR and Raman spectroscopic studies, *Polym. Degrad. Stab.* 93 (2008) 2147–2157.
- [178] P. Colomban, S. Folch, A. Gruger, Vibrational study of short-range order and structure of polyaniline bases and salts, *Macromol.* 32 (1999) 3080-3092.
- [179] J.E. Spanier, R.D. Robinson, F. Zhang, S.-W. Chan, I.P. Herman, Size-dependent properties of CeO₂-y nanoparticles as studied by Raman scattering, *Phys. Rev. B* 64 (2001) 245407(1-8).
- [180] Z.D. Dohčević-Mitrović, M.J. Šćepanović, M.U. Grujić-Brojčin, Z.V. Popović, S.B. Bošković, B.M. Matović, M.V. Zinkevich, F. Aldinger, The size and strain effects on the Raman spectra of Ce_{1-x}Nd_xO_{2-δ} (0 ≤ x ≤ 0.25) nanopowders, *Solid State Commun.* 137 (2006) 387-390.
- [181] W.A. Harrison, *Elementary Electronic Structure*, Singapore; River Edge, N.J.: World Sci. (1999).
- [182] A. G. MacDiarmid, A. J. Epstein, Conducting polymers: science and technology, in: P.N. Prasad (Eds.), *Frontiers of polymers and advanced materials*, Plenum Press, New York (1994) 251-256.
- [183] E. Song, J.-W. Choi, Conducting polyaniline nanowire and its applications in chemiresistive sensing, *Nanomaterials* 3 (2013) 498-523.
- [184] S. Popescu, M. Mîndroiu, D. Cabuzu, C. Pîrvu, The roll of NaPSS surfactant on the ceria nanoparticles embedding in polypyrrole films, 2016 (2016) 1-12.
- [185] Z. Yang, Q. Wang, S. Wei, D. Ma, Q. Sun, The effect of environment on the reaction of water on the ceria(111) surface: A DFT+U Study, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 14891.
- [186] Lj. Kundakovic, D. R. Mullins, S. H. Overbury, Adsorption and reaction of H₂O and CO on oxidized and reduced Rh/CeOx(111) surfaces, *Surf. Sci.* 457 (2000) 51-62.
- [187] E. Kumar, P. Selvarajan, D. Muthuraj, Preparation and characterization of polyaniline/cerium dioxide (CeO₂) nanocomposite via in situ polymerization, *J. Mater. Sci.* 47 (2012) 7148-7156.
- [188] Y. Sasikumar, A.M. Kumar, Z.M. Gasem, E.E. Ebenso, Hybrid nanocomposite from aniline and CeO₂ nanoparticles: Surface protective performance on mild steel in acidic environment, *Appl. Surf. Sci.* 330 (2015) 207-215.
- [189] F. Liu, H. Yongjun-He, J.-S. Huh, Study on the synthesis and characterization of PANi/nano-CeO₂ composites, *Solid State Phenom.* 124–126 (2007) 287-290.
- [190] Y. He, Synthesis of polyaniline/nano-CeO₂ composite microspheres via a solid-stabilized emulsion route, *Mater. Chem. Phys.* 92 (2005) 134-137.
- [191] C. Bian, Y. Yu, G. Xue, Synthesis of conducting polyaniline/TiO₂ composite nanofibres by one-step in situ polymerization method, *J. Appl. Polym. Sci.* 104 (2007) 21-26.
- [192] X. Li, G. Wang, X. Li, D. Lu, Surface properties of polyaniline/nano-TiO₂ composites, *Appl. Surf. Sci.* 229 (2004) 395-401.

PRILOZI

Prilog A. Objavljeni naučni radovi iz oblasti teze

Radovi u vrhunskim međunarodnim časopisima (M21)

1. **B. Kuzmanović**, S. Ostojić, I. Radisavljević, D.M. Minić, N. Ivanović, Calculations of oxygen and humidity influence on properties of pernigraniline base polyaniline oligomers, *Synthetic Metals* 251 (2019) 85-94.
<https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2019.03.014>
2. **B. Kuzmanović**, M. Vujković, N. Tomić, D. Bajuk-Bogdanović, V. Lazović, B. Šljukić, N. Ivanović, S. Mentus, The influence of oxygen vacancy concentration in nanodispersed non-stoichiometric $\text{CeO}_{2-\delta}$ oxides on the physico-chemical properties of conducting polyaniline/ CeO_2 composites, *Electrochimica Acta* 306 (2019) 506-515.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.03.135>

I dva saopštenja sa međunarodnog skupa štampana u izvodu (M34)

1. **B. Kuzmanović**, S. Ostojić, D.M. Tartalja, M. Medić, N. Ivanović, Calculations of changes of optical properties of pernigraniline base polyaniline upon exposure to oxygen and humidity, V International School and Conference on Photonics PHOTONICA 2015, Belgrade, Serbia (August 24-28, 2015). Book of Abstracts, pp. 204. ISBN 978-86-7306-131-3.
2. **B. Kuzmanović**, M. Vujković, D. Bajuk-Bogdanović, S. Mentus, N. Novaković, N. Ivanović, Investigation of interactions in the PANI- TiO_2 system, 3rd Int. Symposium on Materials for Energy Storage and Conversion mESC-IS 2018, 10-12. September, Belgrade, Serbia. Program and the Book of Abstracts, pp. 94. ISBN 978-86-7306-140-5.

Prilog B. Biografija i bibliografija kandidata i izjave propisane od strane Univerziteta u Beogradu

Biografija

Bojana R. Kuzmanović rođena je 09.03.1984. godine u Kosovskoj Mitrovici, Republika Srbija. Osnovno i srednjoškolsko obrazovanje završila je u Leposaviću. Osnovne studije na Fakultetu za fizičku hemiju, Univerziteta u Beogradu završila je 2011. godine odbranom diplomskog rada pod nazivom „Spektar laserski indukovane plazme pri različitim pritiscima i sastavu gasne smeše”. Iste godine završila je master akademske studije odbranom rada pod naslovom „Osobine plazme indukovane IR CO₂ laserom na Cu meti pri različitim pritiscima i sastavu gasne smeše”.

Od 2012. godine student je doktorskih studija na Fakultetu za fizičku hemiju, Univerziteta u Beogradu. Od 01.04.2012. godine zaposlena je u Institutu za nuklearne nauke „Vinča” na projektu „Optoelektronski nanodimenzionalni sistemi - put ka primeni” (III45003), koji finansira Ministarstvo za prosvetu, nauku i tehnološki razvoj Republike Srbije. Član je COST akcije: CA15102 Solutions for „Critical Raw Materials Under Extreme Conditions” od 2015. do 2019. Član je centra izvrsnosti „Convince” - Centar za vodoničnu energetiku i obnovljive izvore energije, Institut za nuklearne nauke „Vinča”, Univerziteta u Beogradu.

Bibliografija

Rad u vrhunskom međunarodnom časopisu (M21)

1. Radisavljević, N. Novaković, N. Romčević, M. Mitrić, B. Kuzmanović, S. Bojanić, N. Ivanović, Electronic aspects of formation and properties of local structures around Mn in $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y$, *Materials Chemistry and Physics* 167 (2015) 236-245.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2015.10.038>
2. D. Mamula-Tartalja, Lj. Vulićević, I. Radisavljević, M. Mitrić, V. Andrić, B. Kuzmanović, M. Medić, N. Ivanović, Effects of manufacturing conditions and heating on properties of electrochemically produced magnetite nano-powders, *Ceramics International* 40 (2014) 3517–3525.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.09.077>
3. V. Dodevski, M. Stojmenovic, M. Vujkovic, J. Krstic, S. Krstic, D. Bajuk-Bogdanovic, B. Kuzmanovic, B. Kaluđerovic, S. Mentus, Complex insight into the charge storage behavior of active carbons obtained by carbonization of the plane tree seed, *Electrochimica Acta* 222 (2016) 156–171.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.10.182>
4. I. Radisavljević, B. Kuzmanović, N. Novaković, H.-E. Mahnke, L.J. Vulicević, S. Kurko, N. Ivanović, Structural stability and local electronic properties of some EC synthesized magnetite nanopowders, *Journal of Alloys and Compounds* 697 (2017) 409-416.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.11.090>
5. B. Kuzmanović, S. Ostojić, I. Radisavljević, D.M. Minić, N. Ivanović, Calculations of oxygen and humidity influence on properties of pernigraniline base polyaniline oligomers, *Synthetic Metals* 251 (2019) 85-94.
<https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2019.03.014>
6. B. Kuzmanović, M. Vujković, N. Tomić, D. Bajuk-Bogdanović, V. Lazović, B. Šljukić, N. Ivanović, S. Mentus, The influence of oxygen vacancy concentration in nanodispersed non-stoichiometric $\text{CeO}_{2-\delta}$ oxides on the physico-chemical properties of conducting polyaniline/ CeO_2 composites, *Electrochimica Acta* 306 (2019) 506-515.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.03.135>
7. M.J. Vujković, M. Etinski, B. Vasić, B. Kuzmanović, D. Bajuk-Bogdanović, R. Dominko, S. Mentus, Polyaniline as a charge storage material in an aqueous aluminum-based electrolyte: Can aluminum ions play the role of protons?, *Journal of Power Sources* 482 (2020) 228937.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228937>

Rad u istaknutom međunarodnom časopisu (M22)

1. B.P. Mamula, B. Kuzmanović, M.M. Ilić, N. Ivanović, N. Novaković, Bonding mechanism of some simple ionic systems: Bader topological analysis of some alkali halides and hydrides revisited, *Physica B: Condensed Matter* 545 (2018) 146-151.
<https://doi.org/10.1016/j.physb.2018.06.008>

Rad u međunarodnom časopisu (M23)

1. D.M. Tartalja, B. Kuzmanović, S. Bojanić, I. Radisavljević, N. Ivanović, Calculations of optical properties of some molecules suitable for coating of nanoparticles for biological application, *Optical and Quantum Electronics* 48 (2016) 241-8.
<https://doi.org/10.1007/s11082-016-0513-2>

Rad u vodećem časopisu nacionalnog značaja (M51)

1. M. Medić, I. Radisavljević, N. Novković, B. Kuzmanović, B.P. Mamula, N. Romčević, N. Ivanović, Lokalna i elektronska struktura oko mangana u višekomponentnim poluprovodnicima, TEHNIKA-Novi materijali 22 (2013) 595-598.
2. M. Medić, N. Bundaleski, O. Teodoro, B. Kuzmanović, B.P. Mamula, B. Matović, I. Radisavljević, XPS analiza nanopraha ZnO dopiranog gvožđem, TEHNIKA-Novi materijali 24 (2015) 1.

Saopštenje sa međunarodnog skupa štampano u celini (M33)

1. M. Momčilović, D. Ranković, B. Kuzmanović, M. Kuzmanović, M. Trtica, Optical emission measurement of plasma generated by infrared laser beam with Cu target, 10th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry, Belgrade, Serbia (September 21-24, 2010). Program and the Book of Abstracts, pp. 84-86. ISBN 978-86-82475-17-0.
2. Milanović, S. Milošević, Lj. Matović, R. Vujasin, N. Novaković, B.P. Mamula, A. Đukić, B. Kuzmanović, S. Kurko, R. Checchetto, J.G. Novaković, Nanostructured reactive hydrides for hydrogen storage, Italian - Serbian cooperation on science, technology and humanities, November 16, 2015, Belgrade, Serbia. Program and the Book of Abstracts, pp. 81-83. ISBN 978-86-7522-048-0.

Saopštenje sa međunarodnog skupa štampano u izvodu (M34)

1. M. Medić, I. Radisavljević, N. Novaković, B. Kuzmanović, B.P. Mamula, N. Ivanović, Local and electronic structure around manganese in multicomponent semiconductors, Joint event of 11th Young Researchers' Conference: Materials Science and Engineering and the 1st European Early Stage Researcher's Conference on Hydrogen Storage, Belgrade, Serbia (December 3-5, 2012). Program and the Book of Abstracts, pp. 99.
2. B.P. Mamula, M. Medić, B. Kuzmanović, I. Radisavljević, N. Ivanović, N. Novaković, Electronic structure and charge topology study of alkali hydrides, Joint event of 11th Young Researchers' Conference: Materials Science and Engineering and the 1st European Early Stage Researcher's Conference on Hydrogen Storage, Belgrade, Serbia (December 3-5, 2012). Program and the Book of Abstracts, pp. 152.
3. D. Mamula-Tartalja, B. Kuzmanović, S. Bojanić, I. Radisavljević, N. Ivanović, Calculations of optical properties of some molecules suitable for coating of nanoparticles for biological applications, V International School and Conference on Photonics PHOTONICA 2015, Belgrade, Serbia (August 24-28, 2015). Program and the Book of Abstracts, pp. 151. ISBN 978-86-7306-131-3.
4. B. Kuzmanović, S. Ostojić, D.M. Tartalja, M. Medić, N. Ivanović, Calculations of changes of optical properties of pernigraniline base polyaniline upon exposure to oxygen and humidity, V International School and Conference on Photonics PHOTONICA 2015, Belgrade, Serbia (August 24-28, 2015). Book of Abstracts, pp. 204. ISBN 978-86-7306-131-3.
5. B.P. Mamula, J.G. Novaković, B. Kuzmanović, N. Ivanović, N. Novaković, NATURE OF BONDING IN MgH₂:TM DOPED SYSTEMS, 9th Int. Symposium Hydrogen&Energy Emmetten, Switzerland (January 20-30, 2015). Program and the Book of Abstracts, pp. 68.

6. B.P. Mamula, B. Kuzmanović, M.M. Ilić, N. Ivanović, N. Novaković, Bonding in alkali halides and hydrides: a charge topology study, Solid-State Science & Research Meeting, 28-30 June 2017, Zagreb, Croatia. Program and the Book of Abstracts, pp. 100. ISBN 978-953-7941-15-4.
7. B. Kuzmanović, M. Vujković, D. Bajuk-Bogdanović, S. Mentus, N. Novaković, N. Ivanović, Investigation of interactions in the PANI-TiO₂ system, 3rd Int. Symposium on Materials for Energy Storage and Conversion mESC-IS 2018, 10-12. September, Belgrade, Serbia. Program and the Book of Abstracts, pp. 94. ISBN 978-86-7306-140-5.
8. B.P. Mamula, J.G. Novaković, I. Milanović, B. Kuzmanović, N. Biliškov, N. Novaković, Interaction of amidoborane molecular chains with alkali metals: a theoretical study 3rd Int. Symposium on Materials for Energy Storage and Conversion mESC-IS 2018, 10-12. September, Belgrade, Serbia, Program and the Book of Abstracts, pp. 100. ISBN 978-86-7306-140-5.

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Потписани-а Бојана Кузмановић

број индекса 323/11

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Структурна и електрохемијска својства полианилина и његових композита

синтетисаних у присуству нестехиометријског церијум(IV)-оксида $\text{CeO}_{2-\delta}$ –

експериментални и теоријски приступ

- резултат сопственог истраживачког рада,
- да предложена дисертација у целини ни у деловима није била предложена за добијање било које дипломе према студијским програмима других високошколских установа,
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио интелектуалну својину других лица.

Потпис докторанда

У Београду, _____

Прилог 2.

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора Бојана Кузмановић

Број индекса 2011/0323

Студијски програм Физичка хемија

Наслов рада Структурна и електрохемијска својства полианилина и његових композита синтетисаних у присуству нестехиометријског церијум(IV)-оксида $\text{CeO}_{2-\delta}$ – експериментални и теоријски приступ

Ментори др Биљана Шљукић Паунковић, ванредни професор

др Ненад Ивановић, научни саветник

Потписана Бојана Кузмановић

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла за објављивање на порталу **Дигиталног репозиторијума Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског звања доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

Потпис докторанда

У Београду, _____

Прилог 3.

Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић” да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

Структурна и електрохемијска својства полианилина и његових композита синтетисаних у присуству нестехиометријског церијум(IV)-оксида $\text{CeO}_{2-\delta}$ - експериментални и теоријски приступ

која је моје ауторско дело.

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

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучила.

1. Ауторство

2. Ауторство - некомерцијално

3. Ауторство – некомерцијално – без прераде

4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима

5. Ауторство – без прераде

6. Ауторство – делити под истим условима

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци, кратак опис лиценци дат је на полеђини листа).

Потпис докторанда

У Београду, _____

1. Ауторство - Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.

2. Ауторство – некомерцијално. Дозвољава умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.
3. Ауторство - некомерцијално – без прераде. Дозвољава умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.
4. Ауторство - некомерцијално – делити под истим условима. Дозвољава умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.
5. Ауторство – без прераде. Дозвољава умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.
6. Ауторство - делити под истим условима. Дозвољава умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.