



**POLITECHNIKA
GDAŃSKA**



Załącznik 3A

AUTOREFERAT

MACIEJ BOBROWSKI

POLITECHNIKA GDAŃSKA
WYDZIAŁ FIZYKI TECHNICZNEJ I MATEMATYKI STOSOWANEJ

GDAŃSK 2018

1 *Imię i Nazwisko*

Maciej Bobrowski

2 *Posiadane dyplomy, stopnie naukowe/artystyczne - z podaniem nazwy, miejsca i roku ich uzyskania oraz tytułu rozprawy doktorskiej*

- 23.06.1998 r. – tytuł zawodowy magistra; praca magisterska zatytułowana „Obliczenia metodą MCSCF drogi reakcji 1,4–cykloaddycji tlenu singletowego ($^1\Delta_g O_2$) do cis-1,3-butadienu. Praca wykonana na Uniwersytecie Gdańskim na Wydziale Chemii w Zakładzie Modelowania Molekularnego pod kierunkiem dr hab. Adama Liwo oraz dr Stanisława Ołdzieja. Recenzentem pracy magisterskiej był prof. Wiesław Wiczek z Uniwersytetu Gdańskiego.
- 04.06.2013 r. – stopień naukowy doktora nauk chemicznych; praca doktorska zatytułowana „Obliczenia metodami chemii kwantowej wybranych mechanizmów reakcji tlenu cząsteczkowego ze związkami 1,3-nienasyconymi i aromatycznymi”. Praca doktorska wykonana pod kierunkiem prof. Adama Liwo. Recenzentami pracy doktorskiej byli: prof. Lucjan Piela z Uniwersytetu Warszawskiego oraz prof. Wiesław Wiczek z Uniwersytetu Gdańskiego.

3 *Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych/artystycznych.*

- Politechnika Gdańska :
 - Wydział Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej, Katedra Fizyki Ciała Stałego: od 01.10.2003 r. do 30.09.2004 r. – stanowisko asystenta naukowo–dydaktycznego,
 - Wydział Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej, Katedra Fizyki Ciała Stałego: od 01.10.2004 r. do chwili obecnej – stanowisko adiunkta,
 - Centrum Informatyczne Trójmieskiej Akademickiej Sieci Komputerowej (CI TASK): od 10.01.2000 r. do chwili obecnej – stanowisko starszego asystenta informatycznego i konsultanta ds. oprogramowania KDM (Komputerów Dużej Mocy) z zakresu obliczeń kwantowych i obliczeń metodami dynamiki klasycznej,
- Uniwersytet Gdański: od 10.08.2002 r. do 31.11.2002 r. – stanowisko programisty i administratora baz danych,
- Serwis ogłoszeniowy gratka.pl: od 10.08.2002 r. do 31.11.2002 r. – stanowisko programisty baz danych (programowanie w języku Perl).

4 *Wskazanie osiągnięcia wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. 2016 r. poz. 882 ze zm. w Dz. U. z 2016 r. poz. 1311.):*

A *Tytuł osiągnięcia naukowego:*

Od parylenów osadzanych na cieczach do funkcjonalnych materiałów kopolimerowych i konwerterów termo-elektrycznych opartych o ciecze jonowe. Badania teoretyczne.

B (Autor/autorzy, tytuł/tytuły publikacji, rok wydania, nazwa wydawnictwa, recenzenci wydawniczy).

Podano współczynnik wpływu (Impact Factor (IF)) średni dla roku publikacji w danym czasopiśmie oraz ogólną liczbę cytowań. W tym drugim przypadku oddzielnie podano liczbę cytowań publikacji wyliczaną według baz: „Web of Science” (WS), „Google Scholar” (GS), Scopus (Sc), jak również „ResearchGate” (RG). Lista poniżej została posortowana według daty publikacji w odwrotnym porządku, tzn. najmłodsze publikacje znajdują się na początku listy. Wskazano autora korespondencyjnego (✉).

- H1** Cezary Czaplewski, Krzysztof Smalara, Artur Giełdoń, **Maciej Bobrowski**✉, Polymerization of chloro-p-xylylenes, quantum-chemical study, *Journal of Molecular Modeling*, 23, 2, 40–60, 2017, doi: 10.1007/s00894-016-3179-6,
 · IF = 1.425 (2016),
 · liczby cytowań: WS - 0, GS - 0, Sc - 0, RG - 0,
- H2** Artur Giełdoń, **Maciej Bobrowski**, Aleksandra Bielicka-Giełdoń, Cezary Czaplewski✉, Theoretical calculation of the physico-chemical properties of 1-butyl-4-methylpyridinium based ionic liquids, *Journal of Molecular Liquids*, 467–474, 2017, doi:10.1016/j.molliq.2016.11.087,
 · IF = 3.648 (2016)
 · liczby cytowań: WS - 4, GS - 4, Sc - 2, RG - 4,
- H3** Maciej Barycki, Anita Sosnowska, Agnieszka Gajewicz, **Maciej Bobrowski**, Dorota Wileńska, Piotr Skurski, Artur Giełdoń, Cezary Czaplewski, Stefanie Uhl, Edith Laux, Tony Journot, Laure Jeandupeux, Herbert Keppner, Tomasz Puzyn✉, Temperature-dependent structure-property modeling of viscosity for ionic liquids, *Fluid Phase Equilibria*, **427**, 9–17, 2016, DOI: 10.1016/j.fluid.2016.06.043,
 · IF = 2.473,
 · liczby cytowań: WS - 7, GS - 7, Sc - 7, RG - 5,
- H4** Anita Sosnowska, Maciej Barycki, Agnieszka Gajewicz, **Maciej Bobrowski**, Sylwia Freza, Piotr Skurski, Stefanie Uhl, Edith Laux, Tony Journot, Laure Jeandupeux, Herbert Keppner, Tomasz Puzyn✉, Towards the Application of Structure-Property Relationship Modeling in Materials Science: Predicting the Seebeck Coefficient for Ionic Liquid/Redox Couple Systems, *ChemPhysChem*, **17**, 11, 1591–1600, 2016, DOI: 10.1002/cphc.201600080,
 · IF = 3.075,
 · liczby cytowań: WS - 3, GS - 5, Sc - 5, RG - 6,
- H5** Dorota Wileńska, Iwona Anusiewicz, Sylwia Freza, **Maciej Bobrowski**, Edith Laux, Stefanie Uhl, Herbert Keppner, Piotr Skurski✉, Predicting the viscosity and electrical conductivity of ionic liquids on the basis of theoretically calculated ionic volumes, *Molecular Physics*, **113**, 6, 630–639, 2015, DOI: 10.1080/00268976.2014.964344,
 · IF = 1.837,
 · liczby cytowań: WS - 5, GS - 6, Sc - 5, RG - 5,
- H6** **Maciej Bobrowski**✉, Sylwia Freza, Piotr Skurski, Functional Thin Films Resulting from Parylene-Vinyl Copolymerization, *Macromolecules*, **45**, 21, 8532–8546, 2012, DOI: 10.1021/ma301902d,
 · IF = 5.521,
 · liczby cytowań: WS - 3, GS - 3, Sc - 3, RG - 3,
- H7** **Maciej Bobrowski**✉, Metal salts reduction during parylenes polymerization, *Computational and Theoretical Chemistry*, **991**, 56–65, 2012, DOI: 10.1016/j.comptc.2012.03.021,
 · IF = 1.139,
 · liczby cytowań: WS - 1, GS - 1, Sc - 1, RG - 1,

- H8** Cezary Czaplewski[✉], Artur Giełdoń, Krzysztof Smalara, **Maciej Bobrowski**, Molecular Dynamics Simulation of Polymerization of p-Xylylene, materiał pokonferencyjny: *7th International Conference on Computational Methods in Science and Engineering* (ICCMSE 2009), Grecja, 29 września-04 października 2009, **1504**, 1142–1145, 2012, DOI: 10.1063/1.4772128,
- IF = 0.00,
 - liczby cytowań: WS - 1, GS - 1, Sc - 1, RG - 1,
- H9** Sylwia Smuczyńska, Piotr Skurski, **Maciej Bobrowski**[✉], Reactions of Parylenes with Double Bonds: An ab initio Study, materiał pokonferencyjny: *7th International Conference on Computational Methods in Science and Engineering* (ICCMSE 2009), Grecja, 29 września-04 października 2009, DOI: 10.1063/1.4772156, **1504**, 1249–1252, 2012,
- IF = 0.00,
 - liczby cytowań: WS - 0, GS - 0, Sc - 0, RG - 0,
- H10** Artur Giełdoń[✉], Cezary Czaplewski, Krzysztof Smalara, **Maciej Bobrowski**, Molecular dynamics simulations of the growth of poly(chloro-para-xylylene) films, *Journal of Molecular Modeling*, **17**, 11, 2725–2733, 2011, DOI: 10.1007/s00894-011-1050-3,
- IF = 1.797,
 - liczby cytowań: WS - 1, GS - 1, Sc - 1, RG - 1,
- H11** Maria Naddaka, Florian Asen, Sylwia Freza, **Maciej Bobrowski**, Piotr Skurski, Edith Laux, Jerome Charmet, Herbert Keppner, Monika Bauer, Jean-Paul Lellouche[✉], Functionalization of Parylene During Its Chemical Vapor Deposition *Journal of Polymer Science Part A-Polymer Chemistry*, **49**, 13, 2952–2958, 2011, DOI: 10.1002/pola.24731,
- IF = 3.919,
 - liczby cytowań: WS - 7, GS - 9, Sc - 7, RG - 7,
- H12** **Maciej Bobrowski**[✉], Piotr Skurski, Sylwia Freza, The electronic structure of p-xylylene and its reactivity with vinyl molecules *Chemical Physics*, **382**, 1-3, 20–26, 2011, DOI: 10.1016/j.chemphys.2011.02.003,
- IF = 1.896,
 - liczby cytowań: WS - 7, GS - 9, Sc - 7, RG - 8,
- H13** Krzysztof Smalara, Artur Giełdoń, **Maciej Bobrowski**, Cezary Czaplewski[✉], Theoretical Study of Polymerization Mechanism of p-Xylylene Based Polymers, *Journal of Physical Chemistry A*, **114**, 12, 4296–4303, 2010, DOI: 10.1021/jp907031x,
- IF = 2.732,
 - liczby cytowań: WS - 15, GS - 19, Sc - 16, RG - 15,
- H14** Sylwia Freza, Piotr Skurski, **Maciej Bobrowski**[✉], Influence of substituents in vinyl groups on reactivity of parylene during polymerization process, *Chemical Physics*, **368**, 3, 126–132, 2010, DOI: 10.1016/j.chemphys.2010.01.015,
- IF = 2.017,
 - liczby cytowań: WS - 5, GS - 6, Sc - 5, RG - 5,

Sumaryczna liczba publikacji związanych z tematem habilitacyjnym – 14.

Sumaryczny współczynnik wpływu (IF) publikacji H1–H14 wchodzących w skład osiągnięcia naukowego, obliczony na podstawie danych z roku opublikowania pracy – 31.479.

Liczby cytowań poszczególnych publikacji H1–H14 zostały podane osobno dla każdej publikacji wyżej.

Oświadczenia habilitanta dotyczące zakresu wykonanych prac, procentowego udziału w przypadku każdej z cytowanych prac, jak również omówienie pozostałego dorobku badawczego, organizacyjnego i dydaktycznego habilitanta znajdują się w załączniku nr 4.

Oświadczenia współautorów artykułów dotyczących ich indywidualnego wkładu w powstanie poszczególnych prac naukowych H1–H14 znajdują się w załączniku nr 5. Zgodnie z zaleceniami, w przypadku, gdy liczba współautorów publikacji była większa niż 5, wówczas nie pobierano oświadczeń od wszystkich jej współautorów, w takich przypadkach oświadczenia pochodzą głównie od kierowników zespołów badawczych, które wykonywały odpowiednie fragmenty prac badawczych (np. kierowników zespołów zajmujących się pomiarami spektroskopowymi, syntezami związków chemicznych albo laboratoryjnym osadzaniem polimeru na podłożach). W przypadku dwóch współautorów z zagranicy ich oświadczenia napisane są tylko w języku angielskim.

C *Omówienie celu naukowego/artystycznego w. w. pracy/prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania*

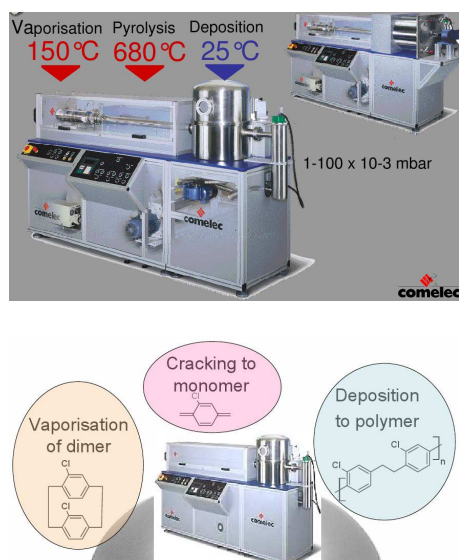
Tytuł osiągnięcia naukowego:

Od parylenów osadzanych na cieczech do funkcjonalnych materiałów kopolimerowych i konwerterów termo-elektrycznych opartych o ciecze jonowe. Badania teoretyczne.

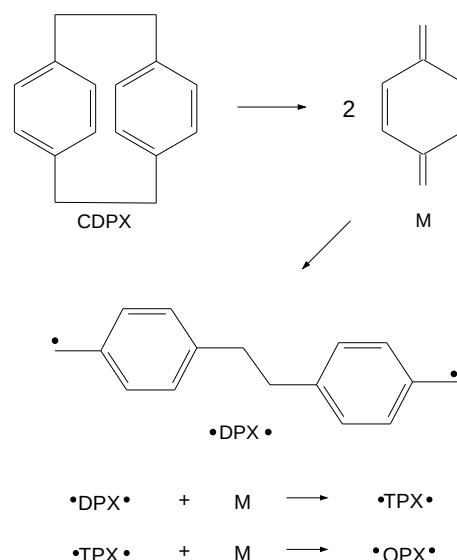
1 Wstęp. Informacja o wykorzystaniu wyników badań.

Polimery oparte o para-ksylilen, zwane potocznie parylenami, należą do polimerów, które mogą być ultraprecyzyjnie osadzane w postaci filmów o grubości od kilkuset nanometrów do kilku mikronów, w temperaturze pokojowej przy pomocy techniki CVD (ang. Chemical Vapor Deposition). W metodzie tej następuje najpierw sublimacja cyklicznego dimeru p-ksylilenu w temp. około 130 °C, a dalej kraking do monomerów w temperaturze powyżej 650 °C, po czym monomery na skutek różnicy ciśnień przemieszczają się do reaktora z temp. pokojową, w którym znajdują się materiały, na powierzchni których następuje już polimeryzacja i tworzenie szczelnej warstwy polimeru. Cały proces polimeryzacji na różnych nośnikach zajmuje kilka godzin, w zależności od wymaganej grubości warstwy. Technika CVD nie jest, jednakowoż, ograniczona do osadzania wyłącznie parylenu, w postaci cienkich warstw. Niedawno wykonano na przykład podobne eksperymenty w przypadku metali[1].

Odkrycie parylenu czyli poli(p-ksylilenu) po raz pierwszy zostało udokumentowane w roku 1947, gdy Szwarc zanalizował produkty próżniowego rozpadu termicznego (pirolizy) p-ksylenu[2]. Pierwsze zaś wykorzystanie techniki CVD do uzyskania parylenu zostało opisane przez Gorhama w 1966 r.[3, 4, 5]. Według jego relacji 100% cząsteczek cyklo-di-p-ksylilenu ulega pirolitycznemu rozpadowi do monomerów tj. do cząsteczek p-ksylilenu, które następnie biorą udział w polimeryzacji tworząc łańcuchy. Opisana przez niego technika (metoda Gorhama) została nazwana LPCVD (ang. Low Pressure CVD), zaś jeszcze w roku 1958 Errede i Szwarc[6] opublikowali jakościowy opis polimeryzacji. Według ich relacji na początku zachodzi osadzanie monomerów na powierzchni podłoża a następnie inicjacja polimeryzacji poprzez reakcję dwóch monomerów znajdujących się w dostatecznie bliskim sąsiedztwie i posiadających odpowiedni zasób energii kinetycznej. Powstały dimer posiada charakter dwurodnikowy, zaś następna reakcja przyłączenia monomeru prowadzi do dwurodnikowego trimeru, po czym reakcja biegnie w podobny sposób aż do uzyskania łańcuchów o długości od około 2000 do około 4000 merów. W czasie polimeryzacji powstaje zawsze dwurodnikowy łańcuch, w którym rodnikowe orbitale zlokalizowane są na końcach łańcuchów.



Rysunek 1: Wytworzenie warstw parylenu w technologii CVD rozpoczyna się od sublimacji cyklicznego dimeru, poprzez jego rozpad termiczny do monomerów aż do polimeryzacji w temp. pokojowej z równoczesnym osadzaniem na nośniku.



Rysunek 2: Schemat rozpadu cyklo-di-p-ksylilenu do dwóch cząsteczek monomerów a następnie inicjacji polimeryzacji i jej kontynuowania poprzez przyłączanie monomerów do dwurodnikowych łańcuchów.

Sam proces CVD biegnie poprzez osadzanie monomerów ze stanu gazowego i nie wymaga żadnych rozpuszczalników ani katalizatorów a tym samym pozwala na produkcję niezanieczyszczonych cienkich warstw polimeru na bardzo szerokiej gamie materiałów włączając w to nawet ciecze, z zachowaniem kształtów kropli, co niedawno zostało opatentowane przez Keppnera i współpracowników[7, 8]. Ponadto, proces samej polimeryzacji zachodzi w temp. pokojowej co jeszcze bardziej poszerzyło możliwości zastosowania CVD parylenu w elektronice, optyce i medycynie[9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16]. Obecnie paryleny są bardzo powszechnie używane przy pokrywaniu obwodów drukowanych, zintegrowanych obwodów hybrydowych, w produkcji półprzewodników, kondensatorów i miniaturowych komponentów elektrycznych, wyświetlaczy ciekłokrystalicznych, diod LED, czujników elektronicznych i aktywatorów, w ogniwach fotowoltaicznych, w ochronie powierzchniowej przed korozją i jako tzw. suche smary. Wszystkie te zastosowania oparte są o użycie czystych, nie zmienionych chemicznie parylenów, najczęściej popularnych komercyjnie - parylenów N, C i D (rys. 3).

Ostatnimi czasy ze względu na znakomite właściwości parylenu wytwarzanego w technice CVD, tj. możliwość wytwarzania warstw ultracienkich i kontrolowania ich grubości, odporność chemiczna warstw, dość wysoka jak na tworzywa sztuczne, odporność warstw na wysoką temperaturę (do 450 °C), nieprzewodzenie prądu przez warstwy, odporność warstw na promieniowanie UV, optyczna przezroczystość warstw a nawet możliwość osadzania na powierzchniach cieczy, nastąpił duży wzrost zainteresowania chemią modyfikacją tego polimeru[9, 10, 17]. Możliwość bowiem oczekiwać kowalencyjnego połączenia warstwy parylenu z podłożem jednocześnie zachowując jego właściwości i nie modyfikując procesu technologicznego (przynajmniej - nie znacząco). To z kolei spowodowałoby zapewne znaczący wzrost zastosowań w projektowaniu nowych materiałów, w szczególności w nanotechnologii. Chemiczne związanie warstwy parylenu z cieczą jest pod tym względem również pożądane gdyż prowadzi do funkcjonalizacji warstwy w miejscu zetknięcia z kroplą dlatego że w tych przypadkach zarówno same cząsteczki jednorodnej cieczy mogą pełnić funkcję cząsteczek reaktywnych jak też mogą taką funkcję pełnić cząsteczki substancji rozpuszczonej w cieczy lub w niej zawieszone, zaś sama ciecz może później podlegać typowym procesom mycia. Ponadto, cały układ tj. kropla cieczy zamknięta szczelnie i trwale przez ultracienką warstwę przezroczystego i elastycznego polimeru, tworzą szczególnie interesujący obiekt zainteresowania w zastosowaniach inżynierskich. Właściwie takie podejście, w którym można w zupełnie

kontrolowany sposób i z wystarczającą precyzją osadzić polimer na funkcjonalnej cieczy i uzyskać nano-mikrotechnologicznie komponent docelowego urządzenia, jest w istocie przyczynkiem do powstania zupełnie nowej generacji urządzeń, w których ciecze pełnią funkcje podobne do tych, które pełniły wcześniej szkła lub materiały krystaliczne.

W nurcie swojej pracy habilitacyjnej skupiłem się na trzech głównych zagadnieniach, połączonych ze sobą technologią SOLID tj. technologią osadzania ciała stałego na cieczy (ang. SOLid on LIquid Deposition) przy pomocy której można osadzać parylen na cieczach: (1) na polimeryzacji i funkcjonalizacji parylenów, (2) na algorytmie kombinowanym, kwantowo-klasycznym, służącym badaniu wzrostu warstwy parylenu i kopolimerów opartych o parylen na podłożu, oraz (3) na konwerterach termo-elektrycznych opartych o ciecze jonowe. Właściwie w każdym przypadku dany wątek rozgałęził się znacznie w różnych kierunkach i nie da się powiedzieć, że dany temat został wyczerpany i zamknięty np. po wydaniu danej publikacji tudzież po zrealizowaniu zadań objętych projektem. Wręcz przeciwnie, nie tylko powstały i powstają nadal nowe osiągnięcia i pomysły zastosowania wyników badań, ale w ogóle poznanie samej technologii SOLID oraz możliwości jej stosowania doprowadziło do wzrostu zainteresowania nad zastosowaniem materiałów ciekłych w elektronice, optyce i w innych dziedzinach przy czym pomysły te skonkretyzowały się na tyle skutecznie że po pewnym czasie rozpoczęły się realizacje projektów badawczych w konsorcjach naukowych z udziałem przedsiębiorstw technologicznych. Warsztat pracy również został unowocześniony a wykorzystywane do tej pory metody badawcze uległy rozwinięciu. Również część innych pomysłów zastosowania technologii SOLID czeka na realizację w większych zespołach. Trzeba w tym miejscu dodać, że ponieważ omawiane zagadnienia wiążą się z udziałem habilitanta w konsorcjach badawczych, w których blisko 100% pozostałych partnerów zajmuje się badaniami eksperymentalnymi, a duża część tych partnerów zainteresowana jest bezpośrednim, praktycznym wykorzystaniem wyników i rozwiązań znalezionych w wyniku współpracy z habilitantem, to w takich sytuacjach dane zagadnienie nie tylko się konkretyzowało w kierunku wręcz danego finalnego prototypu urządzenia, ale powstawały też automatycznie nowe pomysły na zupełnie nowe zastosowania. Konkretnych przykładów można tutaj podać kilka. Chociażby - na skutek uzyskanych wyników badań nad chemiczną funkcjonalizacją i w ogóle polimeryzacją parylenu w projekcie MULTIPOL, co wiązało się z pracą nad uzyskaniem nowych materiałów i opracowaniem zasadniczych metod ich otrzymywania, został zrealizowany projekt PARYLENS, w którym dążono do uzyskania komponentów urządzeń do wykorzystania w optyce. Na tej samej zasadzie został też zrealizowany projekt NCN dotyczący badań nad algorytmem kombinowanym służącym do modelowania wzrostu warstwy parylenu i kopolimerów osadzanych na zadanym podłożu. Stosunkowo niedawno dowiedziano też, że ciecze jonowe wraz z rozpuszczonymi w nich tzw. parami redox, mogą pełnić rolę (docelowo) podobną do tej, którą pełnią półprzewodniki stosowane w układach Peltiera, które dzięki różnicy temperatur po dwóch stronach urządzenia dostarczają energii elektrycznej. Technologia osadzania polimeru na cieczach w tym przypadku umożliwiła uzyskanie ultradokładnie pakowanych celek galwanicznych o niedużych rozmiarach, połączonych przewodnikami, co w efekcie doprowadziło do uzyskania układów analogicznych do układów Peltiera, gdzie funkcjonalnie mamy praktycznie takie samo urządzenie co najmniej równie wydajne, jednak elastyczne, częściowo przezroczyste, tańsze, nietoksyczne. Dodatkowo - oparte o zupełnie inne wykorzystane materiały i to takie, w których kluczową rolę odgrywają ciecze (tutaj - ciecze jonowe). W tym wypadku zagadnienie rozrosło się do tego stopnia że ciężko jest w tym przypadku w ogóle mówić o zastosowaniu jedynie technologii SOLID w przypadku konwerterów termo-elektrycznych opartych o ciecze jonowe gdyż obecnie dużo ważniejsze staje się zastosowanie danych rodzajów cieczy jonowych a nawet takich układów, które składają się z cieczy jonowych i dodatkowo zawieszonych w nich nanocząstek naturalnie magnetycznych (ferromagnetycznych) (projekt o akronimie MAGENTA realizowany w programie Horyzont 2020). Dzięki wspólnym celom zdefiniowanym w ramach realizowanych projektów badawczych, powstaje duża gama badań następnych nad kolejnymi rozwiązaniami w przypadku różnych urządzeń, można tu chociażby wymienić półprzepuszczalne membrany czy też osadzanie grafenu na cieczach połączone

z jego chemiczną funkcjonalizacją. Takie badania są złożone. Habilitant wykonywał badania teoretyczne we współpracy z partnerami zajmującymi się badaniami eksperymentalnymi. Czasami takie badania były w ogóle komplementarne i nie dało się wykonywać badań teoretycznych bez wykonywania równoległe badań eksperymentalnych i vice versa.

2 Cel naukowy

Cel naukowy został dość szybko precyzyjnie określony w wyniku pierwszych badań realizowanych w ramach projektu o akronimie MULTIPOL (patrz zał. 4a pkt. II.H) i wiązał się praktycznie z możliwościami technologii SOLID. Kolejne projekty badawcze powstawały właśnie dzięki pierwszym osiągnięciom poznawczym uzyskanym w projekcie MULTIPOL. Podstawowymi celami naukowymi w mojej pracy habilitacyjnej były:

- uzyskanie szczegółowych informacji o mechanizmach polimeryzacji parylenów,
- odnalezienie rodzajów układów chemicznych, które podczas polimeryzacji parylenów na nośnikach zdolne są do jego trwałej funkcjonalizacji oraz wykrycie i szczegółowe zbadanie mechanizmów funkcjonalizacji jak również czynników wpływających na stopień i efekty funkcjonalizacji,
- utworzenie algorytmu i narzędzia obliczeniowego, dzięki któremu możliwe będzie badanie dynamicznego wzrostu warstw polimerowych i kopolimerowych opartych o paryleny a później możliwe będzie badanie teoretyczne tak wytwarzanych warstw, przy czym narzędzie obliczeniowe miało uwzględniać reakcje chemiczne polimeryzacji w czasie procesu osadzania polimerów na nośnikach,
- zbadanie zastosowania technologii SOLID w układach konwerterów termo-elektrycznych, w których tradycyjne materiały półprzewodnikowe zastąpione są układami cieczy jonowych i układów redox przykrytych w sposób trwały parylenem oraz zbadanie teoretyczne elementów takich konwerterów pod kątem ich możliwości konwersji ciepła w energię elektryczną.

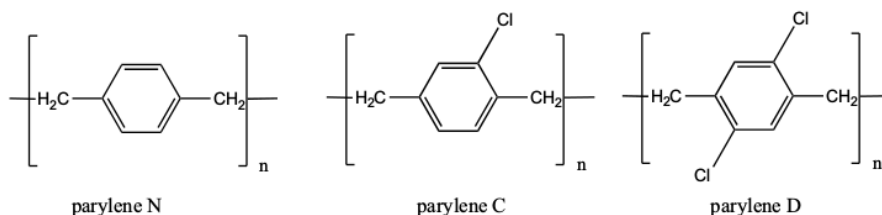
3 Polimeryzacja parylenów i ich chemiczna funkcjonalizacja

Generalnie, jeszcze do około 2009 roku próby chemicznej funkcjonalizacji parylenu polegały na modyfikacji cząsteczek cyklo-di-p-ksylilenu po czym następowała opisana wcześniej polimeryzacja w technice CVD. Dość wszechstronnie opisał taki sposób modyfikacji Lahann i jego współpracownicy[9, 10, 12], którzy w ten sposób opracowali wiele pochodnych parylenu N, w którym zamiast wodorów aromatycznych znajdowały się różne podstawniki funkcjonalne o mniejszych i większych rozmiarach. Otrzymywano też pochodne parylenów na drodze elektrochemicznej[17], używając podstawionych arenów (α, α' -halogeno-p-ksylilenów) jako prekursorów. Oczywiście taki proces prowadził do uzyskiwania łańcuchów polimeru, w których każdy mer różnił się od tych, które wcześniej obecne były w parylenach N, C i D.

W roku 2006 Keppner i Benkhaira opatentowali sposób osadzania parylenów na małych kroplach cieczy przy czym wynikowy produkt był zupełnie stabilny[7]. Metoda ta pozwala nie tylko na uzyskanie trwałej kapsuły polimeru otaczającej ciecz ale też na selektywną funkcjonalizację in situ i to z wykorzystaniem zarówno aktywnych cieczy jak też cząsteczek w stanie gazowym. Proces funkcjonalizacji może przebiegać w podobnych warunkach termodynamicznych do tych, które zastosowano podczas osadzania niefunkcjonalizowanych parylenów na cieczach lub ciałach stałych co oczywiście zwiększa atrakcyjność metody i umożliwia wzrost szybkości badań nad funkcjonalizacją. Generalnie, poniżej opisane badania były realizowane w ramach projektów naukowych,

które zostały wymienione w załączniku 4a w pkt. II.H. W projektach tych uczestniczyli prawie wyłącznie partnerzy wykonujący badania eksperymentalne, laboratoryjne, stąd w pracy teoretycznej istniało silne wsparcie w postaci wyników badań doświadczalnych a z drugiej strony - koncepcje teoretyczne były szybko weryfikowane w laboratoriach.

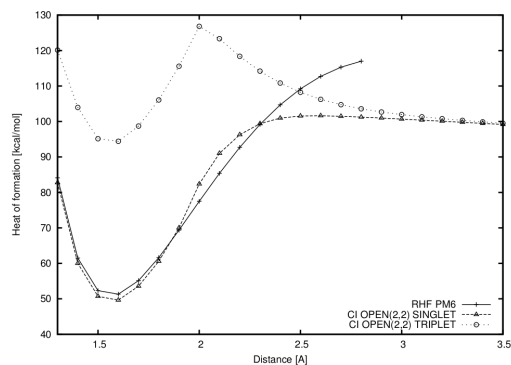
W pierwszym etapie badań zająłem się procesem polimeryzacji parylenu. Proces ten, jak to ogólnie opisano wyżej, rozpoczyna się od sublimacji [2,2]-p-cyklofanu, który dalej w dość wysokiej temperaturze rozpada się do dwóch cząsteczek p-ksylilenu, które następnie przenoszone są w aparaturze do reaktora na skutek różnicy ciśnień po czym w temperaturze pokojowej przy obniżonym ciśnieniu osadzają się na podłożu aby po chwili polimeryzować. Procesy te zostały szczegółowo zbadane teoretycznie, zaś wyniki porównano z wynikami badań eksperymentalnych, jeśli tylko były takie dostępne. Badane procesy podzielono na poszczególne etapy, tj. od cząsteczki [2,2]-p-cyklofanu do dwurodnikowego liniowego dimeru po pęknięciu pierwszego z wiązań C-C, a następnie, tj. po pęknięciu drugiego wiązania C-C, do dwóch cząsteczek monomerów. Kolejny etap zakładał inicjację polimeryzacji, tj. reakcję dwóch cząsteczek monomerów i uzyskanie dwurodnikowego dimeru, oraz wydłużanie zainicjowanego łańcucha poprzez przyłączanie kolejnych monomerów. Reakcje wydłużania łańcucha badano aż do uzyskania pentamerów. Wszystkie etapy reakcji badane były oddzielnie dla każdego z parylenów N, C i D. Zastosowano metody półempiryczne AM1 i PM6 jak również metodę funkcjonału gęstości (DFT) z funkcjonałem B3LYP z dodatkową bazą funkcji SVP oraz TZVP. W przypadku obliczeń DFT posłużono się zarówno schematem ograniczonym (ang. restricted, RHF) oraz nieograniczonym (ang. unrestricted, UHF). W przypadku metody półempirycznej PM6 wykonano obliczenia mieszania konfiguracji (CI) tak aby uzyskać stan singletowy otwartopowłokowy. Obliczenia CI wykonano również dla stanu trypletowego.



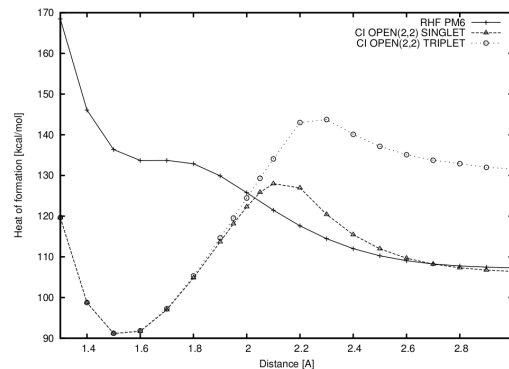
Rysunek 3: Struktury parylenów N, C i D wykorzystanych w obliczeniach i komercyjnie najbardziej popularnych.

Pierwszy badany etap uwzględniał rozpad zamkniętopowłokowego [2,2]-p-cyklofanu poprzez pęknięcie wiązania C-C dwóch grup metylowych przyłączonych do oddzielnych pierścieni aromatycznych. W procesie tym powstaje liniowy układ dwurodnikowy, który był traktowany jako stan trypletowy. W związku ze zmianą całkowitego spinu układu w czasie procesu nie można było zastosować typowej metody poszukiwania punktu siodłowego na krzywej hiperpowierzchni energii i obliczeniu jego charakterystyki. W tym wypadku można było jedynie badać energię układu po zmianie długości zrywanego wiązania C-C dla wymuszonej konfiguracji elektronowej: singletowej i trypletowej oddzielnie. Przybliżony w ten sposób punkt przecięcia krzywych energii dla stanu singletowego i dla stanu trypletowego odpowiadał przybliżonej strukturze w punkcie krytycznym na hipotetycznej krzywej, która opisywałaby zmianę energii wraz ze zmianą spinu (rys. 4 i rys. 6).

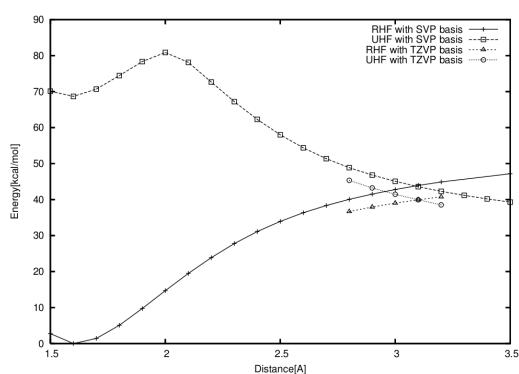
Drugim badanym etapem był rozpad drugiego wiązania C-C di-p-ksylilenu tym razem zaczynając od liniowego dwurodnika w stanie trypletowym i kończąc na końcowym produkcie pirolizy, tj. na dwóch cząsteczkach p-ksylienu, a więc cząsteczkach zamkniętopowłokowych. Tutaj ponownie następuje zmiana spinu, tj. z konfiguracji trypletowej uzyskujemy konfigurację singletową zamkniętopowłokową. Ponownie więc szukano przecięcia krzywych energii odpowiadających stanowi trypletowemu i stanowi singletowemu (rys. 5 i rys. 7).



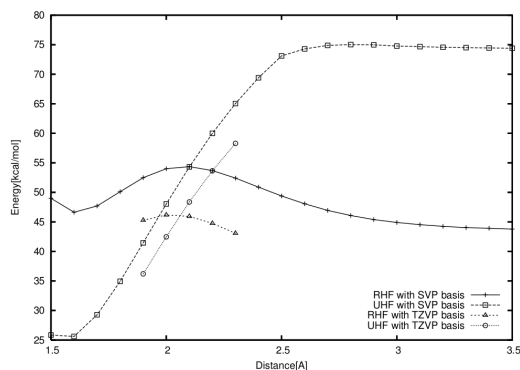
Rysunek 4: Profile energii dla reakcji pęknięcia wiązania C-C w p-cyklofanie. Obliczenia wykonano metodą PM6 w schemacie ograniczonym (RHF, linia ciągła) oraz metodą CI dla singletu (linia przerywana) i dla trypletu (linia kropkowana).



Rysunek 5: Profile energii dla reakcji pęknięcia wiązania C-C w cząsteczce liniowego dwurodnika di-p-ksylenu. Obliczenia wykonano metodą PM6 w schemacie ograniczonym (RHF, linia ciągła) oraz metodą CI dla singletu (linia przerywana) i dla trypletu (linia kropkowana).



Rysunek 6: Profile energii dla reakcji zrywania wiązania C-C w zamkniętopowłokowym p-cyklofanie obliczone metodą DFT/B3LYP/SVP i DFT/B3LYP/TZVP w schemacie ograniczonym (restricted, RHF) i nieograniczonym (unrestricted, UHF). Energie policzono względem dwóch rozdzielonych cząsteczek zamkniętopowłokowych p-ksylilenu. Produkt, tj. liniowa cząsteczka di-p-ksylilenu jest dwurodnikiem w stanie trypletowym.

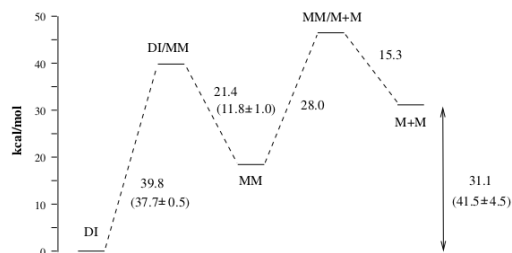


Rysunek 7: Profile energii dla reakcji zrywania wiązania C-C w cząsteczce otwartopowłokowego di-p-ksylilenu obliczone metodą DFT/B3LYP/SVP i DFT/B3LYP/TZVP w schemacie ograniczonym (restricted, RHF) i nieograniczonym (unrestricted, UHF). Energie policzono względem energii cząsteczki zamkniętopowłokowego p-cyklofanu. 2 cząsteczki p-ksylilenu (produkt reakcji) są w stanie zamkniętopowłokowym singletowym. Substrat jest w stanie trypletowym.

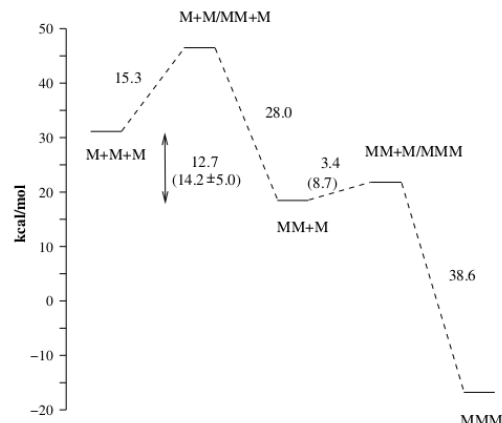
Drugi etap jest odwróconym etapem inicjacji polimeryzacji, w czasie której z dwóch cząsteczek p-ksylilenu powstaje dimer o charakterze dwurodnika. Inaczej jednak można pokazać względną energię procesu. Mianowicie w trakcie pirolizy wiązania C-C liniowego dwurodnika interesująca jest relacja energetyczna opisująca barierę względem liniowego dimeru (substratu w tym procesie) lub nawet względem [2,2]-p-cyklofanu. Na diagramach energii (rys. 4–8) utworzonych na podstawie obliczeń DFT/B3LYP/TZVP widać że procesy pęknięcia wiązań C-C są kosztowne energetycznie: przy pierwszym wiązaniu potrzeba aż około 40 kcal/mol energii, zaś przy drugim wiązaniu - kolejnych blisko 30 kcal/mol (względem liniowego dimeru). Wyraźnie również widać, że proces kolejnego pęknięcia dwóch wiązań C-C jest wyraźnie endoenergetyczny i świadczy o względnie dużej reaktywności finalnie powstających cząsteczek p-ksylilenu. Należy pamiętać że etapy te, tj. dwa etapy, w czasie których pękają wiązania pomiędzy atomami węgla w cząsteczce p-cyklofanu związane są z wysokotemperaturowym etapem procesu CVD (ponad 650 °C). Badania teoretyczne potwierdzają konieczność użycia odpowiedniej ilości energii w celu uzyskania monomerów.

Polimeryzacja rozpoczyna się od procesu inicjacji, tj. od reakcji, w której dwie cząsteczki monomerów na skutek aktywnego zderzenia ze sobą przekształcają się w cząsteczkę liniowego di-p-

ksylilenu, której charakter jest dwurodnikowy. Jest to zatem odwrócony drugi etap pęknięcia wiązań C-C w p-cyklofanie. Tutaj zbadano energetykę tego procesu podając odpowiednie wartości energii wyliczonej względem niepołączonych ze sobą substratów reakcji, a więc względem odseparowanych cząsteczek p-ksylilenu (monomerów), jak to pokazano na rys. 9.



Rysunek 8: Diagram energii po obliczeniach na poziomie metody DFT/B3LYP/TZVP dla reakcji pęknięcia kolejno dwóch wiązań C-C w p-cyklofanie (tutaj oznaczony jako DI). Skala energii jest względna; za zero przyjęto energię cyklo-di-p-ksylilenu (p-cyklofanu). W nawiasach podano istniejące dane eksperymentalne.



Rysunek 9: Diagram energii po obliczeniach na poziomie metody DFT/B3LYP/TZVP dla reakcji inicjacji oraz pierwszego kroku propagacji polimeryzacji. Skala energii jest względna; za zero przyjęto energię cyklo-di-p-ksylilenu (p-cyklofanu). W nawiasach podano istniejące dane eksperymentalne.

Oszacowana w ten sposób bariera energetyczna procesu inicjacji wynosi na poziomie metody DFT/B3LYP/TZVP około 15 kcal/mol. Kolejny etap procesu uwzględnia wydłużanie łańcucha poprzez przyłączenie cząsteczki monomeru do dwurodnikowego di-p-ksylilenu (dimeru). W tym etapie proces przebiega od stanu trypletowego i kończy się na trypletowym trimerze, co pozwoliło na dokładne wyznaczenie punktu siodłowego reakcji. Bariera energetyczna tego procesu, wyznaczona na poziomie metody DFT/B3LYP/TZVP, wynosi zaledwie 3,4 kcal/mol. Jest to więc bariera energetyczna aż około 5-krotnie niższa niż wyznaczona bariera energetyczna procesu inicjacji nowego łańcucha polimerowego. Kolejne etapy wydłużania łańcucha polimerowego będą podobne, tj. poprzez przyłączanie zamkniętopowłokowych cząsteczek monomerów do istniejących dwurodnikowych krótszych łańcuchów. Za każdym razem bariera energetyczna wynosi tylko około 3 kcal/mol bez względu na to, czy procesy elongacji łańcuchów dotyczą reakcji polimeryzacji parylenów N, C czy też D. Procesy te zbadano aż do powstających pentamerów.

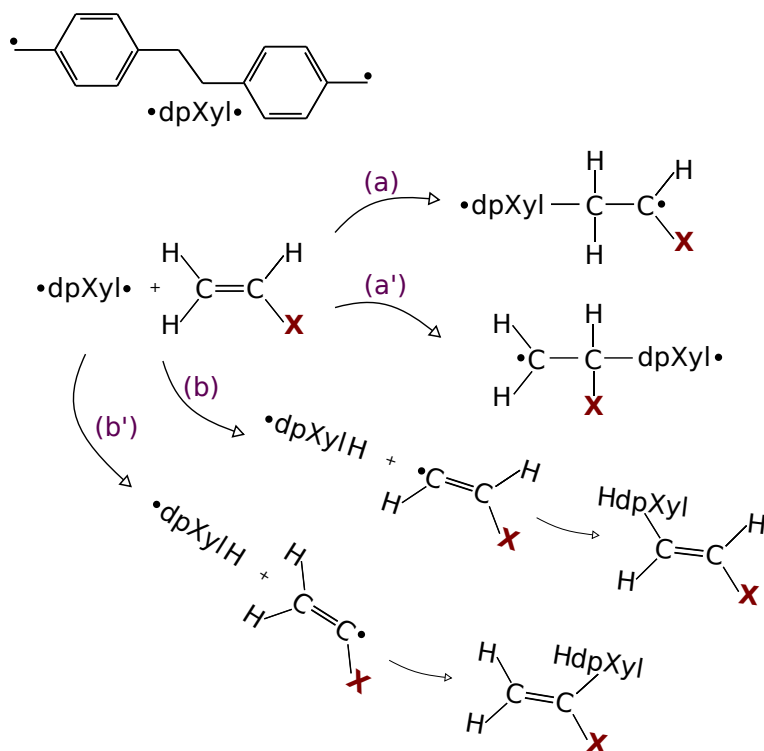
Zbadano również możliwość powstawania układu dwujonowego (jonów obojnaczych, ang. zwitterion) dimeru i monomeru, zamiast układu rodnikowego. Obecność jonu obojnaczego spowodowałaby prawdopodobnie polimeryzację parylenu na sposób jonowy, co postulowano w literaturze[18]. Jednak w trakcie obliczeń nie udało się uzyskać dwujonu w fazie gazowej; układ jonowy nie osiągnął nigdy lokalnego minimum. Również, intuicyjnie, układy dwujonowe w fazie gazowej byłyby w ogólności bardzo nietrwałe i ich powstanie byłoby mało prawdopodobne, odwrotnie niż np. w przypadku niektórych aminokwasów w środowisku wodnym.

Po badaniach energetyki procesów polimeryzacji parylenów N, C i D nasuwa się podstawowy wniosek: inicjacja polimeryzacji, która jest procesem rodnikowym, jest stosunkowo kosztowna energetycznie zaś elongacja jest procesem aż około 5-krotnie tańszym. Prawdopodobnie więc w trakcie polimeryzacji powstają raczej dłuższe łańcuchy polimeru niż więcej krótszych „nitek” polimerów. Można też powiedzieć, że prawdopodobieństwo przyłączenia monomeru do istniejącego dwurodnikowego łańcucha parylenu jest znacznie większe niż odpowiednie prawdopodobieństwo inicjacji nowego łańcucha. Ponadto widać wyraźnie (**H13**) że nie ma prawie żadnej różnicy w charakterystyce procesów polimeryzacji dla badanych parylenów N, C i D i ilościowo stosunek barier energetycznych inicjacji oraz wydłużania łańcuchów, zaczynając już od dimeru, jest prawie

identyczny.

Badania teretyczne nad polimeryzacją parylenów N, C i D zakończyły się wydaniem publikacji **H13**.

Wcześniejsze poznanie szczegółowego opisu poszczególnych etapów chemicznych reakcji związanych z polimeryzacją parylenów pozwoliło na sformułowanie względnie bezpośrednich propozycji budowy układów reaktywnych względem parylenu. Badania te były początkowo wykonywane w projekcie o akronimie MULTIPOL (patrz zał. 4a pkt. II.H). Zasadniczy problem polegał na tym, aby chemiczna funkcjonalizacja nie prowadziła równocześnie do wygaszenia polimeryzacji parylenu oraz na tym aby ewentualnie przyłączane grupy funkcyjne mogły być względnie wszechstronnie dobierane. W ten bowiem sposób można by doprowadzić do opracowania pewnej ogólnej metody, która stosowana byłaby do otrzymywania w podobny sposób i w tej samej technologii dość szerokiej klasy materiałów o różnorodnym zastosowaniu. Ważne też było to, aby sama technika metody Gorhama, już dopracowana dla parylenów N, C i D, nie musiała ulec zmianie albo przynajmniej aby nie została zmieniona zbyt znacznie. Wymóg taki wiązał się min. z tym że metoda Gorhama osadzania parylenu na cieczach została opatentowana przez prof. Keppnera z instytutu HES-SO w Szwajcarii[7] i stosowana powinna być w dość specyficznych warunkach laboratoryjnych. Zmiana bowiem ciśnienia lub temperatury względnie nawet nieznacznie mogłaby prowadzić do wyparowania podłoża ciekłego lub do polimeryzacji parylenu nad podłożem (tworzenie „mgły” polimeru) co oczywiście przekreślałoby możliwości praktycznego zastosowania odpowiedniej metody funkcjonalizacji. Wszystkie etapy badań były wspierane przez wszystkich pozostałych partnerów projektu MULTIPOL, którzy wykonywali eksperymenty laboratoryjne. Z punktu widzenia więc wykonawców przeprowadzających obliczenia metodami teoretycznymi takie rozwiązanie było obiecujące i rzeczywiście doprowadziło dość szybko do znalezienia właściwych odpowiedzi. Generalnie praca zespołowa na tym etapie badań polegała na tym, aby posługując się intuicją/wiedzą chemiczną i doświadczeniem, zaproponować grupy związków, które w danych warunkach prawdopodobnie mogłyby przereagować z parylenem w czasie jego polimeryzacji. W trakcie doświadczeń czyli w czasie procesów polimeryzacji parylenu w technologii CVD na podłożach ciekłych przy wykorzystaniu względnie zróżnicowanych klas związków sprawdzano, które z tych cieczy prawdopodobnie reagują. Wykonano również odpowiednie badania spektroskopowe. Dane o reaktywności lub o jej braku systematycznie porządkowano i na tej podstawie zaproponowałem w końcu mechanizmy reakcji prawdopodobnie związane z reaktywnością parylenu z danymi układami (patrz rys. 10). Okazało się, że najbardziej reaktywne są olefiny, tj. cząsteczki zawierające wiązania wielokrotne pomiędzy atomami węgla. W przypadku wielu eksperymentów takie układy ewidentnie prowadziły do reakcji, co potwierdzano min. spektroskopowo. Również korzystając z zebranych danych można było intuicyjnie wstępnie określić przyczynę większej lub mniejszej reaktywności alkenów. Dlatego do właściwych badań teoretycznych wybrano klasy podstawników obecnych w cząsteczkach alkenów, które były na tyle zróżnicowane że pozwoliły na zdefiniowanie ich właściwości pod kątem wpływu na reaktywność molekuł alkenów. Uwzględniono następujące podstawniki (X na rys. 10): H, Cl, Br, CN, CF₃, NO₂, C₆H₅, C₆F₅, Si(CH₃)₂-NH-HCH₃-NH-CH₃, Si-NH₂CH₃-SiHCH₃-NH-CH₃, COOC₆F₅, COOCHCl₂, oraz COOC₄H₈OH. Wybór podstawników podyktowany był chęcią odkrycia powodów ewentualnego występowania większej lub mniejszej reaktywności, tj., uwzględniono podstawniki o różnej elektroujemności (choć w przypadku podstawników zawierających więcej niż jeden atom definicja elektroujemności nie jest precyzyjna), wykazujących silniejsze i słabsze efekty sprzężenia wiązań π , oraz takie, które miały większe lub mniejsze rozmiary w końcu ulokowane w pobliżu reagującego atomu grupy alkenowej. Wybór podstawników podyktowany był również wyborem części z tych podstawników przez partnerów projektu MULTIPOL, którzy wykonywali odpowiednie eksperymenty. Dzięki temu nie tylko był dostęp do danych eksperymentalnych w przypadku konkretnych reagentów wykorzystywanych podczas polimeryzacji parylenu, ale również wzbogacono pulę o podstawniki mniejsze, dla których wpływ struktury elektronowej jest bardziej oczywisty i jest łatwiej interpretowalny.



Rysunek 10: Mechanizmy reakcji: (a, a') – uwzględniające pęknięcie wiązania π podstawionego alkeny, jak podczas kopolimeryzacji, (b, b') – uwzględniające transfer atomu wodoru i powstanie podstawionego etylenu. Końcowy produkt w reakcjach (a, a') jest nadal reaktywnym dwurodnikiem i może postępować reakcją wydłużania łańcucha a więc przyłączenie kolejnej cząsteczki alkeny lub kolejnej cząsteczki p-ksylilenu. W mechanizmach (b, b') proces zatrzymuje się po uzyskaniu końcowego produktu. Na górze - oznaczenie cząsteczki rodnika di-p-ksylilenu.

Zaproponowane mechanizmy odpowiedzialne za reaktywność parylenu podczas jego osadzania na reaktywnym nośniku uwzględniały w ogólności dwie zupełnie różne drogi modyfikacji. Pierwsza z nich odpowiadała reakcji przyłączenia podstawionego alkeny do zainicjowanego wcześniej dwurodnikowego łańcucha parylenu w taki sposób, że w wyniku reakcji inicjuje się nadal dwurodnikowy łańcuch, co podobne jest do mechanizmów kopolimeryzacji (rys. 10 a, a'). Drugi mechanizm uwzględniał odłączenie atomu wodoru od cząsteczki alkeny i przyłączenie go do rodnikowego końca di-p-ksylilenu a następnie połączenie obydwu rodników i zakończenie reakcji na produkcie, który nie posiada już charakteru rodnikowego (rys. 10 b, b'), a zatem w reakcjach elongacji w czasie polimeryzacji parylenu nie byłby dalej aktywny. W reakcjach biegnących według mechanizmów z rys. 10 a, a' jak również według mechanizmów 10 b, b' całkowity spin układu nie ulega zmianie i reakcje takie można było badać poprzez znalezienie punktów krytycznych (ang. transition states, TS) na hiperpowierzchni energii oraz zbadanie ich charakterystyki. Badania takie wykonano systematycznie dla wszystkich podstawionych alkenów użytych w obliczeniach. Wykorzystano metodę DFT z funkcjonałem B3LYP, który już wcześniej sprawdził się w obliczeniach mechanizmu polimeryzacji parylenów N, C i D (praca **H13**). Wykonano też obliczenia metodą Hartree-Focka, w celach porównawczych. Zarówno w czasie obliczeń metodą DFT jak też metodą Hartree-Focka posłużono się bazą funkcji typu Pople'a: 6-31G. Oprócz barier kinetycznych oszacowano również entropie i entalpie aktywacji dla temperatury 298 K a następnie obliczono stałe szybkości reakcji z równania Arrheniusa $k_{298} = kT/h \exp(\Delta S^\ddagger/R) \exp(-\Delta H^\ddagger/R)$, w którym k jest stałą Boltzmana, T jest temperaturą, h jest stałą Plancka, R jest stałą gazową, zaś $\Delta S^\ddagger$ oraz $\Delta H^\ddagger$ są odpowiednio: wyznaczoną entropią i entalpią aktywacji reakcji[19].

W ramach tej pracy dodatkowo porównano energie stanów otwartopowłokowych liniowej cząsteczki di-p-ksylilenu: stan singletowy i stan trypletowy. Wykorzystano metodę CASSCF(2,2) oraz MCSCF(14,14) uwzględniając konfiguracje elektronowe pojedynczo i podwójnie wzbudzone.

Przestrzeń aktywna składała się podczas obliczeń metodą CASSCF(2,2) z dwóch orbitali SOMO czyli pojedynczo obsadzonych orbitali rodnikowych oraz z dwóch elektronów, zaś w przypadku metody MCSCF(14,14) oprócz dwóch orbitali SOMO umieszczono w przestrzeni aktywnej dodatkowo 6 orbitali π oraz 6 orbitali π^* dwóch pierścieni aromatycznych, jak również 12 elektronów znajdujących się w stanie podstawowym na orbitalach wiążących. Narzuciłem symetrię C_2 na układ di-p-ksylilenu w celu uzyskania większej efektywności, ze względu na fakt iż metody MCSCF wymagają sporego czasu i dużego nakładu pracy. Jednak później zdecydowałem się na dodatkowe obliczenia bez narzuconej symetrii, tj. z symetrią C_1 . Należy podkreślić, że prawdopodobnie cząsteczka di-p-ksylilenu powstająca w czasie polimeryzacji po pęknięciu wiązania C–C cyklo-di-p-ksylilenu jak również powstająca jako produkt reakcji inicjacji polimeryzacji z dwóch cząsteczek monomerów, nie posiada symetrii. Jednak narzucenie symetrii C_2 na układ, który znajduje się w lokalnym minimum energii teoretycznie nie powinno prowadzić do artefaktów, choć w przypadku metod wielokonfiguracyjnych oznaczać będzie uwzględnienie innych konfiguracji elektronowych. Uwzględniono bazę funkcji typu 6-31G(d). Wyniki obliczeń MCSCF wskazały, że cząsteczka w stanie trypletowym jest aż o około 100 kcal/mol niżej energetyczna od cząsteczki w stanie singletowym otwartopowłokowym, jeśli tylko porównywano wyniki obliczeń z narzuconą symetrią. Po usunięciu więzów narzuconej symetrii okazało się, że różnica energii obydwu konfiguracji elektronowych jest podobna. Jednak przyglądając się konfiguracjom elektronowym z największymi współczynnikami wariacyjnymi widać wyraźnie, że w przypadku obliczeń z narzuconą symetrią nawiekszy wkład do funkcji falowej dają konfiguracje powstające z pojedynczych wzbudzeń elektronów na orbitale rodnikowe (jak w przypadku trypletu gdzie największy wkład wnosi konfiguracja, w której rdzeń CAS składa się z orbitali obsadzonych podwójnie zaś orbitale rodnikowe są obsadzone pojedynczo) (praca **H14** tabele 1 i 2). Jeśli zaś obliczenia MCSCF prowadzi się z symetrią C_1 wówczas największe wkłady wnoszą konfiguracje, w których orbitale rodnikowe obsadzone są na przemian podwójnie, a więc takie, które odpowiadają dwujonom (jonom obojnaczym). W pracy **H13** energia stanu trypletowego i energia stanu singletowego otwartopowłokowego obliczone metodą PM6 CI również są porównywalne jednak i tam konfiguracje (mikrostan) odpowiadały układom jonowym. W dalszych obliczeniach posłużono się stanem trypletowym di-p-ksylilenu, przy czym nie wykorzystywano metod MCSCF ze względu na zbyt duży koszt obliczeń. W przypadku w ogóle metod MCSCF odpowiednie obliczenia ścieżek reakcji di-p-ksylilenu z cząsteczkami podstawionych alkenów powinny uwzględniać orbitale molekularne tworzonych/zrywanych wiązań C–C, orbitale, które sprzęgają się z wiązaniami π alkenów, orbitale rodnikowe, oraz orbitale π i π^* pierścienia aromatycznego di-p-ksylielnu. Przestrzeń aktywna byłaby więc bardzo duża. Nie można też narzucać symetrii ze względu na fakt iż układ w ogólności nie posiadałby symetrii, a nawet gdyby w jakimś przypadku zbudować model symetryczny to już obliczanie punktów siodłowych po obliczeniu hesjanów energii mogłoby przy narzuconej symetrii prowadzić do artefaktów. Uzyskanie wówczas stanu singletowego otwartopowłokowego nie byłoby możliwe.

Na podstawie przeprowadzonych obliczeń można było wyraźnie wyodrębnić mechanizm z rysunku 10 a jako ten najbardziej prawdopodobny, bowiem pozostałe badane mechanizmy reakcji charakteryzowały się wyraźnie wyższymi barierami kinetycznymi dla wszystkich podstawionych elkenów (praca **H14** tabela 3). Mechanizm 10 a' okazał się być mniej korzystny gdyż wszystkie bariery kinetyczne analogicznych reakcji charakteryzowały się barierami kinetycznymi większymi o 4-8 kcal/mol zaś bariery kinetyczne wyznaczone dla mechanizmów z rysunków 10 b, b' okazały się być znacznie wyższe niejednokrotnie aż o rząd wielkości, były też mniej zróżnicowane w przypadku poszczególnych podstawników w cząsteczce alkenu. Wysokości wyznaczonych stałych szybkości reakcji odpowiadały mniej więcej proporcjonalnie wysokości barier energetycznych badanych mechanizmów. W pracy **H14** w tabeli 4 umieszczono również wartości obliczonych entropii i entalpii reakcji. Wyraźnie widać że entropia jest dla wszystkich uwzględnionych w obliczeniach podstawników podobna, co świadczy o tym, że na drodze reakcji to czynnik energetyczny związany ze zmianą struktury elektronowej najbardziej decyduje o prawdopodobieństwie zajścia

reakcji i o jej szybkości. Ponadto badany mechanizm reakcji był wspólny dla wszystkich podstawników i można się było w takim wypadku spodziewać podobnych wartości entropii, co rzeczywiście potwierdziło się w obliczeniach.

Mechanizm z rysunku 10 a jest mechanizmem reakcji, który można zakwalifikować jako przykład bezpośredniego elektrofilowego ataku na atom węgla cząsteczki alkeny. Reakcja odpowiada inicjacji procesu kopolimeryzacji, w ten sposób, że cząsteczka alkeny reaguje z dwurodnikowym zainicjowanym łańcuchem polimeru, tutaj posłużono się di-p-ksylilenem jako modelem najmniejszym. Nie badano jednakowoż innych ewentualnych sposobów inicjacji takiej kopolimeryzacji (parylenowo-winyłowej), tj. nie badano reakcji inicjacji biegnącej poprzez reakcję cząsteczki p-ksylilenu i cząsteczki podstawionego alkeny, albo reakcji przyłączenia cząsteczki p-ksylilenu do zainicjowanego wcześniej łańcucha powstającego na skutek reakcji dwóch cząsteczek alkenów. Założyłem bowiem na tym etapie, że cząsteczki rodnikowe di-p-ksylilenu są tymi, które wykażą w podobnych warunkach największą reaktywność, jednocześnie nie wykluczając pozostałych możliwości. Warto dodać, że zbadano nie tylko same mechanizmy reakcji ale również zanalizowano wpływ podstawników w cząsteczkach alkenów. Wyraźnie zarysowały się pewne trendy, mianowicie okazało się, że największa reaktywność w badanych mechanizmach odpowiada obecności podstawników silnie elektroujemnych i takich, które charakteryzują się najsilniejszą możliwością stabilizacji powstających rodników poprzez system sprzężonych wiązań π . Dzięki takim wnioskom nie tylko udało się wyjaśnić zachodzące procesy funkcjonalizacji parylenu przez aktywne ciekłe podłoże obecne w reaktorze, które to procesy badane były eksperymentalnie przez pozostałych partnerów projektu MULTIPOL, ale również wykazano przyczyny mniejszej lub większej reaktywności odpowiednich molekuł alkenów. Pokazano też jak w przyszłości można dobierać odpowiednie podstawniki w cząsteczkach alkenów aby uzyskać większą lub mniejszą reaktywność. Ilość potencjalnych podstawników cząsteczek alkenów jest z pewnością duża, trudno nawet znaleźć jakieś ograniczenie. Teoretycznie, wystarczy aby alken był wystarczająco reaktywny na co wpływ mają podstawniki silnie elektroujemne i wpływające na efekty sprzężenia wiązań π , jednak podstawników może być więcej, lub inne grupy mogą stanowić część podstawnika. Koncepcyjnie można projektować alkeny z podstawnikami w postaci makrocząstek tj. np. nanocząstki, układy z atomami metali, i inne. Można też prowadzić taką funkcjonalizację w kierunku podłoża, które w całości będzie łączone poprzez funkcyjne grupy alkenów reagujących z parylenem, co prowadzić powinno do materiałów o budowie warstwowej. W ogóle, metoda ta powinna umożliwiać powstawanie folii parylenu, który wzrasta na folii kopolimeru, a zatem efektywnie dwie strony tej samej folii posiadałyby różne właściwości chemiczne i fizyczne. Zastosowania mogą być bardzo wszechstronne i praktyczne.

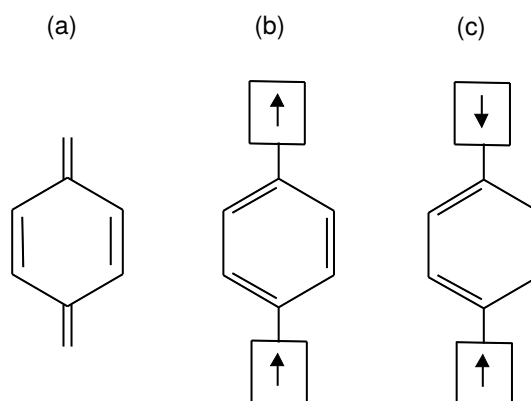
Warto dodać, że trzech partnerów biorących udział w projekcie MULTIPOL w roku 2009[20] oraz w roku 2011 (praca **H10**) dowiodło eksperymentalnie chemicznej funkcjonalizacji parylenu podczas jego osadzania na podłożach ciekłych zawierających właśnie cząsteczki z układami węglowodorów nienasyconych z odpowiednio dobranymi podstawnikami.

Badania teoretyczne nad możliwymi mechanizmami reakcji dwurodnikowych układów dimerów/oligomerów z podstawionymi alkenami oraz nad wpływem podstawników w alkenach na reaktywność, zakończyły się wydaniem publikacji **H14**. Później podobne badania teoretyczne wykonano dla układów akrylanów, a więc dla estrów kwasu akrylowego. Ta współpraca prowadzona jeszcze w ramach projektu MULTIPOL zakończyła się wydaniem publikacji o charakterze eksperymentalno-teoretycznym - **H11**. Kolejna publikacja z cyklu badań nad reaktywnością rodnikowych łańcuchów parylenu i podstawionych alkenów - **H9** - została wydana jako materiał konferencyjny.

W następnym etapie badań nad funkcjonalizacją chemiczną parylenu w czasie jego polimeryzacji na aktywnym podłożu, zająłem się problemem reaktywności samego p-ksylilenu. W pierwszym bowiem etapie polimeryzacji mamy do czynienia z cząsteczkami p-ksylilenu, które powstają w wyniku rozpadu w wysokiej temperaturze wiązań C-C cyklo-di-p-ksylilenu (rysunek 1 i 2) i rozsądne jest przypuszczenie, że te właśnie cząsteczki biorą udział w funkcjonalizacji, tzn. reagują

bezpośrednio z cząsteczkami alkenów znajdującymi się w ciekłym podłożu. To właśnie cząsteczki p-ksylilenu jako pierwsze pojawiają się na powierzchni cieczy i dodatkowo grupują się w większe skupiska zanim nastąpi inicjacja polimeryzacji[21, 22]. Byłaby to więc reakcja konkurencyjna wobec reakcji dwurodników di-p-ksylilenu i ew. dłuższych oligomerów, które powstają dopiero na skutek reakcji inicjacji polimeryzacji czyli reakcji dwóch cząsteczek p-ksylilenu. Co więcej, sam mechanizm polimeryzacji, w tym również etap inicjacji został chwilę wcześniej zbadany teoretycznie (publikacja **H13**) i wyznaczono bariery energetyczne (kinetyczne) takiego procesu na kilku poziomach obliczeń uwzględniając 3 różne rodzaje parylenu. Zatem zbadanie podobnego procesu hipotetycznej kopolimeryzacji, która inicjowana byłaby poprzez reakcję p-ksylilenu i podstawionego alkenu doprowadziłoby do wyjaśnienia roli jaką ewentualnie mogłaby pełnić cząsteczka p-ksylilenu w procesie funkcjonalizacji parylenu podczas jego osadzania na reaktywnym podłożu. Dodatkowo zbadanyby został w ogóle potencjalny udział cząsteczek p-ksylilenu w reakcjach z podstawionymi alkenami, niekoniecznie w procesach CVD parylenu na cieczach. Cząsteczka p-ksylilenu jest również dość interesująca w badaniach teoretycznych, ze względu na jej strukturę elektronową, tj. silne sprzężenie wielu wiązań π i wysoką symetrię. Ponadto, znane też już były bariery energetyczne procesów, w których funkcjonalizacja parylenu inicjowana była poprzez rodniki di-p-ksylilenu (publikacja **H14**). Do pełnego obrazu procesu inicjacji funkcjonalizacji w reakcjach z podstawionymi alkenami brakowało informacji o udziale monomeru parylenu. Warto w tym miejscu dodać, że polimeryzacja biegnie w fazie gazowej, rodnikowo, podczas gdy cząsteczki alkenów związane były siłami oddziaływań w warstwie cieczy. Intuicyjnie więc przyjąłem, że w takich procesach potrzebna jest również pewna dodatkowa energia niezbędna do oderwania cząsteczki cieczy z samej cieczy. Podążając tym tropem można stwierdzić, że w ogóle cały proces funkcjonalizacji parylenu przy pomocy cząsteczek podłoża, min. cieczy, wiąże się z ciepłem parowania (ΔH_{vap}) i ciepłem sublimacji (ΔH_{sub}). Wartości ΔH_{vap} , podawane w literaturze wynoszą dla większych molekuł i w przypadku silniejszych oddziaływań międzycząsteczkowych od około 2 kcal/mol dla metanu do około 5 kcal/mol dla butanu oraz od około 8 kcal/mol dla metanolu do około 10 kcal/mol dla wody[23] (cząsteczki polarne silniej ze sobą oddziaływują i w niektórych wypadkach powstają wiązania wodorowe). Widać więc, że bariery te są niższe niż bariera inicjacji polimeryzacji parylenu (wynosząca około 15 kcal/mol) i porównywalne lub nieznacznie wyższe (w przypadku tych najbardziej reaktywnych alkenów) niż niektóre bariery reakcji rodników di-p-ksylilenu z cząsteczkami podstawionych alkenów. Ponadto, proces polimeryzacji parylenów zachodzi przy znacznie obniżonym ciśnieniu. W takich wypadkach bariery termodynamiczne również ulegają obniżeniu. Ciepła parowania też ulegają obniżeniu. Zatem można stwierdzić, że jeśli tylko cząsteczki alkenów są wystarczająco reaktywne to proces parowania nie odgrywa bardziej znaczącej roli i przy niskim ciśnieniu parowanie cieczy zachodzi względnie łatwo.

Rysunek 11: Schematyczna reprezentacja struktur elektronowych p-ksylilenu: (a) chinoidalna zamkniętopowłokowa singletowa, (b) benzooidalna otwartopowłokowa trypletowa, (c) otwartopowłokowa singletowa.



W początkowym etapie tej części badań postanowiłem najpierw sprawdzić która struktura elektronowa p-ksylilenu jest tą najbardziej prawdopodobną (patrz rys. 11), oraz jak wyglądają relacje energetyczne pomiędzy poszczególnymi stanami elektronowymi. Oczywiście, aby zbadać mechanizm jakiejś reakcji chemicznej najpierw należy się upewnić, czy w badaniach uwzględniono

właściwe konfiguracje elektronowe substratów oraz czy prawidłowo przewidziano konfigurację elektronową produktu. Dlatego najpierw wykonałem obliczenia dla trzech struktur elektronowych cząsteczki p-ksylilenu: zamkniętopowłokowej struktury typu chinoidalnego (rys. 11a), oraz dwóch otwartopowłokowych struktur benzoidalnych – trypletowej (rys. 11b) oraz singletowej (rys. 11c). Przypuszczałem, że ewentualne uzyskanie którejkolwiek z założonych struktur otwartopowłokowych będzie wymagało pewnego zasobu energii (energii wzbudzenia) gdyż struktury te są dwurodnikami jednak trudno było tą wielkość oszacować bez wykonania odpowiednich obliczeń. P-ksylilen czyli 3,6-Bis(metyleno)-1,4-cykloheksadien, znany też jako p-chinodimetan jest prostym węglowodorem, który już od dłuższego czasu przyciągał uwagę również ze względu na zainteresowanie komercyjne. Strukturalnie pozostaje podobny do cząsteczki 1,4-benzochinonu poprzez podstawienie atomów tlenu grupami $-CH_2$. P-ksylilen nie jest stabilną cząsteczką ani w formie stałej ani ciekłej, jednakowoż pewne podstawione pochodne p-ksylilenu są stabilne, np. cząsteczka tetracyjanochinodimetanu (TCNQ)[24]. Pierwsze wzmianki w literaturze na temat p-ksylilenu pojawiają się na początku XX wieku kiedy Thiele[25] próbował zsyntetyzować p-ksylilen co nie udało się jemu, jednak udało się jemu uzyskać pochodną p-ksylilenu, mianowicie cząsteczkę $\alpha, \alpha', \alpha'', \alpha'''$ -tetrafenylo-p-ksylilenu, która od tamtego czasu często nazywana jest węglowodorem Thiela. Wysoka reaktywność niepodstawionego p-ksylilenu spowodowała że jego wyizolowanie nie było możliwe co w konsekwencji spowodowało zarzucenie badań nad zastosowaniem tego węglowodoru. Rozważano czysto teoretycznie istnienie p-ksylilenu [26], jednak dopiero w roku 1947 Szwarc wykazał, że p-ksylilen powstaje podczas pirolizy p-ksylenu [27, 28] pod obniżonym ciśnieniem jako biały polimerowy materiał, poli-p-ksylilen.

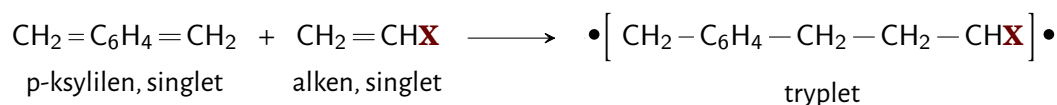
Cząsteczka p-ksylilenu jest dość ciekawa pod względem jej struktury elektronowej i problem jej najbardziej prawdopodobnej konfiguracji był już niejednokrotnie badany, również teoretycznie. Müller oraz Müller-Rodloff[29] jak również Müller i Tietz[30] zmierzili właściwości magnetyczne kilku znanych węglowodorów Cziczibabina i wykazali że cząsteczki planarne wykazują właściwości diamagnetyczne czyli że ich struktura jest typu chinoidalnego, podczas gdy struktury, w których występują zawady steryczne, wykazują właściwości paramagnetyczne. Węglowodór Thiela i węglowodór Cziczibabina były również tematem zaawansowanych badań teoretycznych[31, 32]. Później wykazano że te drugie posiadają strukturę dwurodnikową, benzoidalną. W roku 1945 Namiot i współpr.[33] badali teoretycznie strukturę chinoidalną p-ksylilenu, podobnie - Diatkina i Syrkin[34]. Z ich obliczeń metodami MO i GVB wynikało, że energia struktury trypletowej jest podobna do energii otwartopowłokowego singletu. Następnie Coulson[35] przy pomocy metody GVB obliczył, że chinoidalny p-ksylilen jest o około 12 kcal/mol niżej energetyczny niż odpowiednia struktura trypletu, nie uwzględnił on jednak struktury dwurodnikowej singletowej. Pullman[36] obliczył rzędy wiązań i walencyjności dla trypletu i zamkniętopowłokowego singletu. Okazało się, że dwie skrajne grupy metylenowe posiadają wysokie walencyjności w stanie zamkniętopowłokowego singletu i cała cząsteczka jest bardzo reaktywna co skutecznie pozbawiało możliwości syntezy tej cząsteczki. Później Koenig i współpr.[37], Dewar[38] jak również Alexandrova i Salcedo[18] badali struktury jonowe p-ksylilenu jak również wpływ podstawników na reaktywność zakładając że reakcja polimeryzacji parylenu biegnie na sposób jonowy, podczas gdy za powszechnie przyjęty mechanizm polimeryzacji parylenu uznano mechanizm rodnikowy.

W moich obliczeniach nieodzowne było wykorzystanie metod wielokonfiguracyjnych. Generalnie można różnymi metodami kwantowymi osiągnąć funkcję falową opisującą dwurodniki w stanie trypletowym, jednak uzyskanie otwartopowłokowego singletu jest praktycznie niemożliwe bez uwzględnienia metod mieszania konfiguracji. Ponadto, w takim postępowaniu należy dodatkowo pamiętać o tym, że porównywać odpowiednie stany elektronowe można wyłącznie na tym samym poziomie obliczeń, co w tym przypadku oznaczało konieczność przeprowadzenia serii obliczeń wielokonfiguracyjnych dla każdej ze struktur elektronowych. Dodatkowo zbadałem stosowność i skuteczność różnych metod wielokonfiguracyjnych w przypadku wszystkich trzech badanych stanów elektronowych jak również wpływ obecności funkcji dyfuzyjnych w bazie funkcji na jakość obliczeń. Obliczenia wykonano trzema różnymi metodami mieszania konfiguracji:

CIS, CISD, CASSCF. Dodatkowo dla porównań wykonano obliczenia metodą R(O)HF. Również obliczono poprawki uwzględniające korelację elektronową, metodami Møllera-Plesseta (MP2 oraz MRMP2). W przypadku obliczeń CASSCF w przestrzeni aktywnej umieszczono 4 orbitale π oraz cztery orbitale π^* z razem ośmioma elektronami. Podobnie wykonano obliczenia w przestrzeni CASSCF(2,2) uwzględniając tylko dwa orbitale SOMO w przypadku benzoidalnych dwurodników, jednak w przypadku chinoidalnego zamkniętopowłokowego singletu taka przestrzeń aktywna byłaby nieadekwatna i w tym wypadku ograniczyłem się do obliczeń CASSCF (8,8).

We wszystkich przypadkach narzucono symetrię D_{2h} na geometrię i funkcję falową p-ksylilenu. Dodatkowo, w przypadku obliczeń CASSCF(8,8) wykonano obliczenia z wykorzystaniem symetrii C_2 . Zrobiłem tak dlatego, że grupa symetrii D_{2h} zawiera więcej elementów symetrii niż grupa C_2 co może mieć w ogólności wpływ na wiarygodność obliczeń, pomimo tego, że w tych obliczeniach nie liczono ścieżki reakcji (wiadomo powszechnie, że policzenie hesjanu energii w stanie stacjonarnym uzyskanym dla narzuconej na funkcję falową symetrii może prowadzić do złej charakterystyki stanu stacjonarnego (w takich wypadkach najlepiej „odmrozić” symetrię funkcji falowej i narzucić symetrię jedynie na geometrię za pośrednictwem współrzędnych symetrii, jednak takie postępowanie prowadzi do tego, że taką konfigurację elektronową można będzie uzyskać jedynie za pośrednictwem stanu wzbudzonego co praktycznie przekreśla możliwość badania w normalny sposób ścieżki reakcji)). Dla stanu trypletowego i dla stanu zamkniętopowłokowego singletowego wykonałem też obliczenia bez narzuconej symetrii, czyli z symetrią C_1 .

Z obliczeń wielokonfiguracyjnych wyłonił się klarowny obraz prawdopodobieństwa występowania danej struktury elektronowej p-ksylilenu. Szczegółowe dane znajdują się w publikacji **H12**. Wyraźnie widać, że struktura chinoidalna jest najbardziej prawdopodobna zaś aby uzyskać dwurodniki potrzeba względnie sporego nakładu energii. Stan trypletowy charakteryzuje się energią blisko 40 kcal/mol wyższą niż stan zamkniętopowłokowy singletowy, jak wynika z obliczeń CASSCF (8,8) w bazie Pople'a 6-31+G(d). Stan singletowy dwurodnikowy jest około 100 kcal/mol wyższy energetycznie niż stan singletowy z zamkniętą powłoką (struktura chinoidalna). Uwzględnienie wysokiej symetrii D_{2h} nie wpłynęło na jakość obliczeń, gdyż porównując takie wyniki z wynikami uzyskanymi dla narzuconej symetrii C_2 i symetrii C_1 relacje energetyczne pozostały bardzo podobne. Również uwzględnienie funkcji dyfuzyjnych na atomach węgla w bazie funkcji nie wpłynęło na jakość obliczeń. Z obliczeń wynika również, że uwzględnienie metody CASSCF prowadzi do względnie najniższych relacji energetycznych w porównaniu do wyników obliczeń metodami CISD oraz CIS (w przypadku metody CIS wyniki bardzo odbiegają od wyników CASSCF i są podobne do wyników uzyskanych metodą z pojedynczym wyznacznikiem (HF)). Porównując najbardziej znaczące konfiguracje elektronowe w obliczeniach wielokonfiguracyjnych wyraźnie widać, że największe współczynniki CI występują dla tych konfiguracji, które odzwierciedlają pożądany stan elektronowy i obsadzone są orbitale wiążące.



Rysunek 12: Schematyczny zapis reakcji cząsteczki p-ksylilenu w stanie singletowym zamkniętopowłokowym z cząsteczką podstawionego podstawnikiem X alkenu w stanie zamkniętopowłokowym singletowym. W wyniku reakcji produkt (addukt) jest w stanie trypletowym.

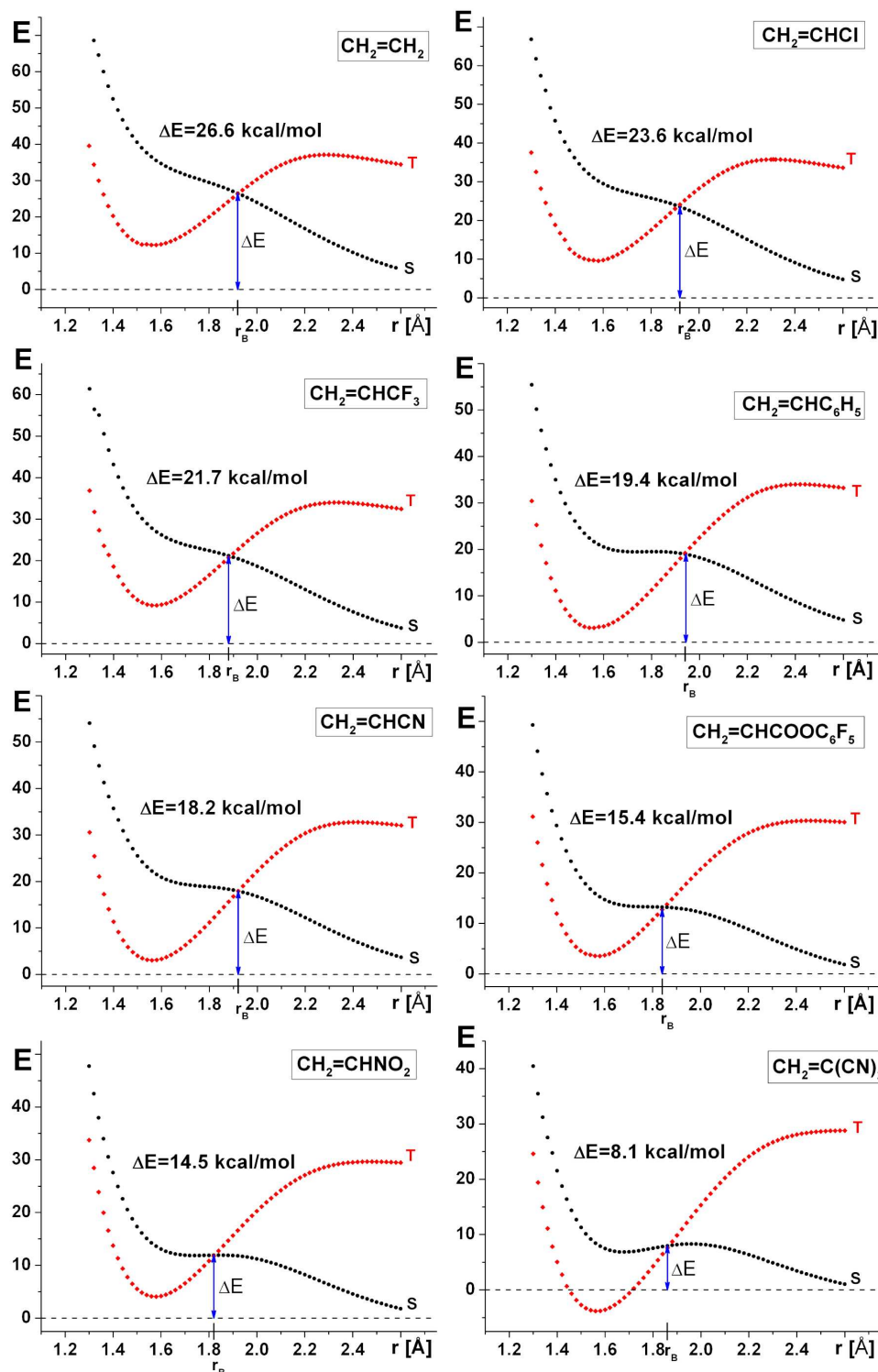
Po obliczeniach wielokonfiguracyjnych dla p-ksylilenu wyraźnie widać było, że ewentualna kopolimeryzacja parylenu i podstawionych alkenów inicjowana z udziałem cząsteczki p-ksylilenu (nie dwurodników dimerów lub dłuższych łańcuchów) wiodłaby poprzez strukturę elektronową chinoidalną monomeru parylenu. Wiadomo też, że alkeny występują w stanie podstawowym zamkniętopowłokowym singletowym, dlatego w kolejnym etapie przystąpiłem już do badania reakcji pomiędzy chinoidalnym p-ksylenem a zamkniętopowłokowym podstawionym alkenem, rys. 12.

W reakcji takiej z dwóch stanów singletowych zamkniętopowłokowych: cząsteczki p-ksylilenu i czą-

steczki alkenu, powstaje cząsteczka w stanie dwurodnikowym, trypletowym. W wyniku reakcji zmienia się więc całkowity spin układu. Oznacza to, że nie można badać przebiegu takiej reakcji w sposób „tradycyjny” poprzez najpierw przybliżenie a później obliczenie punktu siodłowego i jego scharakteryzowanie.

Podobnie, podążając od produktu w stanie trypletowym nie uzyskamy dwóch stanów singletowych zamkniętopowłokowych substratów startując z funkcji falowej dla trypletu. Jednak geometrie w reakcji syntezy, tj. od substratów do adduktu, lub w przeciwnym kierunku - reakcja analizy od produktu do substratów powinna odpowiadać temu samemu punktowi, w którym odległość pomiędzy reagującymi atomami dwóch substratów lub rozpadającego się produktu, będzie taka sama. Różny jednak będzie stan elektronowy. Dlatego w tego typu obliczeniach badaliśmy w zespole tą reakcję w sposób następujący: startując z dwóch cząsteczek zamkniętopowłokowych z całkowitym spinem układu wynoszącym zero zmniejszaliśmy odległość pomiędzy reagującymi atomami węgla jednocześnie optymalizując pozostałe stopnie swobody. Podobnie, startując ze stanu trypletowego produktu, zwiększaliśmy skokowo odległość jednocześnie optymalizując pozostałe stopnie swobody. Powstające w ten sposób krzywe energii dla pewnej odległości węgiel-węgiel przecinają się (rys. 13). Punkt przecięcia odpowiada najbardziej prawdopodobnej odległości, dla której dwie różne konfiguracje elektronowe: singletowa substratów i trypletowa produktu charakteryzują się tą samą energią całkowitą. Jest to przybliżenie właściwego stanu krytycznego na hipotetycznej krzywej opisującej reakcję przebiegającą ze zmianą spinu. Prawdopodobnie właściwy punkt krytyczny charakteryzuje się nieznacznie niższą energią dlatego, że taki sposób przybliżenia uwzględnia ciągle wymuszone konfiguracje elektronowe, w których stan elektronowy odpowiada stanowi elektronowemu danego punktu stacjonarnego substratu lub produktu podczas gdy najprawdopodobniej wypadkowy stan jest w przybliżeniu superpozycją takich stanów końcowych. Analogiczne obliczenia wykonano dla wszystkich podstawionych alkenów i dzięki temu można było porównać te przybliżone bariery energetyczne takiego procesu inicjacji kopolimeryzacji z barierami kinetycznymi znalezionymi wcześniej, dla reakcji dwurodnikowych dimerów z podstawionymi alkenami (publikacja **H14**) jak również z barierami kinetycznymi dla procesu polimeryzacji parylenów (publikacja **H13**). Widać wyraźnie (patrz rys. 13), że w ogólności w przypadku reakcji p-ksylilenu z alkenami bariery kinetyczne są znacznie wyższe niż w przypadku reakcji dwurodników dimerów z alkenami z odpowiednio takimi samymi podstawnikami. Na przykład reakcja (porównawcza) etylenu z p-ksylilenem to koszt około 26 kcal/mol, podczas gdy w przypadku reakcji dwurodnikowego dimeru z etylenem bariera energetyczna wynosi 10 kcal/mol. Bariera kinetyczna dla reakcji dicyjanoetyleny a więc substratu, który we wszystkich moich badaniach charakteryzował się najniższą barierą kinetyczną w badanych reakcjach, dla reakcji z p-ksylilenem wynosi około 8 kcal/mol, podczas gdy dla reakcji z dwurodnikowym dimerem p-ksylilenu ta bariera wynosi blisko 0 kcal/mol. Podobnie jest dla wszystkich podstawionych alkenów. Warto przypomnieć, że bariera kinetyczna znaleziona na tym samym poziomie obliczeń, dla reakcji inicjacji polimeryzacji parylenu, a więc reakcji dwóch cząsteczek p-ksylilenu prowadzącej do dwurodnikowego dimeru wynosi dla 3 różnych parylenów (N, C i D) około 15 kcal/mol. Zatem hipotetycznie, jeśli tylko podstawnik w cząsteczce alkeny jest na tyle skuteczny, że odpowiednia bariera kinetyczna reakcji inicjacji kopolimeryzacji z uwzględnieniem p-ksylilenu jest niższa niż bariera inicjacji polimeryzacji parylenu to taka reakcja byłaby energetycznie faworyzowana. Jak jednak widać z wyników moich badań (publikacja **H12**) odpowiednie bariery energetyczne tylko w przypadku nielicznych podstawników wynoszą około 15 kcal/mol, znacząco mniej jedynie w przypadku dwóch grup cyjankowych. W większości zbadanych przypadków, inicjacja reakcji kopolimeryzacji jest dużo kosztowniejsza energetycznie niż reakcja inicjacji polimeryzacji parylenu. Podobnie, reakcja rodników p-ksylilenu z cząsteczkami alkenów jest energetycznie znacząco bardziej faworyzowana niż reakcja p-ksylilenu z cząsteczkami alkenów gdyż odpowiednie bariery kinetyczne są znacznie niższe, w zależności od podstawnika - nawet kilkukrotnie niższe. Podsumowując ten etap badań można stwierdzić, że cząsteczka p-ksylilenu może brać udział w kopolimeryzacji parylenu z alkenami raczej nie na etapie inicjacji reakcji tworzenia dwurodnikowych di-

merów ale dopiero później, gdy odpowiednie dimery, trimery i dłuższe łańcuchy już powstały na skutek inicjacji polimeryzacji parylenu. Jedynie w przypadku niektórych podstawników jest możliwe aby p-ksylen reagował z cząsteczką alkenu.



Rysunek 13: Profile energii dla reakcji cząsteczki p-ksylenu z cząsteczkami podstawionych etylenów. Krzywe energii zostały wyznaczone dla stanu singletowego zamknięto-powłokowego (S) i dla stanu trypletowego (T) metodą DFT z funkcjonałem B3LYP z bazą dodatkową 6-31++G(d,p). Odległość r_B [Å] odpowiada odległości dla przybliżonej wysokości bariery kinetycznej, zaś linia pozioma odpowiada sumie energii odseparowanych cząsteczek p-ksylenu i podstawionego etylenu w ich stanach podstawowych, tj. zamknięto-powłokowych singletowych. Wartości względne energii na osi pionowej wyrażono w kcal/mol.

Etap badań nad aktywnością monomeru (cząsteczki p-ksylilenu) w reakcjach z cząsteczkami podstawionych alkenów został zakończony opublikowaniem wyników badań w pracy **H12**.

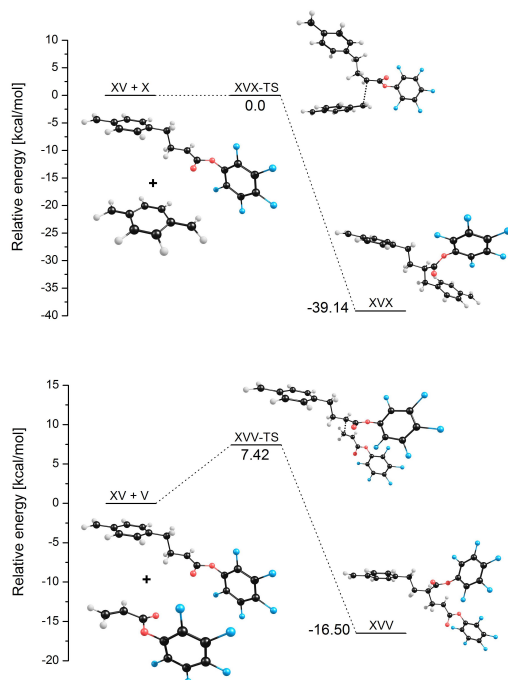
W dalszym etapie badań zająłem się szczegółowym opisem mechanizmów procesów kopolimeryzacji parylenowo-wynylowej. Sam pomysł prawdopodobieństwa istnienia takiej kopolimeryzacji zrodził się naturalnie na kanwie moich wyników poprzednich badań teoretycznych (prace **H11-H14** oraz **H9**) i wyników badań eksperymentalnych nad możliwością chemicznej funkcjonalizacji parylenów podczas ich polimeryzacji na aktywnym podłożu, które to badania wykonane zostały przez partnerów w projektach o akronimach MULTIPOL i PARYLENS (patrz zał. 4a pkt. II.H). Wydawało się już w tamtym czasie że ponieważ rodnikowe łańcuchy parylenu mogą reagować z odpowiednio podstawionymi cząsteczkami alkenów co prowadzi do dwurodnikowych produktów reakcji to następnie mogą być przyłączane kolejne cząsteczki alkenów lub kolejne cząsteczki p-ksylilenu. Takie zaś procesy charakteryzują kopolimeryzację. W swoich badaniach wykorzystałem metody kwantowe funkcjonału gęstości (DFT) do opisu energetyki i kinetyki poszczególnych reakcji jednocześnie charakteryzując je przy pomocy wartości entropii i entalpii aktywacji wykorzystując w tym celu klasyczny model stanów przejściowych i równanie Arrheniusa. Stałe szybkości reakcji zostały wyliczone dla temperatury 298 K i ciśnienia normalnego tj. równego 1013 hPa (1 atm) jednak dodatkowo, w przypadku niektórych reakcji, stałe szybkości wyliczono również dla obniżonego ciśnienia (10 Pa), tj. takiego, które jest wykorzystywane w procesach technologicznych CVD parylenu na kroplach cieczy. Stałe szybkości zostały następnie wykorzystane w równaniach kopolimeryzacji w dwóch modelach: meru końcowego (model terminalny) i dwóch merów końcowych (model penultimate). W modelu terminalnym z założenia współczynniki reaktywności zależą od struktury wyłącznie reaktywnych jednostek końcowych (kończących łańcuch) i przyłączanych monomerów i dlatego dla potrzeb takiej analizy zbadano 4 prawdopodobne ścieżki propagacji łańcuchów, tj. takie, które uwzględniają możliwość przyłączenia cząsteczki p-ksylilenu (X) lub cząsteczki podstawionego alkenu (V) do reaktywnego końca łańcucha: (1) $\sim\sim X^\bullet + X \rightarrow \sim\sim XX^\bullet$ (k_{xx}), (2) $\sim\sim X^\bullet + V \rightarrow \sim\sim XV^\bullet$ (k_{xv}), (3) $\sim\sim V^\bullet + X \rightarrow \sim\sim VX^\bullet$ (k_{vx}), (4) $\sim\sim V^\bullet + V \rightarrow \sim\sim VV^\bullet$ (k_{vv}), gdzie k (w nawiasach) odpowiadają stałym szybkości odpowiednich reakcji. Przekształcając w modelu terminalnym równanie kinetyczne opisujące zanik monomerów (ich wbudowywanie w istniejący reaktywny łańcuch) i wprowadzając oznaczenia na tzw. współczynniki reaktywności komonomerów $r_x = k_{xx}/k_{xv}$, $r_v = k_{vv}/k_{vx}$ oraz posługując się ułakami molowymi dla stężeń p-ksylilenu i cząsteczek alkenów można uzyskać analityczną postać równania polimeryzacji, które pozwala obliczać ułamki molowe merów w łańcuchach kopolimerów zakładając natychmiastowy (różniczkowy) stopień przereagowania monomerów. Dodatkowo w swojej pracy wykorzystałem również równanie kopolimeryzacji uwzględniające większy zakres zmiany stopnia przereagowania monomerów [39, 40, 41, 42, 43, 44, 45] co pozwalało na obliczenie zmiany składów merów w łańcuchach dla zadanych stopni przereagowania monomerów. Wyliczone metodami kwantowymi stałe szybkości reakcji kopolimeryzacji pozwoliły też na bardziej szczegółowe poznanie sekwencyjnej dystrybucji merów w łańcuchach kopolimerów, stosując analizę łańcuchów Markowa [46, 47]. Dzięki obliczeniu prawdopodobieństw wystąpienia sekwencji merów w łańcuchach oraz średnich długości sekwencji można było szczegółowo zbadać strukturę pierwszorzędową łańcuchów kopolimerów w sposób analogiczny do badań struktury pierwszorzędowej nici białek i kwasów nukleinowych.

W przypadku niektórych reakcji wykorzystano też model dwóch merów końcowych. Model ten początkowo opracowany był przez Merza i współpracowników [48], którzy zauważyli że czasami wpływ dalszych sąsiadów merów w łańcuchu jest istotny. W swojej pracy wykorzystałem tzw. wariant bezpośredni modelu dwóch merów końcowych [49, 50, 51]. W tym celu obliczono najpierw dla danej reakcji osiem stałych szybkości w taki sposób aby rozróżnić rodzaj dwóch ostatnich merów w łańcuchu oraz rodzaj przyłączanego monomeru, tj. cząsteczki p-ksylilenu (X) lub cząsteczki podstawionego alkenu (V): (1) $\sim\sim XX^\bullet + X \rightarrow \sim\sim XXX^\bullet$ (k_{xxx}), (2) $\sim\sim VX^\bullet + X \rightarrow \sim\sim VXX^\bullet$ (k_{vxx}), (3) $\sim\sim VV^\bullet + X \rightarrow \sim\sim VVX^\bullet$ (k_{vvx}), (4) $\sim\sim XV^\bullet + X \rightarrow \sim\sim XVX^\bullet$ (k_{xvx}), (5) $\sim\sim XX^\bullet + V \rightarrow \sim\sim XXV^\bullet$ (k_{xxv}), (6) $\sim\sim VX^\bullet + V \rightarrow \sim\sim V XV^\bullet$ (k_{vxv}), (7) $\sim\sim VV^\bullet + V \rightarrow \sim\sim VVV^\bullet$

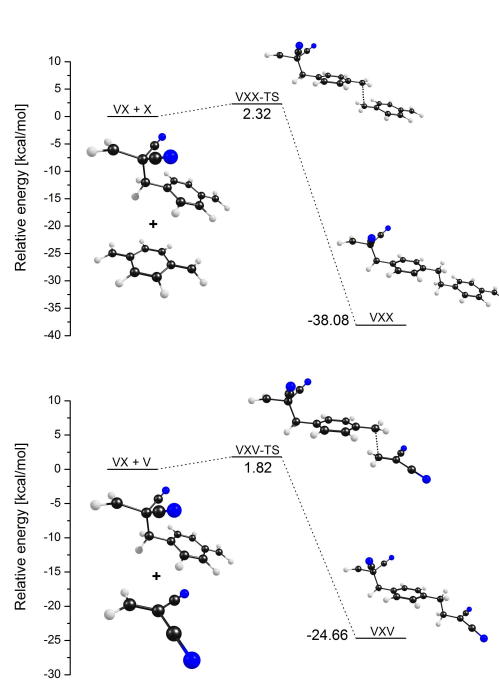
(k_{vvv}), (8) $\sim\sim XV^\bullet + V \rightarrow \sim\sim XVV^\bullet$ (k_{xvv}). Następnie wyliczono współczynniki reaktywności, w tym modelu - 4 współczynniki: $r_x = k_{xxx}/k_{xxv}$, $r'_x = k_{vxx}/k_{v xv}$, $r_v = k_{vvv}/k_{vvx}$, $r'_v = k_{xvv}/k_{xvx}$, które pozwoliły już na obliczenie odpowiedników współczynników reaktywności komonomerów w modelu terminalnym:

$$\bar{r}_x = r'_x \frac{f_x r_x + f_v}{f_x r'_x + f_v}, \quad \bar{r}_v = r'_v \frac{f_v r_v + f_x}{f_v r'_v + f_x},$$

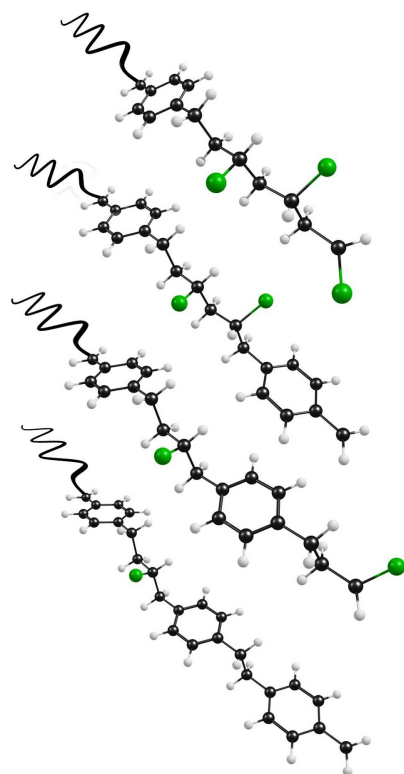
Metodą DFT przy wykorzystaniu funkcjonału B3LYP[52, 53] zlokalizowano najpierw wszystkie stany stacjonarne odpowiednich reakcji kopolimeryzacji zgodnie z przyjętymi modelami kinetycznymi, tj. modelem terminalnym i modelem dwóch merów końcowych uwzględniając wszystkie przyjęte w obliczeniach podstawniki w cząsteczkach alkenów, analogiczne do już wcześniej wykorzystywanych, tj. H, Cl, CN, CF₃, NO₂, C₆H₅, COOC₆F₅. Wybór takich podstawników pozwolił na późniejsze porównania wyników z wynikami już wcześniej otrzymanymi dla reakcji inicjacji polimeryzacji, przyłączania cząsteczek alkenów do dimerów i trimerów zainicjowanych łańcuchów parylenu oraz dla reakcji przyłączania alkenów do cząsteczek p-ksylilenu i, tak jak wcześniej, pozwolił też na określenie wpływu podstawników na reaktywność w danych analizowanych reakcjach chemicznych. W tym przypadku, jednakowoż, ilość możliwych kombinacji reakcji przyłączania odpowiednich monomerów do odpowiednio zakończonych aktywnych końców łańcuchów kopolimerów była względnie spora co pozwoliło już na tym etapie badań, tj. jeszcze przed uzyskaniem wyników z analizy kinetyki kopolimeryzacji, na sformułowanie pierwszych wniosków. Przykładowe diagramy energetyczne wybranych reakcji kopolimeryzacji znajdują się na rys. 14, 15 i 17.



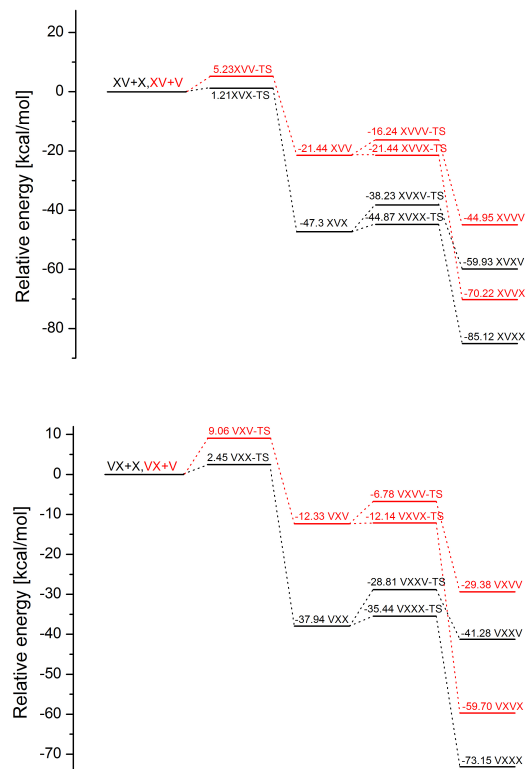
Rysunek 14: Profile energii reakcji $XV + V \rightarrow XVX$ (u góry) oraz $XV + V \rightarrow XVV$ (u dołu). Tutaj podstawnikiem w cząsteczce alkenu był $-\text{CHCOOC}_6\text{F}_5$. Pokazano też odpowiednie struktury w punktach stacjonarnych.



Rysunek 15: Profile energii reakcji $VX + X \rightarrow VXX$ (u góry) oraz $VX + V \rightarrow VXV$ (u dołu). Tutaj podstawnikiem w cząsteczce alkenu był $=(\text{CN})_2$. Pokazano też odpowiednie struktury w punktach stacjonarnych.



Rysunek 16: Optymalne struktury wybranych kopolimerów parylenu i chloroetylenu (od góry do dołu: XVVV, XVVX, XVXV i XVXX). X oznacza mer p-ksylilenu, zaś V - mer elkenu.



Rysunek 17: Profile energii reakcji przyłączania X (czarne) oraz V (czerwone) do ~XV (górny diagram) oraz do ~VX (dolny diagram). X oznacza mer p-ksylilenu, zaś V - mer alkeny.

Analizując bowiem energie aktywacji a później stałe szybkości reakcji można dojść do wniosku że wyraźnie zarysował się pewien trend, mianowicie w przypadku reakcji przyłączania cząsteczek p-ksylilenu (X) do dowolnych końców łańcuchów kopolimerów, tj. do końców zawierających mer pochodzący od p-ksylilenu lub mer winylowy zawsze uzyskuje się bariery kinetyczne kilkukrotnie niższe niż w przypadku analogicznej reakcji przyłączania cząsteczki podstawionego alkeny, zaś wyliczone stałe szybkości reakcji są o kilka rzędów wielkości niższe. Relacje takie wskazywały na wyraźnie większą reaktywność cząsteczek p-ksylilenu niż cząsteczek alkenów w reakcjach kopolimeryzacji. Podobna relacja obowiązuje również dla obliczonych barier termodynamicznych co wskazuje na znacznie większą trwałość powstających, dłuższych o jeden mer, łańcuchów kopolimerów po przyłączeniu p-ksylilenu niż po przyłączeniu cząsteczki alkeny. Tutaj różnice dla analogicznych reakcji i dla tych samych podstawników wahają się od 2- do 3-krotnych różnic wartości wyliczonych barier, pomimo tego, że zarówno w przypadku reakcji przyłączania alkeny jak i w przypadku przyłączania p-ksylilenu bariery termodynamiczne są mniejsze od zera.

Następnie obliczono współczynniki reaktywności dla wszystkich przypadków podstawników obecnych w cząsteczkach alkenów i korzystając z równania kopolimeryzacji uzyskano diagram kopolimeryzacji (praca **H6** rys. 5), który w przypadku wszystkich uwzględnionych podstawników obecnych w cząsteczkach alkenów charakterystycznie przypomina diagram dla tzw. ekstremalnych kopolimerów idealnych, czyli takich, dla których współczynniki reaktywności różnią się znacznie, tutaj od kilku do kilkunastu rzędów wielkości. Dla uwzględnionych w obliczeniach podstawionych alkenów największe różnice w obliczonych współczynnikach reaktywności występują dla etylenu a najniższe dla nitroetylenu. W przypadku cząsteczek etylenu z podstawnikami, które uwzględnione zostały we wcześniejszych badaniach eksperymentalnych przez współpracowników w projekcie MULTIPOL, i dla których wykazano rzeczywistą chemiczną funkcjonalizację, obliczone współczynniki reaktywności: r_x oraz r_v , różniły się o około 9 rzędów wielkości, przy czym r_v był zawsze mniejszy. Również na tym etapie badań wskazywało to na znaczną różnicę reaktyw-

ności w przypadku cząsteczek podstawionych alkenów i cząsteczek p-ksylilenu przy wydłużaniu zainicjowanych łańcuchów kopolimerów, bez względu na to, czy końcowy mer rodnikowego łańcucha pochodził od p-ksylilenu czy też od alkenu. Z uzyskanego diagramu polimeryzacji (praca **H6** rys. 5) można wnioskować również że nawet duże zmniejszenie stężenia cząsteczek p-ksylilenu w fazie gazowej nie wpływa znacznie na zmianę „stężenia” merów p-ksylilenowych w powstającym łańcuchu kopolimeru, podobnie jak znaczny wzrost stężenia cząsteczek alkenów nie powoduje wzrostu „stężenia” merów pochodzących od wbudowywanych alkenów. Z tych obliczeń wynikało, że alkeny są znacznie mniej reaktywne od cząsteczek p-ksylilenu, nawet kiedy uwzględniano te podstawniki, które obecne w cząsteczkach alkenów ewidentnie wpływały na reaktywność paryleny z ciekłym podłożem, co udowodniono wcześniej eksperymentalnie (patrz praca **H10**). Należy pamiętać że wyliczony diagram polimeryzacji uwzględniał jedynie modelowy natychmiastowy (różniczkowy) stopień przereagowania komonomerów tymczasem hipotetycznie możliwe jest że stopień przereagowania monomerów będzie zmienny i zależny od aktualnego ułamka molowego mieszaniny komonomerów. Obliczając stopień przemiany komonomerów w funkcji składu początkowego wyrażonego przez ułamki molowe mieszaniny[41] (patrz praca **H06**, diagramy na rysunkach 6 i 7) można jednak dojść do wniosku że dla dowolnych ułamków molowych stężenie p-ksylilenu w mieszaninie spada bardzo szybko w porównaniu do stężenia alkenów. Odwrotna sytuacja obecna jest w przypadku „stężenia” merów pochodzących od p-ksylilenu w łańcuchu gdzie dla dowolnych ułamków molowych mieszaniny komonomerów ilość wbudowywanych jednostek p-ksylilenowych jest znacząco większa niż ilość wbudowywanych jednostek merów pochodzących od alkenów. Zatem również w tym przypadku reaktywność alkenów okazała się znacząco mniejsza niż reaktywność p-ksylilenów przy czym okazało się że nawet znacząca zmiana stężenia alkenów w porównaniu do stężenia cząsteczek p-ksylilenu w mieszaninie nie prowadzi do zmiany tego trendu.

Aby ocenić następnie samą strukturę 1-rzędową łańcuchów kopolimerów parylenowo-winylowych a więc obecną sekwencję merów X i merów V w łańcuchach kopolimerów zastosowałem metodę analizy łańcuchów Markowa[46, 47]. Posiadając wyliczone wcześniej stałe szybkości reakcji obliczyłem prawdopodobieństwa wystąpienia sekwencji merów w łańcuchach (patrz praca **H06** diagramy na rysunkach 6 i 7) oraz średnie długości sekwencji, patrz tabela 1.

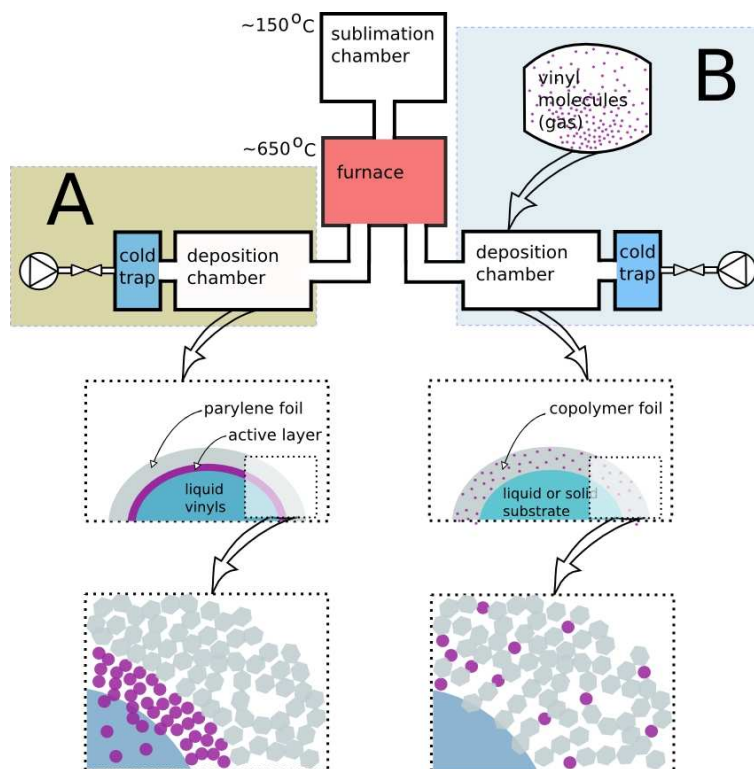
Tablica 1: Średnie długości sekwencji merów X i merów V w łańcuchach kopolimerów dla czterech ułamków molowych (f_x i f_v) mieszaniny komonomerów wyliczone dla przypadku każdego z podstawionych alkenów.

podst.	$f_x = 20$	$f_v = 80$	$f_x = 40$	$f_v = 60$	$f_x = 60$	$f_v = 40$	$f_x = 80$	$f_v = 20$
	X	V	X	V	X	V	X	V
H	6438516.082	1.000	17169374.536	1.000	38631091.491	1.000	103016241.915	1.000
Cl	78247.393	1.001	208658.048	1.000	469479.357	1.000	1251943.286	1.000
CF ₃	52899.551	1.000	141063.802	1.000	317392.304	1.000	846377.812	1.000
C ₆ H ₅	31972.154	1.000	85257.410	1.000	191827.923	1.000	511539.462	1.000
CN	730.167	1.000	1945.444	1.000	4376.000	1.000	11667.667	1.000
COOC ₆ F ₅	82.573	1.000	218.527	1.000	490.437	1.000	1306.164	1.000
NO ₂	59.668	1.006	157.449	1.002	353.010	1.001	939.693	1.000
(CN) ₂	2.240	1.000	4.306	1.000	8.437	1.000	20.833	1.000

Analiza długości sekwencji merów X i V w łańcuchach kopolimerów prowadzi do wniosku że w ogólności to mery X, tj. te pochodzące od cząsteczek p-ksylilenu, zdecydowanie przeważają licznie. W przypadku odnośnikowego etylenu, chloroetyleny, trifluorometyloetyleny oraz benzyloetyleny jest nawet mało prawdopodobne aby zauważyć w całych łańcuchach kopolimerów choćby jedną jednostkę winylową ze względu na fakt że, jak potwierdzono doświadczalnie, długość łańcuchów polimerów parylenowych waha się od 2 do 4 tys. merów w jednym łańcuchu. W przypadku pozostałych uwzględnionych podstawników w cząsteczkach etylenów widać wyraźnie, że ilość merów V w łańcuchu jest znacznie mniejsza niż w przypadku merów X. Jedynie obecność dwóch grup cyjankowych prowadzi do sytuacji, w której łańcuch kopolimerowy zawiera aż nawet blisko 1 mer winylowy na dwa mery X jeśli tylko ułamki molowe p-ksylilenu i cząsteczek alkenów

f_v/f_x wynoszą aż nawet 4.

Wszystkie wyniki badań teoretycznych kopolimeryzacji parylenowo-wynylowej prowadzą w ogólności do wniosku iż co prawda cząsteczki elkenów podstawionych odpowiednimi grupami elektroujemnymi mogą reagować w procesie CVD z polimeryzującym parylenem to jednak ich reaktywność jest zdecydowanie mniejsza niż reaktywność kolejnych dostarczanych cząsteczek p-ksylilenu. Prowadzi to w końcu do takiej struktury łańcuchów kopolimerów, w których ilość merów X jest zdecydowanie większa niż ilość merów V. W całym więc materiale kopolimerowym efekt byłby taki jakby tylko w niektórych jego miejscach znajdowały się sporadycznie dodatki winylowe, podczas gdy prawie cały materiał pozostawałby prawie czystym parylenem, patrz rys. 18.



Rysunek 18: Schematyczna reprezentacja metody LPCVD z uwzględnieniem reaktywnego podłoża w fazie ciekłej (A) oraz z uwzględnieniem kopolimeryzacji parylenowo-wynylowej zachodzącej w fazie gazowej (B). Na drodze B konieczne jest uwzględnienie dodatkowego parownika i dyfuzora dołączonych do tradycyjnej aparatury z komorą reaktora, w którym dochodzi do polimeryzacji na odpowiednim nośniku. Zaznaczono schematyczny wygląd funkcjonalnych powłok wytwarzanych w procesach A oraz B.

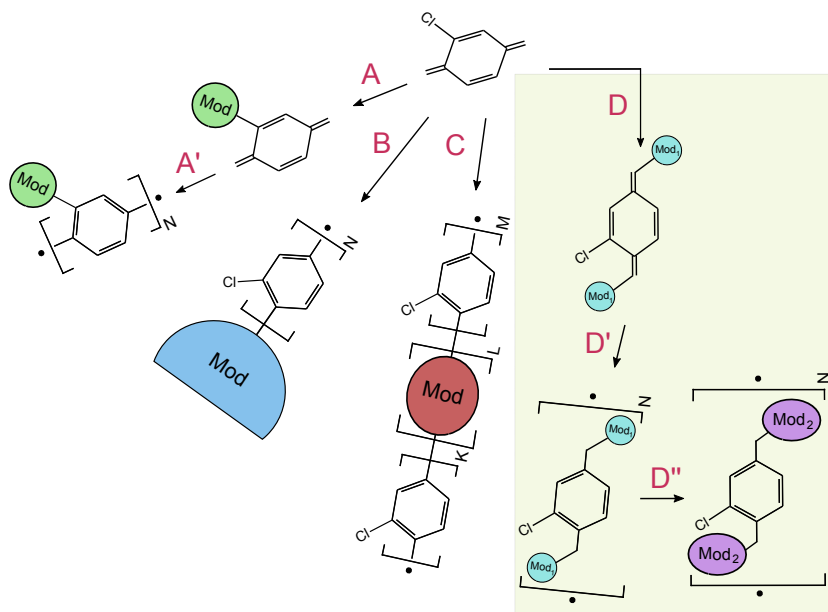
Trzeba jednak pamiętać o dwóch ważnych kwestiach. Mianowicie w przypadku pierwszej z nich - polimeryzacja zachodzić może na aktywnym nośniku ciekłym jak również w fazie gazowej poprzez dołączenie do aparatury dodatkowego parownika i dyfuzora dla cząsteczek alkenów. Jeśli zaś warstwa parylenu mogłaby wzrastać na ciekłym podłożu zawierającym aktywne cząsteczki alkenów to prawdopodobnie po pewnym czasie u dołu warstwy parylenu wytworzyłaby się folia polimeru winylowego przy czym byłby on przyłączony chemicznie do istniejących, zainicjowanych łańcuchów parylenu. Cząsteczki p-ksylilenu są bowiem znacznie bardziej reaktywne i dość szybko prowadzą do inicjacji polimeryzacji parylenu a dalej dość łatwo wbudowują się jako kolejne jednostki do istniejących łańcuchów rodnikowych. Z kolei znacznie mniej reaktywne cząsteczki alkenów w obecności zainicjowanych rodnikowych łańcuchów parylenu mogłyby wchodzić z nimi w reakcje i inicjować kopolimery przy czym same ze sobą raczej nie inicjowałyby polimeryzacji winylowej. W przypadku drugiej kwestii trzeba zdać sobie sprawę, że badania nad kopolimeryzacją uwzględniały co prawda powstawanie najważniejszego rdzenia samych łańcuchów, również - obecność mniej lub bardziej wpływających na reaktywność podstawników, to jednak nie uwzględniały możliwości wykorzystania podstawników docelowych, które mogą być strukturalnie dłuż-

sze, większe a nawet bardzo duże w porównaniu do podstawników użytych do badań nad samą reaktywnością. W takiej sytuacji kopolimer parylenowo-wynylowy, choćby i z względnie małą ilością wbudowanych cząsteczek alkenów (w łańcuchach - merów V) mógłby morfologicznie wyglądać znacznie inaczej niż polimer parylenowy. Obecność bowiem większych grup funkcyjnych w reaktywnych alkenach spowodowałaby, że mogłyby powstawać lokalnie miejsca puste lub w ogóle rzadsze. Takie podstawniki mogłyby więc być użyte choćby do uzyskiwania materiałów o innych właściwościach optycznych czy mechanicznych. Ponadto, możliwość wbudowywania merów V w łańcuchy otwiera również drogę do wykorzystania takich podstawników, które mogą dalej reagować tak aby tworzyć wiązania chemiczne pomiędzy łańcuchami. Również takie rozwiązania mogłyby prowadzić do żądanych zmian właściwości mechanicznych. Metody teoretyczne mogłyby w takiej sytuacji dostarczyć również bezpośrednich informacji o charakterze struktury docelowych układów kopolimerowych.

Etap badań nad kopolimeryzacją parylenowo-wynylową zakończony został opublikowaniem wyników badań w pracy **H6**.

W kolejnym etapie badań zająłem się możliwościami polimeryzacji cząsteczek p-ksylilenu podstawionych atomami chloru. Obecnie najpopularniejszymi parylenami w zastosowaniach technologicznych są paryleny N, C i D, rys. 3. Wszystkie one charakteryzują się dość podobną tendencją do polimeryzacji przy czym polimeryzacja ta zachodzi względnie łatwo nawet w temperaturze pokojowej i, jak to już wcześniej zbadano, bariery kinetyczne polimeryzacji są dość niskie (patrz praca **H13**). W kolejnych badaniach, w szczególności tych, które zostały zakończone publikacją **H6**, wykazano że cząsteczki p-ksylilenu mogą brać udział w kopolimeryzacji z cząsteczkami podstawionych alkenów, jeśli tylko podstawniki obecne w cząsteczkach alkenów są wystarczająco silnie elektroujemne lub wywołują efekt sprzężenia orbitali π . Jednak jak się okazało, kopolimeryzacja parylenowo-wynylowa zdominowana jest zasadniczo przez wysoką reaktywność p-ksylilenu w porównaniu do reaktywności cząsteczek alkenów i prawie całe łańcuchy kopolimerowe zbudowane są z jednostek merów pochodzących od p-ksylilenu, nie zaś od funkcjonalizujących alkenów. Co więcej, można łatwo powiązać tą regułę z barierami kinetycznymi i stałymi szybkości odpowiednich reakcji kopolimeryzacji tj. takich, w których cząsteczki p-ksylilenu lub cząsteczki alkenów przyłączane są do rodnikowych łańcuchów zakończonych merami winylowymi lub takimi, które pochodzą od wbudowanego p-ksylilenu. Wykazano również że stężenie cząsteczek reagujących alkenów i cząsteczek p-ksylilenu nie wpływa znacząco na odwrócenie tej tendencji. Można zatem stwierdzić, że to czynnik energetyczny związany ze zmianą struktury elektronowej odgrywa w całym procesie zachodzącym w fazie gazowej największą rolę. Jeśli więc nawet silnie elektroujemne podstawniki obecne w cząsteczkach alkenów, efekt sprzężenia orbitali π i duże stężenie cząsteczek alkenów w komorze reakcyjnej nie prowadzą do znacznych zmian w reaktywności alkenów w czasie kopolimeryzacji parylenowo-wynylowej to możnaby spróbować zmniejszyć reaktywność cząsteczek p-ksylilenu. Takie były pierwsze założenia i zamierzenia w kolejnych etapach badań nad polimeryzacją parylenów i ich chemiczną funkcjonalizacją.

Funkcjonalizacja parylenu „w locie” (ang. on the fly) poprzez uwzględnienie reaktywnego podłoża zawierającego podstawione cząsteczki alkenów jest tylko jedną z możliwych dróg uzyskiwania kopolimerów opartych o parylen i dalej funkcjonalnych warstw osadzanych na dowolnych nośnikach, również ciekłych. Konkurencyjną metodą jest wykorzystywanie w procesie polimeryzacji funkcjonalizowanych [2.2]paracyklofanów z szeroką gamą podstawników obecnych w pierścieniach aromatycznych. Podstawnikami, które z powodzeniem były w takiej metodzie wykorzystywane były grupy: alkilowe, karboksylowe, hydroksylowe, aminowe i halogenki[54, 55, 56, 57, 58, 59, 12]. Innym jeszcze rozwiązaniem, wykorzystanym przez McCarthyego oraz Herrera-Alonso, była substytucja elektrofilowa w pierścieniu aromatycznym[60]. Były też udane próby uzyskania utlenionych powierzchni polimeru z wykorzystaniemn plazmy[61, 62] i fotoutleniania[63, 64], jednak można je sklasyfikować jako metody fizycznej, nie chemicznej, modyfikacji parylenu. Schematycznie dostępne drogi chemicznej funkcjonalizacji parylenu przedstawiono na rys. 19.



Rysunek 19: Częsteczki p-ksylilenu mogą być poddawane różnym modyfikacjom aby uzyskać pożądaną mikrostrukturę wytworzoną w technologii CVD. W metodzie A (i w polimeryzacji A) uwzględnia się zmodyfikowane wcześniej monomery co konsekwentnie prowadzi do uzyskania łańcuchów, w których każdy mer jest inny niż w przypadku czystego parylenu N. W metodzie tej podstawniki znajdują się w położeniach w pierścieniach aromatycznych. W metodzie B wymaga się aby proces CVD przebiegał z uwzględnieniem aktywnego podłoża, na przykład specyficznych cząsteczek alkenów w fazie ciekłej. Wytworzona w ten sposób folia parylenu docelowo powinna posiadać jedną stronę chemicznie różną od drugiej strony, co również oznacza, że dalszy blokowy wzrost parylenu odbywa się na warstwie funkcjonalnej. W metodzie C wykorzystuje się kopolimeryzację w fazie gazowej, tj. pomiędzy cząsteczkami np. alkenów i monomerów parylenu. Stosunki liczb K, L i M zależą od kinetyki odpowiednich reakcji oraz od ułamków molowych substratów. W metodzie D uwzględnia się podstawniki alifatyczne w cząsteczkach monomerów, np. atomy chloru. Następująca dalej, względnie łatwo-zachodząca, polimeryzacja albo podstawienie in-situ mogą prowadzić do uzyskania kolejnych typów modyfikowanych parylenów.

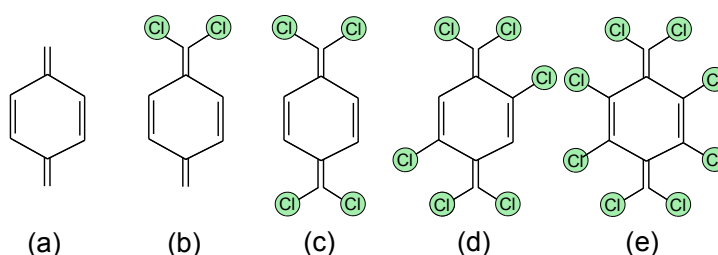
Parylen C był już wykorzystywany jako materiał biokompatybilny w zastosowaniach mikroprzepływów i w układach rozwiązujących problem tzw. kopmpletnej analizy w skali mikro - μ TAS (ang. micro Total Analysis System)[65, 66], które wykorzystywano do analizy detekcji fluorescencji. Jednak sam parylen C charakteryzuje się względnie wysoką autofluorescencją co praktycznie przekreśla możliwość wykorzystania go jako materiału w układach służących detekcji promieniowania fluorescencyjnego. Z kolei parylen-HT czyli parylen, w którego strukturze wodory alifatyczne zostały zastąpione atomami fluoru, i który charakteryzuje się niską autofluorescencją oraz malejącą autofluorescencją po naświetleniu promieniami UV może być w aplikacjach typu μ TAS swobodnie wykorzystywany[67].

P-ksylilen i jego chloropochodne wykazują ciekawe różnice w swoich właściwościach chemicznych. Itoh i współpr. pokazali, że w ogólności im więcej atomów chloru zastępujących atomy wodoru w strukturze p-ksylilenu tym mniejsza staje się reaktywność p-ksylilenu[68]. Czysty p-ksylilen powstaje tylko w fazie gazowej i jest tak bardzo reaktywny, że nawet w temperaturze -78°C spontanicznie polimeryzuje. Podstawienie jednego lub dwóch atomów wodoru w pierścieniu aromatycznym atomami chloru nie zmienia reaktywności i zarówno 2-chloro-p-ksylilen jak i 2,5-dichloro-p-ksylilen również polimeryzują w niskich temperaturach i nie mogą być wyizolowane. Przy pomocy spektroskopii elektronowego rezonansu spinowego (ESR) wykazano, że tuż po zakończeniu osadzania warstw polimerowych połowiczny czas „życia” rodników łańcuchów poli(p-ksylilenu) i poli(2,5-dichloro-p-ksylilenu) wynosi odpowiednio 20 min. i 21 h[69]. Podstawienie terminalnych (alifatycznych) atomów wodoru atomami chloru znacząco zmniejsza reaktywność p-ksylilenu. 7,7,8,8-tetrachloro-p-ksylilen[70, 71] i 2,5,7,7,8,8-heksachloro-p-ksylilen[72] mogą być wyizolowane w formie żółtych kryształów, które są względnie trwałe w tempera-

turze poniżej 0°C ale już w temperaturze pokojowej powoli polimeryzują[72]. 2,3,5,6,7,7,8,8-octachloro-p-ksylilen (perchloro-p-ksylilen) jest natomiast stabilny nawet w wyższych temperaturach i w ogóle nie polimeryzuje. Podobne zachowanie takich monomerów obserwuje się w trakcie reakcji kopolimeryzacji z cząsteczkami alkenów. Na przykład nie obserwowano kopolimeryzacji styrenu i p-ksylilenu kiedy przepuszczano je przez komorę pirolizy[73], gdyż p-ksylilen jest zbyt reaktywny. Jednak zarówno 7,7,8,8-tetrachloro-p-ksylilen jak również 2,5,7,7,8,8-heksachloro-p-ksylilen kopolimeryzują zarówno ze styrenem, octanem winylu, akrylonitrylem i metakrylanem metylu[72]. Diagramy kopolimeryzacji 7,7,8,8-tetrachloro-p-ksylilenu i 2,5,7,7,8,8-heksachloro-p-ksylilenu ze styrenem wskazują że 2,5,7,7,8,8-heksachloro-p-ksylilen kopolimeryzuje lepiej niż 7,7,8,8-tetrachloro-p-ksylilen, tzn. z większym udziałem procentowym merów pochodzących od styrenu w łańcuchach[72]. Wyliczone dla takich kopolimeryzacji współczynniki reaktywności również wskazują na większą reaktywność 7,7,8,8-tetrachloro-p-ksylilenu niż 2,5,7,7,8,8-heksachloro-p-ksylilenu.

W swojej pracy chciałem zbadać jakościową i ilościową zależność reaktywności chloropochodnych p-ksylilenu w reakcjach polimeryzacji. W celu odwzorowania jakościowego i ilościowego wpływu obecności atomów chloru podstawiających atomy wodoru w cząsteczce p-ksylilenu na reaktywność w poszczególnych etapach polimeryzacji, jak również w celu ustalenia wpływu położenia atomów chloru w substratach (położenie alifatyczne lub aromatyczne), jak również ich ilości, zbudowano następujące substraty p-ksylilenu i jego chloropochodnych: (a) p-ksylilen (dla porównania), (b) 7,7-dichloro-p-ksylilen, (c) 7,7,8,8-tetrachloro-p-ksylilen, (d) 2,5,7,7,8,8-heksachloro-p-ksylilen, (e) 2,3,5,6,7,7,8,8-oktachloro-p-ksylilen (tj. perchloro-p-ksylilen). Ich struktura została zaprezentowana na rys. 20. W przypadku polimeryzacji cząsteczek 7,7-dichloro-p-ksylilenu, możliwe są zarówno reakcje z uwzględnieniem grupy $-CCl_2$ lub też grupy $-CH_2$ p-ksylilenu co zostało rozróżnione i w każdym z przypadków zbadane. Reakcje polimeryzacji podzielono na inicjację i propagację, przy czym w tym drugim przypadku prowadzono obliczenia do uzyskania tetramerów, zaś w przypadku polimeryzacji 7,7-dichloro-p-ksylilenu obliczenia zakończono na trimerze.

Rysunek 20: Struktury p-ksylilenu (a) i jego chloropochodnych: 7,7-dichloro-p-ksylilenu (b), 7,7,8,8-tetrachloro-p-ksylilenu (c), 2,5,7,7,8,8-hexachloro-p-ksylilenu (d), 2,3,5,6,7,7,8,8-oktachloro-p-ksylilenu (perchloro-p-ksylilenu) (e).



Każdy z etapów polimeryzacji badany był metodami funkcjonału gęstości przy wykorzystaniu funkcjonału korelacyjno-wymennego B3LYP[74, 75, 76] oraz bazy funkcji def2-TZVP[77]. W przypadku większości badanych dróg reakcji uwzględniono dodatkowo funkcjonał PBE0[78]. Funkcjonały B3LYP i PBE0 są funkcjonałami hybrydowymi tj. takimi, które zawierają część energii wymiennej Hartree-Focka, przy czym funkcjonał PBE0 jest bardziej *ab initio* gdyż nie zawiera żadnych dopasowywanych empirycznie parametrów[79, 80]. Dwurodniki były traktowane jako stany trypletowe w schemacie UHF a więc takim, w którym każdy spinorbital zawierał inną część przestrzenną. W przypadku wszystkich badanych reakcji chemicznych orbitale rodnikowe znajdowały się daleko od siebie i odpowiednie całki nakładania takich orbitali miały małe wartości. To wystarczyło aby w obliczeniach DFT można było zastosować wariant nieograniczony, tj. schemat UDFT[81] (ang. Unrestricted DFT). Energie w punktach krytycznych na ścieżkach reakcji, w czasie których zmieniał się całkowity spin znajdowane były z przecięcia krzywych dla odpowiednich stanów spinowych, tak jak w przypadku pozostałych prac. W przypadku reakcji propagacji polimeryzacji, tj. wtedy gdy całkowity spin nie ulegał zmianie znaleziono odpowiednie punkty siodłowe. Dodatkowo policzono wartości średnie operatora kwadratu spinu - $\langle S^2 \rangle$. Pomimo tego, że obliczenia prowadzono metodą DFT, to jednak wykorzystywano wariant „Unrestricted” zaś obecność

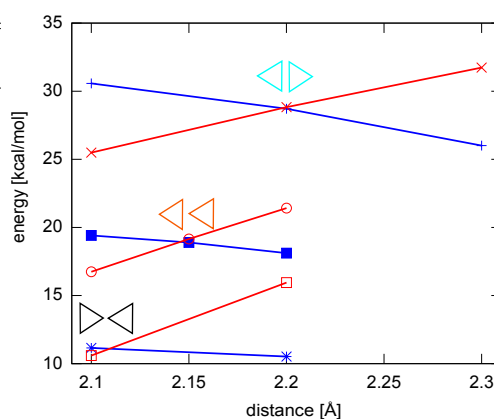
orbitali Kohna-Shama wskazuje na możliwość zabrudzenia spinowego również w przypadku obliczeń metodą DFT. Funkcja falowa jest zanieczyszczona spinowo poprzez uwzględnienie stanów o wyższej multipletowości i wówczas wartość oczekiwana operatora S^2 jest większa niż $S(S + 1)$. W praktyce przyjmuje się, że zabrudzenie spinowe jest zanedbywalne gdy $\langle S^2 \rangle$ różni się do około 10% od teoretycznie wyliczonej dla danego spinu całkowitego. Generalnie można poddać funkcje falowe „czyszczeniu” z nieporządkanych stanów min. za pomocą operatorów projekcji. Jednak takie postępowanie stosowane jest jedynie dla pojedynczych obliczeń funkcji falowej, nie dla procesów optymalizacji struktury. Wykonano też obliczenia porównawcze metodą Hartree-Focka w schemacie nieograniczonym (UHF) i dla tak uzyskanych funkcji falowych również wykonano oszacowanie średniej wartości kwadratu spinu. Dodatkowo, w przypadku obliczeń każdego z kroków polimeryzacji parylenu N wykonano obliczenia metodą RI (ang. Resolution-of-Identity) Møller-Plesseta, a więc metodą perturbacyjną w celu porównania z wynikami obliczeń metodami DFT. Metody perturbacyjne są w ogólności porównywalne do metod DFT gdy w grę wchodzi uwzględnienie korelacji elektronowej. Oszacowano również zmiany entropii (ΔS), entalpii (ΔH) i termodynamicznej funkcji stanu czyli energii Gibbsa (ΔG) wyliczając najpierw hesjany energii dla każdego ze stanów stacjonarnych. Oszacowania wykonano dla temp. 298 K i dla ciśnienia 1 atm. Dodatkowo scharakteryzowano punkty siodłowe reakcji i przecięcia krzywych energii (w przypadku gdy spin przed i po reakcji różnił się) poprzez obliczenie transferu całkowitego gęstości elektronowej (ang. Global Electron Density Transfer (GEDT)) po wcześniejszym wykonaniu obliczeń ładunków metodą analizy NBO (ang. Natural BOnd) zarówno w przypadku obliczeń DFT B3LYP/PBE0 jak również w przypadku obliczeń UHF. Transfer gęstości elektronowej nie jest procesem lokalnym, tylko uwzględnia w rzeczywistości przepływ całej gęstości elektronowej układu w kierunku elektrofila. W czasie reakcji jonowych lub takich, w których układy są mocno spolaryzowane, obliczone GEDT powinno być większe, podczas gdy w przypadku reakcji rodnikowych obliczony GEDT powinien być względnie niski. Obliczenia takie pozwoliły dodatkowo oszacować charakter zachodzących reakcji, tzn. pozwoliły odpowiedzieć na pytanie czy badane reakcje będą na sposób rodnikowy czy też jonowy.

Obliczenia polimeryzacji parylenów N, C i D wykonano wcześniej i opublikowano w pracy **H13**. Obliczenia te wykonane były przy pomocy również metody DFT/B3LYP. Na tym etapie badań wykonano jedynie obliczenia polimeryzacji tych parylenów przy pomocy funkcjonału PBE0 oraz metodą UHF, doliczając jeszcze średnią wartość kwadratu spinu, zmiany wielkości termodynamicznych i charakteryzując punkty siodłowe. Wyniki uzyskane z obliczeń wskazują że monomery parylenów C i D, tj. 2-chloro-p-ksylilen oraz 2,5-dichloro-p-ksylilen posiadają podobną reaktywność w procesach polimeryzacji. Ponadto, z obliczeń na tym samym poziomie wynika, że również parylen N polimeryzuje podobnie, z prawie identycznymi barierami kinetycznymi na każdym odpowiednim etapie reakcji: bariera inicjacji polimeryzacji wynosi około 13–14 kcal/mol zaś bariera propagacji wynosi około 3 kcal/mol względem krótszego o jeden mer oligomeru. Obliczenia metodą UHF prowadzą do wyższych barier energetycznych, przy czym zabrudzenie spinowe jest znaczne. Dla stanów trypletowych czyli dla spinu całkowitego S wynoszącego 1 średnia wartość kwadratu spinu waha się od około 3 do aż około 4 w zależności od długości łańcucha (powinna wynosić 2 ($S(S + 1) = 2$ dla stanów trypletowych)). Obliczenia DFT z funkcjonałem PBE0 prowadzą w ogólności do niższych barier kinetycznych: dla przypadku inicjacji jest to wartość o 4 kcal/mol niższa zaś w przypadku propagacji - o około 1 kcal/mol. Można wnioskować że polimeryzacja parylenów N, C i D jest podobna z punktu widzenia energetyki procesów i obecność jednego lub dwóch atomów chloru w pierścieniu aromatycznym nie odgrywa żadnej znaczącej roli. Polimery C i D mają jednak większą masę molekularną co wiąże się z wyższą progową temperaturą podczas osadzania polimerów na nośnikach, sama warstwa wytwarzanego polimeru pozostaje jednak morfologicznie spójna i jednorodna.

Porównując wyniki energetyki polimeryzacji wykorzystanych w obliczeniach 7,7-dichloro-p-ksylilenu, 7,7,8,8-tetrachloro-p-ksylilenu oraz 2,5,7,7,8,8-heksachloro-p-ksylilenu wyraźnie widać, że w przypadkach gdy do reagującego węgla alifatycznego monomeru przyłączone są atomy

chloru wówczas wzrastają znacząco bariery kinetyczne reakcji inicjacji i propagacji polimeryzacji. Bardzo dobrze widoczne jest to w przypadku polimeryzacji 7,7-dichloro-p-ksylilenu, który w swojej strukturze zawiera zarówno alifatyczną grupę $=CH_2$ jak też $=CCl_2$. Reakcja inicjacji polimeryzacji 7,7-dichloro-p-ksylilenu energetycznie pozostaje podobna do inicjacji polimeryzacji parylenów N, C i D jeśli tylko reagują końce monomerów zawierające grupy $=CH_2$ (bariera wyliczona na poziomie metody DFT/B3LYP wynosi około 11 kcal/mol), patrz tabela 2 oraz diagram na rys. 21. Jeśli są to grupy $=CCl_2$ wówczas bariera kinetyczna znacząco wzrasta i wynosi około 28 kcal/mol, zaś gdy jednym z końców jest grupa $=CH_2$ a drugim $=CCl_2$ wówczas bariera wynosi blisko 19 kcal/mol. Analogicznie wygląda etap propagacji, badany do etapu powstania trimerów. Najniżej energetycznie wypadają punkty siodłowe dla reakcji, w których reagującym końcem monomeru jest grupa $=CH_2$ zaś dimer zakończony jest rodnikową grupą $-CH_2$. Wówczas bariera podobna jest do bariery propagacji dla parylenów N, C i D i wynosi tylko około 3 kcal/mol. Wyższe są bariery jeśli udział w reakcjach biorą grupy $-CCl_2$. Oczywiście efekty te wiążą się z silniejszym odpychaniem sterycznym atomów chloru niż atomów wodoru. Wysoka wartość energetyczna inicjacji polimeryzacji w sytuacji, gdy reagują grupy $=CCl_2$ monomerów skutecznie obniża reaktywność 7,7-dichloro-p-ksylilenu, który w odpowiednich warunkach laboratoryjnych powinien wówczas reagować poprzez grupy $=CH_2$.

	Przec. M...M	Dimer (DI)		Pkt. siodł. Di...M	Trimer (TRI)
	11.07	-17.52		-11.57	-46.51
				-5.15	-28.20
	28.77	9.64		12.24	-28.22
				17.66	-19.11
	18.85	-8.71		-2.83	-37.69
				3.92	-19.06

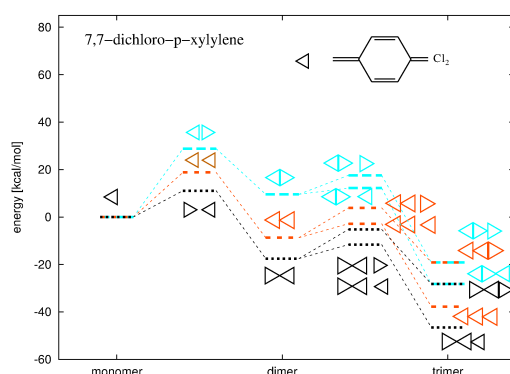


Tablica 2: Energie względne [kcal/mol] (względem substratów reakcji) wyznaczone na poziomie obliczeń DFT/B3LYP dla wszystkich etapów polimeryzacji 7,7-dichloro-p-ksylilenu do trimeru włącznie. Trójkąty wykorzystano do oznaczenia położenia alifatycznych grup $-CCl_2$ w cząsteczce monomeru: $\triangleright$ oznacza monomer CCl_2 -Phe- CH_2 podczas gdy $\triangleleft$ oznacza monomer CH_2 -Phe- CCl_2 . Przy pomocy kolorów rozróżniono początkowe konfiguracje.

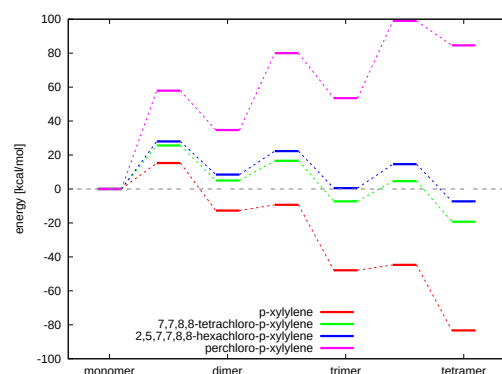
Rysunek 21: Przecięcie profili energetycznych reakcji inicjacji polimeryzacji 7,7-dichloro-p-ksylilenu znalezione na poziomie schematu ograniczonego (RHF, kolor niebieski) i nieograniczonego (UHF, kolor czerwony) metodą B3LYP/TZVP. Trójkąty wskazują na położenie grupy $-CCl_2$.

7,7,8,8-tetrachloro-p-ksylilen zawiera 4 atomy chloru w położeniach alifatycznych a zatem wszystkie reaktywne grupy tego monomeru powinny reagować podobnie do grup $=CCl_2$ obecnych w cząsteczce 7,7-dichloro-p-ksylilenu. Obliczone bariery kinetyczne na poziomie metody DFT/B3LYP wskazują na barierę równą blisko 26 kcal/mol, a więc bardzo podobną do bariery znalezionej dla inicjacji polimeryzacji w przypadku 7,7-dichloro-p-ksylilenu w przypadku gdy monomery reagowały poprzez końce z grupami $=CCl_2$. Reakcja propagacji charakteryzują się na tym poziomie obliczeń barierą bliską 11.5 kcal/mol a więc również podobną do tej znalezionej dla propagacji w przypadku polimeryzacji 7,7-dichloro-p-ksylilenu. Są to więc bariery energetyczne znacznie wyższe niż w przypadku polimeryzacji parylenów N, C i D, które w swoich strukturach nie zawierały podstawników w położeniach alifatycznych. Jednak obecność atomów chloru przyłączonych w położeniach alifatycznych nie jest jedynym czynnikiem determinującym mniejszą lub większą reaktywność w reakcjach polimeryzacji. W przypadku bowiem 2,5,7,7,8,8-heksachloro-p-ksylilenu w strukturze monomeru oprócz 4 atomów chloru w położeniach alifatycznych wystę-

pują dodatkowo jeszcze 2 atomy chloru w pierścieniu aromatycznym. W tym przypadku inicjacja polimeryzacji charakteryzuje się barierą o około 3 kcal/mol wyższą niż w przypadku inicjacji polimeryzacji 7,7,8,8-tetrachloro-p-ksylilen, który nie zawiera atomów chloru w pierścieniu aromatycznym a w pozostałej części struktury pozostaje podobny, patrz diagram na rys. 23. Jak wykazano, 7,7,8,8-tetrachloro-p-ksylilen oraz 2,5,7,7,8,8-heksachloro-p-ksylilen kopolimeryzują ze styrenem, niektórymi akrylanami[72], podczas gdy p-ksylilen i styren nie kopolimeryzują[73]. Wykazano również, że 2,5,7,7,8,8-heksachloro-p-ksylilen kopolimeryzuje ze styrenem lepiej niż 7,7,8,8-tetrachloro-p-ksylilen, tzn. że liczba merów pochodzących od styrenu w łańcuchach kopolimerów jest większa. Porównując obliczenia kwantowe dla polimeryzacji 7,7,8,8-tetrachloro-p-ksylilenu oraz 2,5,7,7,8,8-heksachloro-p-ksylilenu widać tendencję wzrostu barier kinetycznych dla wszystkich etapów polimeryzacji 2,5,7,7,8,8-heksachloro-p-ksylilenu, co potwierdza również fakt jego lepszej kopolimeryzacji ze styrenem, czyli jego nieznacznie bardziej wymagającą polimeryzację, pomimo faktu iż terminalne grupy $=CCl_2$ mają identyczną strukturę w przypadku obydwu monomerów.



Rysunek 22: Diagramy energii dla reakcji polimeryzacji 7,7-dichloro-p-ksylilenu do trimerów. Trójkąty ilustrują położenie alifatycznej grupy $-CCl_2$.



Rysunek 23: Diagramy energii procesów polimeryzacji p-ksylilenu, 7,7,8,8-tetrachloro-p-ksylilenu, 2,5,7,7,8,8-heksachloro-p-ksylilenu, 2,3,5,6,7,7,8,8-octachloro-p-ksylilenu (perchloro-p-ksylilenu) do momentów powstania tetramerów.

Zbadano również hipotetyczną polimeryzację 2,3,5,6,7,7,8,8-octachloro-p-ksylilenu czyli perchlorowanego p-ksylilenu. Jak się okazało, na wszystkich poziomach obliczeń, odpowiednie energie aktywacji są znacznie wyższe niż w przypadku polimeryzacji wszystkich pozostałych uwzględnionych chloropochodnych p-ksylilenu: bariera inicjacji obliczona na poziomie metody DFT/B3LYP wynosi aż około 58 kcal/mol, zaś w przypadku propagacji bariery wynoszą ponad 33 kcal/mol. Co więcej, każdy etap reakcji polimeryzacji, czyli zarówno inicjacja jak i każdy z badanych etapów propagacji są wyraźnie endoenergetyczne. Jak wykazano eksperymentalnie, perchlorowany p-ksylilen jest stabilny nawet w wysokich temperaturach i w ogóle nie kopolimeryzuje[82]. Analizując zoptymalizowane struktury uzyskanych oligomerów można zauważyć wyraźne zdeformowanie pierścieni węglowych we wszystkich jednostkach merów a więc pewną utratę ich aromatyczności gdyż nie pozostają już one płaskie. Również przyłączone do pierścieni atomy chloru pozostają wyraźnie odchylone w porównaniu do struktur monomerów. Również w trakcie reakcji propagacji terminalne grupy alifatyczne $-CCl_2$ mogą zostać przekręcone względem płaszczyzn pierścieni węglowych i w związku z tym możliwe jest powstanie 3 różnych konformerów. Jednak jedynie względnie płaskie i równoległe ustawienie grup $-CCl_2$ względem siebie w dwóch reagujących monomerach 2,3,5,6,7,7,8,8-octachloro-p-ksylilenu prowadzić może do inicjacji hipotetycznej polimeryzacji ponieważ w pozostałych przypadkach w ogóle nie udało się uzyskać odpowiednich przecięć krzywych energii. W reakcjach propagacji ustawienie terminalnych grup $-CCl_2$ nie odgrywa większej roli i bariery kinetyczne pozostają podobne dla każdego z konformerów.

Porównując uzyskane wyniki dla polimeryzacji chloropochodnych p-ksylilenu można dojść również do wniosku, że zmiana entropii nie odgrywa w tych procesach większej roli. Policzone ΔS dla

wszystkich reakcji propagacji jest znacznie mniejsze od zera (od około -40 do około -60 kcal/mol) gdyż entropia w wyniku reakcji addycji zmniejsza się. Ponadto zmiana entropii dla wszystkich chloropochodnych p-ksylilenów jak również dla p-ksylilenu i dla każdego odpowiedniego etapu reakcji propagacji jest porównywalna. Entalpia we wszystkich reakcjach propagacji rośnie dla każdej reakcji i zależy wyraźnie od ilości atomów chloru w strukturze, np. dla parylenu N są to wartości w granicach 1-3 kcal/mol, zaś już dla polimeryzacji perchlorowanego p-ksylilenu są to już wartości w okolicach 40 kcal/mol. Wyraźnie więc widać, że to czynnik energetyczny determinuje prawdopodobieństwo zachodzenia polimeryzacji w przypadku każdego z chloropochodnych p-ksylilenu i to czynnik energetyczny wpływa na poziom prawdopodobieństwa polimeryzacji w przypadku porównywania takich samych procesów dla różnych podstawionych chloro-p-ksylilenów. Obliczone GEDT pozostają małe co wskazuje na rodnikowy charakter reakcji polimeryzacji, tak jak w przypadku parylnów N, C i D, pomimo tego, że postulowano również że reakcje polimeryzacji parylenów będą na sposób jonowy [37, 38, 18]. Podstawione atomami chloru monomery, pochodne p-ksylilenu, umożliwiają obniżenie reaktywności w procesach polimeryzacji i w procesach kopolimeryzacji z układami wiązań podwójnych i w ten sposób mogą prowadzić do bezpośredniej (on the fly) funkcjonalizacji. Badania nad polimeryzacją p-ksylilenów podstawionych atomami chloru w położeniach terminalnych wykazały również że prawdopodobna jest jeszcze jedna droga do funkcjonalizacji. Jest nią nukleofilowe podstawienie w pozycjach alifatycznych (patrz rys. 19D''), co jak wiadomo, w odpowiednich warunkach może zachodzić względnie nietrudno.

Badania nad polimeryzacją chloropochodnych parylenu zakończyły się wydaniem publikacji **H1**.

Jeszcze na etapie realizacji projektu MULTIPOL (patrz zał. 4a pkt. II.H) niezależnie dwóch partnerów zauważyło, że kiedy osadza się parylen metodą LPCVD na niektórych podłożach to następuje wygaszenie procesu polimeryzacji. Zauważono takie zjawisko w przypadku roztworów soli niektórych metali jak również w przypadku bardzo silnego ferromagnetyka - heksaferrytu strontu ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$), chociaż w tym drugim przypadku sama przyczyna może być inna niż w przypadku soli metali. Również, niezależnie i w wyniku bardziej systematycznych badań wykazano, że niektóre metale, sole niektórych metali oraz kompleksy niektórych metali powodują wygaszenie polimeryzacji parylenu [83]. Przeprowadzone eksperymenty ewidentnie wskazują na możliwość zachodzenia reakcji chemicznych pomiędzy łańcuchami parylenu lub monomerami a solami metali i metalami. To z kolei oznacza, że prawdopodobnie może też zachodzić swoista funkcjonalizacja polimeru choć nie jest tymczasem znany mechanizm takiego procesu, nie było też do tej pory dokładniejszych badań, w szczególności eksperymentalnych, zaobserwowano jedynie wygaszanie procesu polimeryzacji. Wiadomo powszechnie, że jony metali na odpowiednich stopniach utlenienia mogą ulegać redukcji elektronowej z udziałem jednego, dwóch lub więcej elektronów. Taki proces można scharakteryzować tzw. standardowym potencjałem redox, najczęściej podawanym względem potencjału elektrody wodorowej. Potencjał standardowy reakcji półówkowej zależy min. od stopnia utlenienia substratu i produktu. Również potencjał standardowy drugiej reakcji półówkowej odgrywa zasadniczą rolę i generalnie dwa potencjały dwóch reakcji półówkowych tj. redukcji i utleniania, decydują o tym, w którą stronę zachodzić będą reakcje redox. W literaturze można spotkać dane na temat reakcji redukcji soli metali przy pomocy elektronów pochodzących od cząsteczek w stanie rodnikowym. Olenin i Lisichkin wykazali, że synteza nanocząstek metalicznych może przebiegać z udziałem rodników organicznych [84]. Rodniki siarczynowe mogą brać udział w reakcjach redox, w których rodniki organiczne mogą być obecne zarówno po stronie substratów jak i po stronie produktów [85]. Anion rodnik dwutlenku siarki ($\text{SO}_2^{\cdot -}$) znany jest jako silny reduktor i w reakcjach jednoelektronowych redukuje metaloporfiryny zawierające Fe(III), Co(III), and Mn(III) jak również białka. Polimeryzacja cząsteczek alkenów może być łatwo zainicjowana przy pomocy bromianu żelaza II [86] przy czym oszacowano nawet barierę kinetyczną takiej inicjacji jako równą około 7 kcal/mol. Niemi i współpracownicy opublikowali wyniki badań, z których wynika, że bezpośrednie utlenianie 3-alkilotiofanu przy pomocy chlorku żelaza III (FeCl_3) prowadzi do wielkocząsteczkowego poli(3-alkilotiofanu) [87]. Niemi i wspótp. wykazali również że aby reakcja utleniania zachodziła, to w mieszaninie musi istnieć FeCl_3 . Ponadto sam mechanizm syntezy

poli(3-alkilotiofanu) jest prawdopodobnie rodnikowy. Również powszechnie wiadomo, że w reakcji Fentona znanej od około 150 lat, nadtlenek wodoru reaguje z jonem żelaza II w wyniku czego powstaje silnie reaktywny rodnik hydroksylowy (wodorotlenowy)[88]. Rodnik hydroksylowy łatwo dyfunduje przez błony komórkowe i reaguje z lipidami, głównie z fosfolipidami ($\text{OH}\bullet + \text{R} = \text{HOR}\bullet$). Rodnikowy produkt organiczny może redukować z powrotem Fe^{3+} do Fe^{2+} . Powstałe żelazo III może też być zredukowane poprzez reakcję z kolejną cząsteczką nadtlenu wodoru przy czym powstaje rodnik peroksyłowy ($\text{OOH}\bullet$). Reakcja Fentona jest dzisiaj powszechnie używana w procesach oczyszczania wody z wielu chemicznych zanieczyszczeń. Niedawno wykazano że również anionorodniki pochodnych diimidów parylenowych mogą brać udział w redukcji jonów metali[89].

W swoich badaniach zaproponowałem wyjaśnienie procesu wygaszania polimeryzacji parylenów przez sole niektórych metali. Proces miałby przebiegać poprzez jednoelektronową redukcję soli metali za pośrednictwem rodników zaniciowanych łańcuchów parylenów. Uwzględniłem dodatkowo możliwość redukcji soli metali za pośrednictwem monomerów parylenu, tj. cząsteczek p-ksylilenu, patrz schemat z rysunku 24, choć w tym wypadku wydaje się, że zainicjowanie rodnika z cząsteczki p-ksylilenu powinno być mniej korzystne energetycznie w porównaniu do reakcji dwurodników z jonami metali.

- A. $\text{M} + \text{MeCl}_n \longrightarrow \bullet\text{MCl} + \text{MeCl}_{n-1}$
- B. $\bullet\text{MCl} + \text{MeCl}_n \longrightarrow \text{MCl}_2 + \text{MeCl}_{n-1}$
- C. $\bullet\text{YPX}\bullet + \text{MeCl}_n \longrightarrow \bullet\text{YPXCl} + \text{MeCl}_{n-1}$
- D. $\bullet\text{YPXCl} + \text{MeCl}_n \longrightarrow \text{YPXCl}_2 + \text{MeCl}_{n-1}$
- E. $\text{M} + \text{MeCl}_n \longrightarrow \text{MCl}_2 + \text{MeCl}_{n-2}$
- F. $\bullet\text{YPX}\bullet + \text{MeCl}_n \longrightarrow \text{YPXCl}_2 + \text{MeCl}_{n-2}$

Rysunek 24: Stechiometryczny zapis jedno- i dwuelektronowych reakcji redox. Reakcje A–D odpowiadają reakcji jednoelektronowej redukcji soli metalu (Me) zaś reakcje E–F odpowiadają odpowiedniej reakcji dwuelektronowej. M w równaniach jest symbolem cząsteczki p-ksylilenu a więc zamkniętopowłokowego monomeru, zaś Y oznacza cząsteczkę dimeru, trimeru, tetrameru lub dłuższego dwurodnikowego oligomeru.

Do badań wybrałem 10 metali, przy czym najważniejszym kryterium wyboru było ich pozostawanie w stanie zjonizowanym po redukcji jedno- i dwuelektronowej. Nie uwzględniłem więc reakcji, w których z dodatnio naładowanych jonów powstają nienaładowane atomy. Taki proces mógłby być bowiem bardziej złożony ze względu na spontaniczną możliwość aglomeracji atomów w większe skupiska nanocząstek. Interesowały mnie również wyłącznie reakcje redukcji jedno- i dwuelektronowej, przy czym standardowe potencjały redox (podawane względem elektrody wodorowej) były zróżnicowane, tzn. zarówno dodatnie jak też ujemne. Uwzględniono następujące reakcje jednoelektronowej redukcji jonów metali: $\text{Ag}^{2+}/\text{Ag}^+$, $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$, $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$, $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$, $\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$, $\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}$, $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{2+}$, $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$, $\text{In}^{3+}/\text{In}^{2+}$. Dodatkowo uwzględniono stany wysoko- i nisko-spinowe jonów metali przed i po redukcji, dzięki czemu można było do dalszych obliczeń wybrać wyłącznie te multipletowości, które charakteryzowały się najniższą energią. Jako anion soli wybrano anion chlorkowy. W przypadku parylenu w obliczeniach uwzględniono zarówno monomery, tj. cząsteczki p-ksylilenu jak również dimery, trimery i tetramery dwurodnikowe (ich spin całkowity wynosił $S=1$). Geometrie układów optymalizowano zarówno na poziomie metody DFT z funkcjonałem BHHLYP[90] jak też z funkcjonałem B3LYP[91, 92, 93] przy czym obydwa te funkcjonały są funkcjonałami hybrydowymi i stosowane były już wielokrotnie prawidłowo odwzorowując właściwości zarówno układów metalicznych jak i niemetalicznych[94, 95, 96]. Wykonano też obliczenia metodą Hartree-Focka, dla porównań. Wykorzystano różne funkcje bazowe celując głównie w jak najlepszy opis elektronów atomów metali: 6-31G(d)[97, 98, 99] oraz 6-31+G(d)[100] dla atomów węgla, chloru i wodoru, oraz pseudopotencjały - SBKJC[101, 102, 103], LANL2DZ[104, 105, 106], MCP NOSeC VTZP[107, 108, 109, 110, 111, 112, 113] dla atomów metali. Ob-

liczenia prowadzono dla stanów gazowych oraz dla modelowanej obecności rozpuszczalnika poprzez zastosowanie metody polaryzowalnego kontinuum (PCM). Obliczyłem również dla wszystkich badanych reakcji zmiany entalpii (ΔH) i energii swobodnej Gibbsa (ΔG) po uprzednim policzeniu hesjanów energii.

Jak się okazało, po obliczeniu energii układów nisko- i wysoko-spinowych odpowiednich konfiguracji elektronowych jonów metali, stany wysoko-spinowe charakteryzowały się znacznie niższą energią, patrz tabela 3. Wyraźnie zarysował się pewien trend dla tych samych atomów, z którego wynika, że im wyższy spin układu tym niższa jego energia.

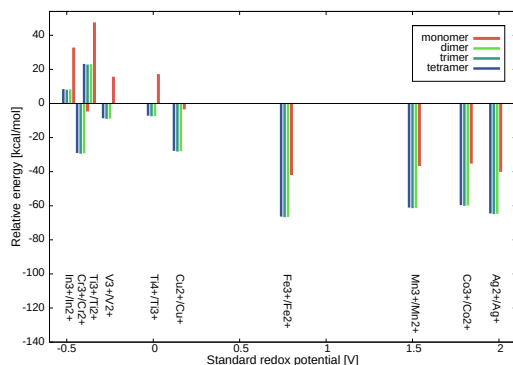
Tablica 3: Energie względne (kcal/mol) stanów nisko-spinowych (l) oraz wysoko-spinowych (h) ($\Delta E = E_l - E_h$) wybranych soli metali. Obliczenia prowadzono metodą DFT z funkcjonalem BHHLYP oraz z bazą funkcji MCP NoSeC VTZ na jonach metali oraz 6-31G(d) na atomach chloru. Wartości w nawiasach odpowiadają eneregiom uzyskanym przy użyciu modelu solwatacji PCM

Nr	Metal	$X_{Me^{n+}}$	ΔE [kcal/mol]	$X_{Me^{(n-1)+}}$	ΔE [kcal/mol]
1	Ag	$2Ag^{2+}$	0	$1Ag^+$	0
2	Co	$5Co^{3+}$	0	$4Co^{2+}$	0
		$3Co^{3+}$	19.16 (20.55)	$2Co^{2+}$	53.99 (44.08)
		$1Co^{3+}$	41.94 (42.28)		
3	Mn	$5Mn^{3+}$	0	$6Mn^{2+}$	0
		$1Mn^{3+}$	63.29 (63.15)	$2Mn^{2+}$	125.96 (128.70)
4	Fe	$6Fe^{3+}$	0	$5Fe^{2+}$	0
		$4Fe^{3+}$	10.03 (7.40)	$1Fe^{2+}$	92.99 (95.19)
		$2Fe^{3+}$	39.10 (34.89)		
5	Cu	$2Cu^{2+}$	0	$1Cu^+$	0
6	Ti	$1Ti^{4+}$	0	$2Ti^{3+}$	0
7	V	$3V^{3+}$	0	$4V^{2+}$	0
		$1V^{3+}$	20.72 (22.06)	$2V^{2+}$	29.14 (29.48)
8	Ti	$2Ti^{3+}$	0	$3Ti^{2+}$	0
				$1Ti^{2+}$	13.48 (13.79)
9	Cr	$4Cr^{3+}$	0	$5Cr^{2+}$	0
		$2Cr^{3+}$	35.21 (36.22)	$1Cr^{2+}$	114.95 (119.07)
10	In	$1In^{3+}$	0	$2In^{2+}$	0

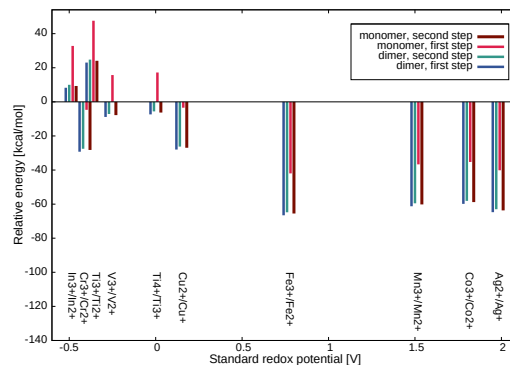
Podobne efekty były już wcześniej obserwowane[114, 115, 116, 117, 118], również eksperymentalnie. W dalszych obliczeniach uwzględniono więc wysoko-spinowe konfiguracje jonów metali w reakcjach redukcji za pośrednictwem rodników krótkich oligomerów parylenu oraz cząsteczek p-ksylilenu.

W obliczeniach efektów energetycznych reakcji redukcji uwzględniłem zarówno reakcje, w których zachodzi redukcja jednoelektronowa jak i takie, w wyniku których zachodzi redukcja dwuelektronowa jonu metalu. Co prawda prawdopodobieństwo równoczesnej redukcji dwoma elektronami pochodzącymi z dwóch różnych rodnikowych orbitali oligomerów lub dwóch elektronów cząsteczki p-ksylilenu wydaje się być niewielkie, to jednak końcowy efekt energetyczny mógłby wskazywać na pewną zależność pomiędzy stanem energetycznym przed i po redukcji i mógłby zostać porównany z pozostałymi efektami związanymi z reakcją redukcji jednoelektronowej najpierw przy pomocy jednego z elektronów dwurodnika a następnie drugiego elektronu. W przypadku redukcji jednoelektronowej jonów metalu zbadałem zarówno reakcję z udziałem dwurodników oligomerów, w wyniku której powstaje układ dubletowy jak też reakcję z udziałem układu dubletowego (po wcześniejszym utlenieniu jednoelektronowym), w wyniku której powstaje układ zamkniętopowłokowy oligomeru/monomeru. Na rysunkach 25 oraz 26 zebrano graficznie bariery termodynamiczne dla poszczególnych reakcji w przypadku każdego z jonów metalu przy czym pokazano zależność od wartości standardowego potencjału redox dla odpowiedniej reakcji redukcji jednoelektronowej. Wartości potencjałów pochodzą z literatury i były wyznaczone eksperymentalnie względem elektrody wodorowej. Zarówno w przypadku reakcji jednoelektronowej redukcji jonów metalu za pośrednictwem dwurodnikowych oligomerów parylenu

jak też za pośrednictwem cząsteczek monomerów (rys. 25) obliczone wartości barier termodynamicznych są względnie wysokie i wynoszą od około -40 kcal/mol do około -70 kcal/mol jeśli tylko potencjał standardowy redukcji jonu metalu jest względnie wysoki (w tych badaniach - większy od około +0.5 V) przy czym w przypadku udziału monomerów bariera ta różni się o około +30 kcal/mol. Kiedy wartość potencjału maleje, wówczas bariery termodynamiczne rosną, przy czym dla reakcji redukcji $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ oraz dla reakcji $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$ bariery te są jeszcze dość niskie.



Rysunek 25: Bariery termodynamiczne pierwszego kroku reakcji jednoelektronowej redukcji jonu metalu przez zamkniętopowłokowe monomery i dwurodnikowe oligomery. Wartości odpowiadają wynikom uzyskanym na poziomie metody DFT/BHLLYP i bazy MCP na jonach metalu.



Rysunek 26: Porównanie energetyki reakcji redukcji jednoelektronowej pierwszego i drugiego kroku przez zamkniętopowłokowe monomery (cząsteczki p-ksylilenu) oraz cząsteczki dwurodnikowych di-p-ksylilenów. Wartości energii odpowiadają wynikom uzyskanym z obliczeń na poziomie metody DFT/BHLLYP z zastosowaniem bazy MCP opisującej struktury elektronowe metali.

Wyraźnie też widać (rys. 26) że w przypadku gdy redukcja jonów metali przebiega z udziałem rodników parylenu, wówczas nie ma większego znaczenia to, czy reakcja biegnie w pierwszym czy też drugim kroku utleniania dwurodnika. W obydwu bowiem przypadkach bariery termodynamiczne odpowiednich reakcji są bardzo zbliżone. Jednak w przypadku cząsteczek p-ksylilenu znacznie korzystniejszy jest drugi etap reakcji, tj. od rodnika (stan dubletowy) do zamkniętopowłokowego dichloro-p-ksylilenu. Wiąże się to prawdopodobnie z wytworzeniem w pierwszym etapie reakcji rodników z zamkniętopowłokowych cząsteczek p-ksylilenu, które są najtrwalszą konfiguracją cząsteczek p-ksylilenu, jak to już wcześniej badano (patrz praca **H12**).

Obliczone wkłady wibracyjne i rotacyjne do entalpii i entalpii swobodnej okazały się dość niskie (zaledwie kilka kcal/mol) i można stwierdzić, że najważniejszym czynnikiem jest czynnik energetyczny związany ze zmianą struktury elektronowej w trakcie procesów redox. Podobny efekt zauważyłem również w przypadku jednoelektronowej redukcji tlenu cząsteczkowego w stanie trypletowym (patrz praca **A2** z pkt II.A załącznika 4a).

Zbadałem też dodatkowo efekt energetyczny redukcji dwuelektronowych: $\text{Pb}^{4+}/\text{Pb}^{2+}$, $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$, $\text{In}^{3+}/\text{In}^+$, pomimo tego, iż takie reakcje są mało prawdopodobne. Ogólnie przyjętym i wielokrotnie potwierdzanym mechanizmem reakcji polimeryzacji parylenu jest mechanizm rodnikowy, według którego łańcuchy polimeru powstają poprzez stopniowe przyłączanie monomerów do aktywnych, rodnikowych końców łańcuchów, przy czym po reakcji powstaje ponownie dwurodnikowy produkt i orbitale rodnikowe zlokalizowane są na końcach łańcuchów. W takiej konfiguracji dwurodników z pewnością reakcja jednoczesna dwóch rodnikowych końców łańcuchów byłaby ze względów geometrycznych mało prawdopodobna. Jednak zbadanie takich reakcji dostarczyło dalszych informacji o efektach energetycznych i uzyskane wyniki dodatkowo potwierdziły, że redukcja jonów metali przez dwurodnikowe struktury łańcuchów parylenu jest prawdopodobna, jeśli tylko odpowiedni potencjał standardowy redox przypisany do danej reakcji połówkowej redukcji jonu metalu posiada odpowiednio wysoką wartość. W przypadku jedynie redukcji $\text{In}^{3+}/\text{In}^+$ (potencjał standardowy względem elektrody wodorowej wynosi -0.44 V) bariery termodynamiczne obliczone dla utlenienia monomeru były dodatnie zaś dla reakcji

utlenienia dwurodników jedynie nieznacznie ujemne. W pozostałych przypadkach redukcji dwuelektronowych, w których potencjały standardowe wynoszą +0.15 V dla jonów cyny i +1.67 V dla jonów ołowiu, wyliczone bariery są wyraźnie ujemne przy czym dla utlenienia monomerów są one wyższe o około 10–30 kcal/mol w zależności od wykorzystanej metody obliczeniowej.

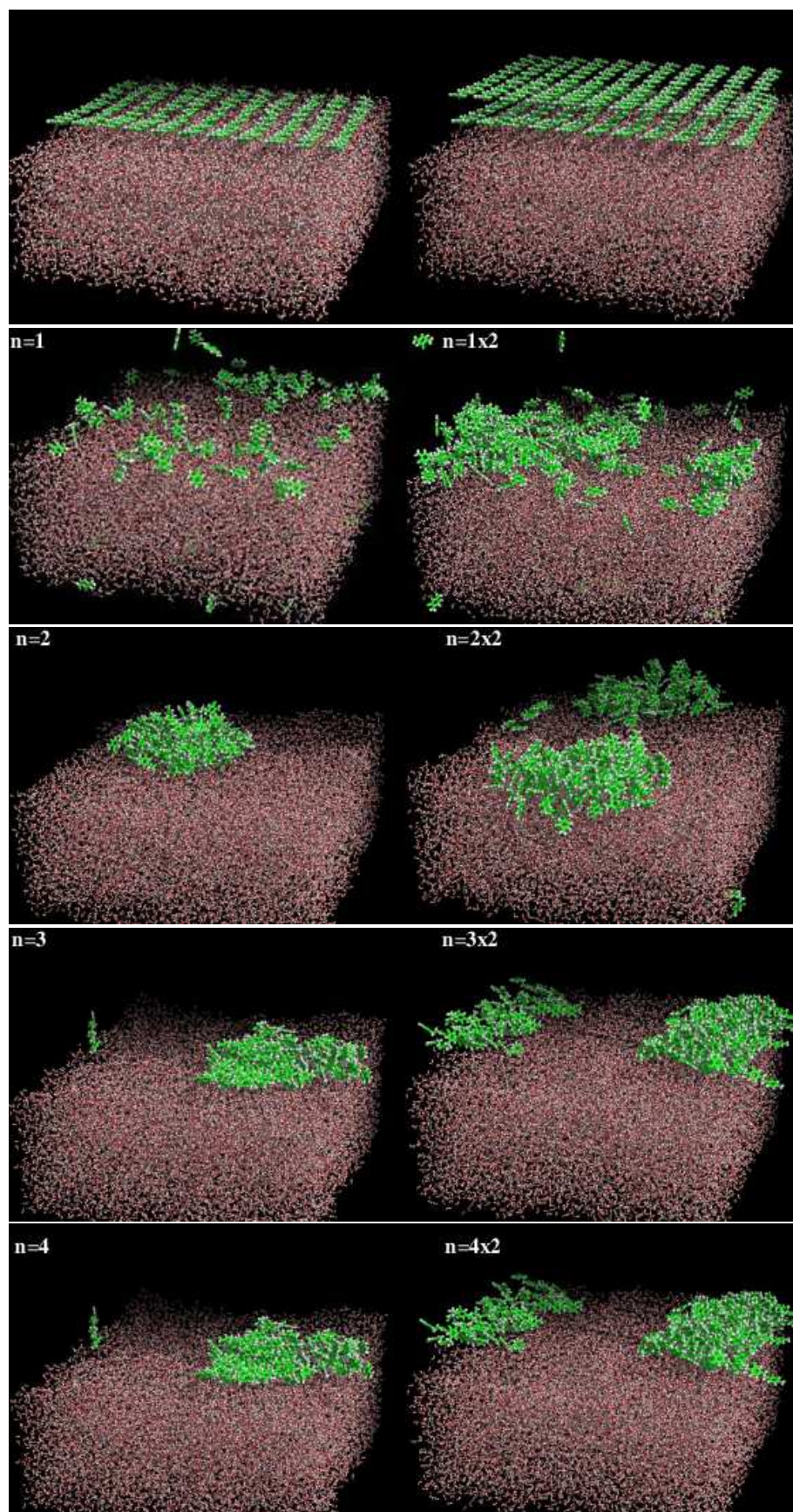
W swojej pracy porównałem również jakość zastosowanych metod obliczeniowych. Wyniki obliczeń metodą Hartree-Focka w przypadku niektórych reakcji redukcji wyraźnie odbiegają od wyników uzyskanych metodą DFT, choć w większości sytuacji obliczane efekty energetyczne są jakościowo zbliżone. Dla reakcji jednoelektronowej redukcji jonów Cu^{2+} , dla których potencjał standardowy jest dodatni, metodą HF uzyskałem dodatnią wartość bariery termodynamicznej, podczas gdy metoda DFT prowadzi do wartości mniejszej od zera. Większa różnica występuje też dla reakcji jednoelektronowej redukcji jonów Mn^{3+} , w przypadku której obliczenia HF prowadzą do bariery bliskiej aż około -100 kcal/mol, podczas gdy metodą DFT uzyskuje się wyniki na poziomie około -60 kcal/mol. Poza tymi przypadkami jakościowy trend w przypadku zarówno metody DFT jak też metody HF pozostaje zbieżny dla obydwu badanych etapów reakcji redukcji jonów metali przez rodniki łańcuchów polimeru. Efekt uwzględnienia obecności polarnego rozpuszczalnika (wody) wokół reagujących cząsteczek metodą PCM dla każdej z badanych reakcji pozostaje mniej więcej taki sam, mianowicie obliczone bariery termodynamiczne ulegają obniżeniu o około 5 kcal/mol.

Badania nad redukcją soli metali podczas polimeryzacji parylenu zakończyły się wydaniem publikacji **H7**.

W kolejnym etapie zająłem się badaniem większych układów monomerów i pierwszych oligomerów parylenów. Takie układy zostały wykorzystane do badań procesu wzrostu parylenu na powierzchni wody. Układ zawiera wówczas dużo cząsteczek wody symulujących powierzchnię wody oraz krótkich łańcuchów polimerowych i dlatego na tym etapie nie uwzględniano już reakcji chemicznych polimeryzacji, a jedynie metodami dynamiki molekularnej zbadano zachowanie się skupisk monomerów i skupisk oligomerów. Sam proces polimeryzacji, w którym uwzględnia się również reakcje chemiczne polimeryzacji zostanie przedstawiony w następnym rozdziale.

Struktura warstw parylenu badana była już wcześniej zarówno metodami eksperymentalnymi jak też teoretycznymi[119, 120, 121, 122, 123, 124, 125] i do chwili obecnej zaproponowano kilka różnych mechanizmów polimeryzacji parylenów[5, 4, 122, 126, 127, 125] z których najbardziej prawdopodobnym wydaje się mechanizm kolumnowy[21, 22]. Zgodnie z tym mechanizmem, w pierwszym etapie następuje transport strumienia monomerów do reaktora pod pewnym kątem do powierzchni nośnika przy czym na skutek zachodzących najpierw reakcji inicjacji a później propagacji polimeryzacji, tworzą się pierwsze kolumny polimeru. W drugim etapie następuje wzrost poszczególnych kolumn przy czym przestrzeń pomiędzy kolumnami (tzw. doliny) nie jest wypełniana. Dopiero w kolejnym, trzecim etapie następne monomery dostające się do reaktora, na zasadzie dyfuzji dryfują w poszukiwaniu najbliższych aktywnych końców łańcuchów polimerów przy czym wypełniana jest przestrzeń pomiędzy kolumnami. Bowie i Zhao[128] zbudowali 2-wymiarowy model wzrostu parylenu i użyli metod Monte Carlo (MC) i wyliczyli, że długość łańcuchów, grubość warstw polimeru i gęstość warstwy zależą od stosunku współczynnika dyfuzji do szybkości osadzania parylenu.

Spośród parylenów do obliczeń wybrano parylen C. Zbudowano 7 układów molekularnych zawierających monomery oraz: dimery, trimery, tetramery, pentamery, jedenastomery oraz łańcuchy zawierające 121 merów. Układ warstwy wody symulowany był z wykorzystaniem modelu TIP3P[129] i początkowo posiadał rozmiary prostopadłościanu o wymiarach $110 \times 110 \times 40 \text{ \AA}^3$. Na początku zbudowano układ składający się ze 121 monomerów ułożonych w jednej i dwóch warstwach na powierzchni $110 \times 110 \text{ \AA}^2$ a następnie starano się utrzymać ilość około 120 merów znajdujących się w jednej warstwie konstruuując w ten sposób 60 dimerów, 40 trimerów, itd. Ostatnimi symulowanymi układami były jeden i dwa łańcuchy 121-merowe. Wykorzystano pole siłowe AMBER[130, 131, 132]. Obliczenia dla każdego z układów prowadzono przez czas 2 ns przy narzuconej stałej objętości przy czym krok czasowy wynosił 1 fs.



Rysunek 27: Obrazy symulowanych monomerów, dimerów, trimerów i tetramerów na powierzchni wody: u góry początek symulacji z jedną warstwą monomerów (po lewej) i z dwoma warstwami monomerów (po prawej) i niżej – pod koniec symulacji. Zaznaczono w lewym górnym rogu liczbę monomerów i liczbę merów w łańcuchu oraz wskazano początkowe 2 warstwy cząsteczek (obrazy po prawej).

Dalekozasięgowe oddziaływania elektrostatyczne uwzględniono metodą Ewalda (ang. Particle Mesh Ewald, PME) przy czym narzucono granicę odległości (ang. cutoff) dla takich oddziaływań na równą 12 Å.

Aby uzyskać względnie płaską powierzchnię wody rozmiar pudła symulacyjnego na jednym z wymiarów powiększono z 40 Å do 100 Å zachowując we wszystkich kierunkach warunki periodyczne. W czasie symulacji dynamiki molekularnej przez pierwsze 250 ps układy były liniowo ogrzewane od 10 K do 300 K a następnie symulowane w stałej temperaturze 300 K. Obrazy ilustrujące symulowane układy w czasie $t=0$ s oraz po czasie $t=2$ ns dynamiki przedstawione są na rys. 27.

W czasie obliczeń mierzono min. gęstość układów, kąty pomiędzy powierzchnią wody a pierścieniami aromatycznymi merów i monomerów, kąty torsyjne pomiędzy dwoma sąsiednimi merami w łańcuchach, odległości merów od powierzchni wody, ruchliwość symulowanych układów oraz gęstość tworzonych klastrów. Obliczona gęstość parylenu C przy uwzględnieniu odpowiednich rozmiarów pudeł symulacyjnych wynosi 0.643 g/cm^{-3} [133]. Według Gotliba i współpr. gęstość sumowanego parylenu C wynosi 1.286 g/cm^{-3} [121], zaś gęstość zmierzona eksperymentalnie wynosi 1.289 g/cm^{-3} [134]. Obserwowana w naszych obliczeniach gęstość klastrów parylenu wyniosła 1.286 g/cm^{-3} . Przyczyn w różnicach wyliczanej i mierzonej gęstości może być dużo, przy czym trzeba pamiętać, że konwencjonalnie produkowane warstwy parylenu zawierają od 45% do 60% struktury krystalicznej [135, 123]. Jak widać na rys. 27 hydrofobowe oligomery i monomery grupują się w klastry, których rozmiar zależy od liczby merów w łańcuchu i od ilości cząsteczek. Co ciekawe, w przypadku dłuższych łańcuchów oddziaływania dalekozasięgowe są wystarczająco duże do stałego utrzymywania się tych łańcuchów w układzie uporządkowanym. A zatem, jeśli tylko w trakcie polimeryzacji powstaną już wystarczająco długie łańcuchy zlokalizowane wzdłuż osi sąsiednich łańcuchów to oddziaływania łańcuchów są wystarczające do zachowania takiego uporządkowania. Taka obserwacja wskazuje na to iż modulując warunki polimeryzacji w komorze reakcyjnej można wpływać na gęstość powstającego parylenu a to z kolei wpływa na mniej lub bardziej regularną strukturę konformacyjną. Na podstawie tych wyników można również spekulować iż jeśli szybkość osadzania parylenu na nośniku jest duża, to prawdopodobnie nowo-tworzone łańcuchy nie będą miały wystarczająco dużo czasu aby przyjąć strukturę bardziej zwartą, ciasną i rdzeń tworzonych kolumn będzie mniej uporządkowany, nieregularny. Z wyników przeprowadzonych symulacji wynika, że średni mierzony kąt pomiędzy każdym z merów łańcuchów i powierzchnią wody rośnie wraz z długością łańcuchów od bliskiego około 0° do maksymalnie około 70° . Kąt ten pozostaje podobny w przypadku łańcuchów zawierających do 5 merów i dopiero dla łańcuchów dłuższych niż 5 merów kąt ten jest znacząco większy.

W czasie obliczeń MD mierzono również kąt torsyjny pomiędzy dwoma sąsiednimi merami. Kąt ten zmienia się dość swobodnie w przypadku krótszych oligomerów uwzględnionych w czasie symulacji i stosunek ilości konformerów analogicznych do struktur cis w przypadku alkenów jak i konformerów trans pozostaje bliski jedności. Struktury podobne do konformerów gauche są nieliczne. Sytuacja zmienia się wówczas, gdy łańcuchy są dłuższe. Wtedy hydrofobowe klastry są tworzone szybciej i na skutek oddziaływań dalekozasięgowych - trwalsze. Nie ma wówczas swobody dla rotacji wokół alifatycznych wiązań pomiędzy poszczególnymi merami. Podobny wniosek wypływa z profilu rotacji uzyskanego przez Wunderlicha i współpr. [136] jak również z wyników uzyskanych przez Gotliba i współpr. [121]. Sroka-Bartnicka i współpr. metodą DFT z funkcjonałem GIAO B3LYP [120] uzyskali barierę rotacji dla trimery równą 1.9 kcal/mol . Taka bariera nie jest wysoka i może być łatwo pokonana na skutek ruchów termicznych, ale tylko wtedy gdy nie ma zaważ sterycznych.

W trakcie symulacji zbierano również dane do obliczeń średniej mobilności, która zdefiniowana została jako różnica odległości każdego środka masy w co 1000-ych krokach dynamiki. Średnia odległość była największa dla monomerów, dla dimerów szybko spadła, zaś dla dłuższych łańcuchów wynosiła pomiędzy 1 i 1.2 Å. Wcześniej, w pracy H13 pokazano, że kinetyczna bariera aktywacji dla inicjacji polimeryzacji wynosi dla parylenu C około 13 kcal/mol , podczas gdy propagacja charakteryzuje się barierą aż około 5-cio krotnie niższą. Ta informacja wydaje się być spójna z ob-

liczaną mobilnością monomerów i dimerów.

Podsumowując, pierwsze krótkie oligomery (do $n=4$) nie tworzą jeszcze wystarczająco stabilnych klastrów, dopiero pentamery charakteryzują się silniejszym oddziaływaniem. Z analizy strukturalnej wyraźnie widać, że dalsza propagacja przebiega na dwa możliwe sposoby: w pierwszym przypadku łańcuchy pozostają proste, w drugim - zginają się i następuje wydłużanie łańcucha w innym kierunku. Jest to zgodne z szybkością osadzania polimeru[128]: kiedy szybkość jest duża wówczas więcej łańcuchów będzie się zaginać i struktura polimeru będzie niejednolita, różnorodna, zaś kiedy szybkość osadzania będzie mniejsza, wówczas uzyskiwana struktura będzie jednolita i bardziej regularna. Odpowiednie zastosowane warunki termodynamiczne oraz szybkość osadzania polimeru wpływają na strukturę warstw parylenu, podobnie jak to obserwowano eksperymentalnie[22, 124, 137]. Jednakowoż wyraźny wpływ na strukturę posiada współczynnik dyfuzji[5, 128], który wiąże się z dostępnym czasem relaksacji dla nowo-powstających coraz dłuższych łańcuchów a więc wiąże się z szybkością osadzania parylenu.

Badania metodami klasycznej dynamiki cząstek nad zachowaniem się grup monomerów i oligomerów na ciekłym nośniku zakończyły się wydaniem publikacji **H10**.

4 Kombinowana metoda kwantowo-klasyczna do badań dynamicznego wzrostu warstwy polimerów na nośnikach

W kolejnym etapie badań zająłem się opracowaniem metody, dzięki której możliwe byłoby uzyskanie struktury warstwy polimeru na nośniku w sposób dynamiczny, w czasie, tzn. zaczynając od warstwy nośnika, pierwszych monomerów, poprzez uwzględnienie reakcji inicjacji i propagacji aż do uzyskania łańcuchów polimerów tworzących coraz większy układ złożony z łańcuchów. Metoda taka z założenia musiała poradzić sobie z dużą liczbą cząstek symulowanych w algorytmie dynamiki molekularnej z zadanyim czasowym krokiem całkowym oraz z prawidłowym opisem oddziaływań pomiędzy wszystkimi rodzajami cząsteczek obecnych w układzie. Niestety okazało się, że obecne pola siłowe, które teoretycznie pozwalają na uwzględnienie reakcji chemicznych w czasie dynamiki molekularnej, tj. ReaxFF i AIREBO[138, 139, 140] nie były w stanie rozróżnić reakcji inicjacji polimeryzacji parylenu od propagacji polimeryzacji. Krzywe energii potencjalnej dla tych dwóch reakcji okazały się być prawie identyczne, tymczasem reakcje te różnią się zasadniczo wysokością bariery kinetycznej, która w przypadku inicjacji jest aż około 5 razy większa co jest bezpośrednią przyczyną powstawania dłuższych łańcuchów a nie większej ilości krótkich łańcuchów. Został więc zaprojektowany nowy algorytm obliczeniowy, który można nazwać algorytmem kombinowanym. Następnie zostały napisane kody programu w języku FORTRAN 77 i dołączone do programu AMBER razem tworząc spójne narzędzie do obliczeń struktury warstwy polimeru rosnącego dynamicznie na skutek zachodzących reakcji chemicznych polimeryzacji.

W przypadku metod kwantowych jesteśmy w stanie badać strukturę elektronową cząsteczek i układów periodycznych (kryształy), jak również obliczać wszystkie obserwabie z odpowiednich równań operatorowych, między innymi energię. Jednak koszt obliczeń w tego typu metodach jest bardzo duży. Na przykład w przypadku metod ab initio czas obliczeń rośnie co najmniej z czwartą potęgą liczby atomów, a takie metody są niezbędne w przypadku złożonych mechanizmów reakcji chemicznych (np. zmiana spinu w czasie reakcji). Typowo więc w obliczeniach kwantowych liczba atomów waha się od kilkunastu do stu. Rozwiązania hybrydowe i wieloskalową technikę obliczeniową zaproponowano już dość dawno, kiedy to Clementi i współpracownicy[141] użyli wysokiej jakości metod kwantowych do oszacowania energii i siły oddziaływania cząsteczek wody, i na tej podstawie sparametryzowali potencjał empiryczny dla obliczeń MD. Problem połączenia ze sobą dwóch różnych teorii obliczeniowych (kwantowej i klasycznej) rozwiązuje się najczęściej wprowadzając tzw. interfejs pomiędzy regionem układu atomów opisywanego kwantowo i opisywanego za pomocą dynamiki molekularnej. Interfejs taki składa się najczęściej ze sparametry-

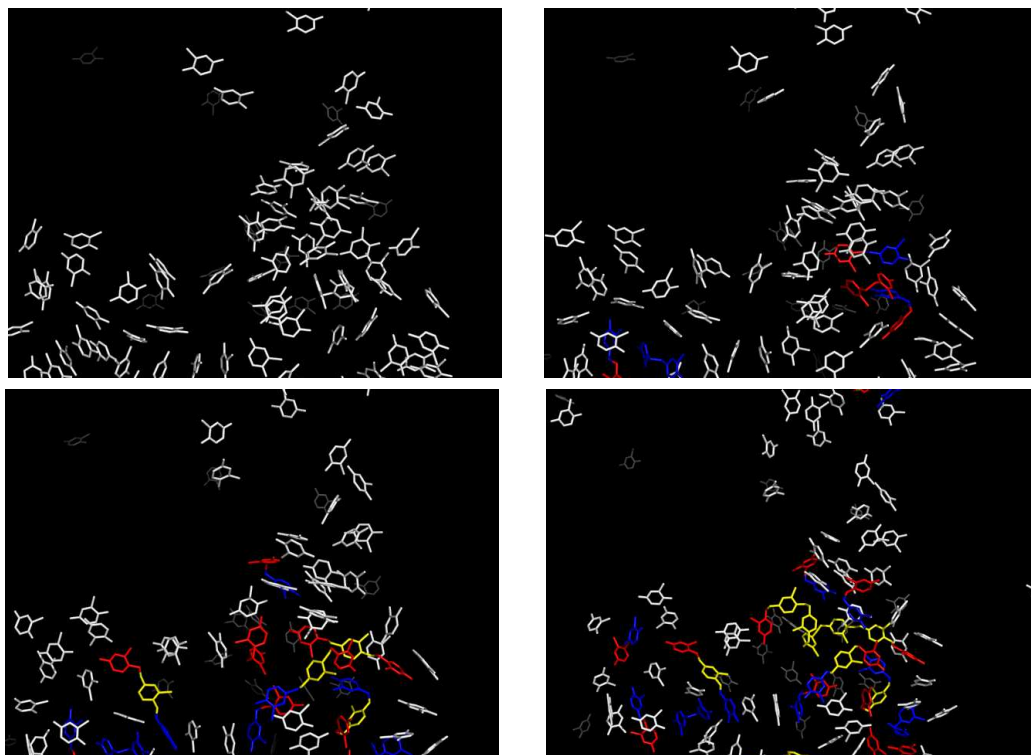
zowanych atomów-linkerów, które wysycają zerwane w części opisywanej kwantowo wiązania, oraz z drugiej strony (opisywanej potencjałem klasycznym) pomagają zdefiniować odpowiednie wkłady do energii. Atomy-linkery najczęściej do tej pory stosowane w obliczeniach [142, 143, 144, 145, 146, 147, 148, 149] to atomy wodoru (tylko orbital s) sparometryzowane w taki sposób, aby (a) udawały podobną do zerwanego wiązania długość, siłę i energię tego wiązania, (b) udawały podobne efekty w pozostałej części układu, a zatem oddziaływały podobnie jak atomy, które w wyniku podziału układu na dwie części, znalazły się poza częścią opisywaną w określony sposób. Atomy-linkery są traktowane jak zwykłe atomy w obliczeniach kwantowych i są wciąż obecne w obliczeniach klasycznej mechaniki lub dynamiki molekularnej.

W przypadku, gdy oddziaływanie pomiędzy atomami opisywane jest metodami kwantowymi ab initio, gdzie nie używa się parametrów, problem „udawania” zwykłego atomu jest rozwiązywany poprzez narzucenie więzów na odpowiednie współrzędne geometryczne atomów interfejsu i atomów bezpośrednio połączonych z atomami interfejsu. Można tu zaliczyć dość dobrze już rozwinięte metody QM/MM [150]: IMOMM (ONIOM) [151, 152], SIMOM [153] używane przez bardzo zaawansowane programy do obliczeń kwantowo-mechanicznych GAMESS [154] i GAUSSIAN [155]. Oprócz atomu wodoru jako linkera między dwoma regionami układu, stosuje się też inne metody. Field i Rivail [156, 157] rozwinęli metodę „mrożonego” orbitalu, w której wysyca się wolną walencyjność za pomocą odpowiednio zlokalizowanego (na zerwanym wiązaniu) orbitalu. Takie orbitale uzyskuje się za pomocą osobnych obliczeń kwantowo-mechanicznych małych układów modelowych. W programie HYPERCHEM [158] zamiast atomów wodoru używa się pseudohalogenowców. Zhang i współpr. [159] używają pseudowiązań w obliczeniach ab initio. Pseudowiązania występują między skrajnym atomem części opisywanej kwantowo i specjalnym atomem, który zastępuje graniczny atom regionu traktowanego potencjałem klasycznym i jest opisywany pseudopotencjałem (efektywnym potencjałem rdzenia), a ponadto pod względem elektronowym jest dopasowany do atomu jednowalencyjnego. Za pomocą takiego podejścia można bardzo klarownie zdefiniować energię całkowitą układu, i odwrotnie niż w metodach z atomem-linkerem (czy to wodoropodobnym, czy też pseudohalogenowcem) nie ma tutaj efektów podwójnego uwzględnienia tej samej energii i sił, co z kolei zapobiega popełnianiu błędów przy obliczeniach energii względnych. Wszystkie te metody wydają się pracować dość dobrze w przypadku układów elektronów silnie zlokalizowanych, tj. w chemii organicznej czy też w przypadku półprzewodników. Są też metody hybrydowe, w których w ogóle nie stosuje się metod kwantowych, gdyż nie ma takiej potrzeby (nie ma reakcji chemicznych i wszystkie odległości międzyatomowe nie odbiegają zbyt znacząco od położenia równowagi), za to liczba atomów jest duża - można tu zaliczyć metody hybrydowe MD/FE, w których dodatkowo mamy do czynienia z metodą elementów skończonych (ang. Finite Element), która jeszcze bardziej upraszcza strukturę układu (brak atomów).

Zupełnie inne podejście do problemu łączenia skali kwantowej z klasyczną zastosował niedawno Csanyi i współprac. [160]. Zaproponował on aby potencjał oddziaływania międzycząsteczkowego był funkcją zmiennych a nie stałych parametrów, zaś reparametryzacja potencjału odbywała się po dopasowaniu składowych wektora sił obliczonych w niektórych krokach metodami kwantowymi. Dopasowanie było numeryczne i odbywało się metodą najmniejszych kwadratów (dla potencjału z liniowymi parametrami), same zaś siły po obliczeniu energii z równania własnego w metodach kwantowych znajdowane były z twierdzenia Hellmana-Feynmana. Potencjał jest jakby dostosowywany do aktualnej konfiguracji atomów. Takie podejście całkiem nieźle pracowało w przypadku dyfuzji defektów a nawet propagacji pęknięcia materiału (reakcje chemiczne zrywania wiązań). Niedawno, podobne rozwiązanie opracował habilitant i współpracownicy (prace **A1**, **A3**, **A4** (patrz załącznik 4a) oraz projekty z pkt. II.H zał. 4a) dla metali (elektrony zdelokalizowane), gdzie parametry potencjału nie były liniowe.

Nowy algorytm jest iteracyjny, przy czym każda iteracja składa się z kilku kroków. W pierwszym z nich dodawane są monomery w położeniach losowych. Następnie w kolejnych krokach dynamiki analizowane są odległości pomiędzy monomerami, i jeśli odległość pomiędzy atomami węgla monomerów jest wystarczająco mała oraz przy zadanej wartości z mapy prawdopodobieństwa

w metodzie Monte Carlo (MC), tworzone jest nowe wiązanie chemiczne. W kolejnym kroku geometria układu jest optymalizowana a w następnym układ jest równowagowany i podgrzewany do 300 K. Po tym procesie cały układ jest symulowany w stałej temperaturze. Po zadanej ilości kroków MD następuje kolejna iteracja, która rozpoczyna się od dodania kolejnej grupy monomerów. Pradopodobieństwo w metodzie MC wyrażone jest eksponencjalnie za pomocą energii aktywacji, a więc bariery energetycznej. Bariery te zostały wyliczone wcześniej metodami kwantowymi DFT (praca **H13**). Generalnie - im wyższa bariera aktywacji tym mniejsze prawdopodobieństwo reakcji. Takie podejście do opisu reakcji chemicznych wydaje się być w przypadku polimeryzacji parylenu bardzo stosowne gdyż dwie konkurencyjne reakcje w układzie tj. inicjacja i propagacja polimeryzacji różnią się znacząco energią aktywacji a więc i prawdopodobieństwem zajścia reakcji. Klatki-obrazy z kilku kroków dynamiki metodą kombinowaną przedstawione są na rys. 28.

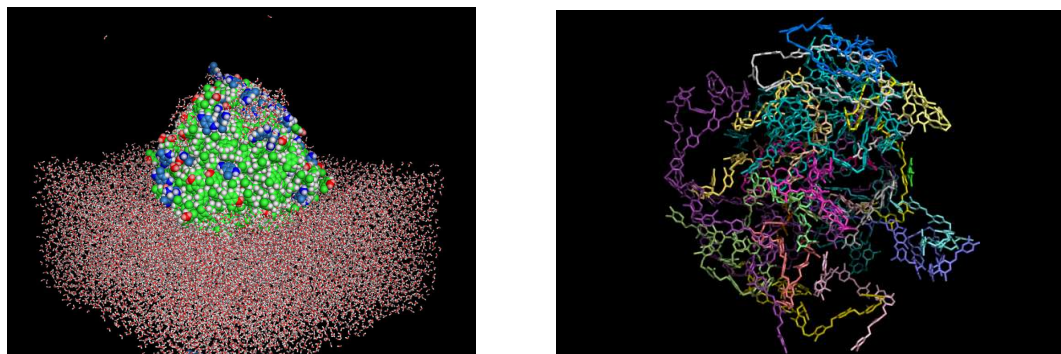


Rysunek 28: Obrazy symulacji MD w metodzie kombinowanej: od góry, po lewej - monomery dodane do układu, po prawej - pierwsze dimery (aktywne (rodnikowe) końce zaznaczono kolorami niebieskim i czerwonym), u dołu, po lewej - pierwsze oligomery (wewnętrzne mery zaznaczono kolorem żółtym), po prawej - dłuższe łańcuchy.

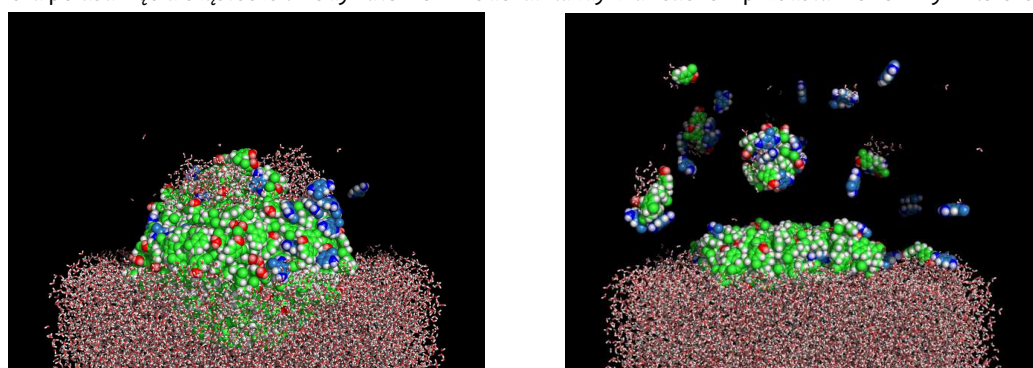
Zastosowano taką metodę obliczeniową w przypadku polimeryzacji parylenu C na powierzchni wody. W tym celu zbudowano większy układ wody symulowany potencjałem TIP3P[129]. Ze względu na rozmiary całości układu i konieczność optymalizacji całości układu po sztucznym utworzeniu wiązań pomiędzy reagującymi atomami węgla, układy nie powinny być zbyt duże, jednak przy odpowiedniej mocy obliczeniowej metoda jest efektywna i prowadzi do żądanej dynamiki wzrostu materiału z uwzględnieniem reakcji chemicznych. Badano również wpływ wartości prawdopodobieństw na szybkość tworzenia się łańcuchów i ich wzrostu, sztucznie narzucając wartości prawdopodobieństw. Na rys. 29 przedstawiono obrazy z symulacji, przy czym na obrazie po prawej stronie pokazano sam układ łańcuchów parylenu, po usunięciu cząsteczek wody i atomów wodoru. Jak widać, następuje wzrost kolumnowy zaś kolumna utrzymuje się na powierzchni wody.

Ten etap badań rozwinął się znacznie w różnych kierunkach. Dzięki nowej metodzie kombinowanej jesteśmy w stanie obecnie uzyskiwać dość duże warstwy polimeru. Trwają obliczenia nad procesem, w którym powstaje kilka kolumn polimeru po czym kolumny biorą udział w dalszym wzro-

ście warstw. W zespole rozpoczęliśmy również badanie warstw polimeru pod kątem ich właściwości elastyczności i właściwości optycznych. Uzyskiwane warstwy są już bowiem wystarczająco duże.



Rysunek 29: Po lewej - kolumna polimeru wzrastającego na powierzchni wody. Po prawej - kolumna polimeru po usunięciu cząsteczek wody i atomów wodoru. Każdy z łańcuchów przedstawiono innym kolorem.



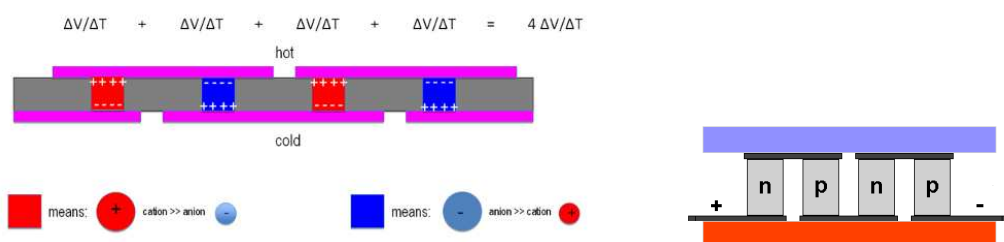
Rysunek 30: Po lewej - kolumna rosnąca przy warunkach termodynamicznych stosowanych w eksperymentach, po prawej - tworzenie się „mgły” polimeru przy zbyt wysokim ciśnieniu (i tym samym - zbyt dużej szybkości osadzania) zastosowanym podczas polimeryzacji. Takie same efekty obserwuje się eksperymentalnie.

Takie obliczenia w ogóle wydają się być bardzo atrakcyjne w przyszłości, gdyż w jednym cyklu obliczeniowym uzyskuje się z jednej strony strukturę przestrzenną warstwy a z drugiej - bezpośrednie właściwości mechaniczne tj. współczynnik Younga, Poissona i inne. Można więc w kilku cyklach uzyskać szczegółowe informacje o wpływie struktury warstw polimerowych na właściwości mechaniczne i odwrotnie - na podstawie danych o wymaganych właściwościach elastyczności można zaproponować sposób uzyskania odpowiednich polimerów. Habilitant kontynuuje współpracę w tej dziedzinie z partnerami ze Szwajcarii (HES-SO) oraz z Włoch (CNR ISMAC), przy czym planowane są opracowania konkretnych projektów badawczych w celu uzyskania informacji o możliwościach pozyskiwania struktur opartych o parylen o żądanych właściwościach mechanicznych i optycznych (wymienieni partnerzy wykonują badania laboratoryjne). Odrębnym wątkiem jest w ogóle symulacja procesów tworzenia warstw polimeru w procesach kopolimeryzacji. Po dość szczegółowych obliczeniach kwantowych procesów funkcjonalizacji parylenów przy pomocy cząsteczek zawierających wiązania podwójne (**H6**, **H9**, **H11**, **H12**, **H14**), można efektywnie stosować odpowiednie informacje o kinetyce i energetyce reakcji w obliczeniu prawdopodobieństw do zastosowania w nowym algorytmie kombinowanym. Sam algorytm też podlega i będzie podlegał nadal stosownym modyfikacjom, z wielu przyczyn. Po pierwsze można sterować sposobem obliczenia prawdopodobieństw opierając je o różne kryteria, nie tylko energetyczne. Po drugie można sterować samymi parametrami algorytmów dynamiki molekularnej, ustalać odpowiednie parametry termodynamiczne. Po trzecie, obliczanie prawdopodobieństw przy zadanym potencjale powinno prowadzić do swoistego pola siłowego, a więc już bez sztucznego tworzenia wiązań i zatrzymywania dynamiki. Wątek nowego algorytmu kombinowanego dość znacznie rozrósł się w

różnych kierunkach i znacznie poszerzył horyzonty zastosowania realistycznych badań symulacyjnych nad strukturą i wynikającymi z niej właściwościami materiałów, nie tylko parylenowych. Część badań nad metodą kombinowaną zastosowaną do badania polimeryzacji parylenu została opisana w publikacji **H8**.

5 Konwertery termo-elektryczne oparte o ciecze jonowe i o technologię SOLID

Opisane poniżej wyniki badań związane są z realizacją dwóch projektów badawczych: o akronimie ENERLIQ (w Programie Polsko-Szwajcarskim) oraz o akronimie MAGENTA (w programie Horyzont 2020), patrz pkt. II.H zał. 4a. Realizacja tych projektów wiąże się z kolei z nawiązaniem wcześniejszej współpracy badawczej z grupami naukowców i przedsiębiorców, skupionych wokół problemu uzyskanie prototypów nowej-generacji urządzeń zdolnych do efektywnej zamiany energii cieplnej w energię elektryczną oraz problemu zbadania zjawisk fizyko-chemicznych związanych z budową tych urządzeń i ich funkcjonowaniem. Potrzeba odzysku energii odnosi się bezpośrednio do obecnej światowej konsumpcji energii, która sięga poziomu około 13 000 Mtoe (milion ton oleju ekwiwalentnego)[161] przy czym większość wytwarzanej energii pochodzi z eksploatacji paliw kopalnych nawet pomimo dużych wysiłków kierowanych w celu większego wykorzystania źródeł energii odnawialnej, jak również pomimo ograniczeń narzucanych na ilość generowanego CO₂ czy też pomimo obecnych i planowanych regulacji dotyczących stosowania alternatywnych napędów w pojazdach silnikowych. Szacuje się, że aż od 20% do 50% pobieranej energii do celów przemysłowych tracona jest w postaci emitowanego ciepła[162]. W obecnych zastosowaniach napędów benzynowych i na olej napędowy sytuacja jest jeszcze gorsza i aż od 60% do 70% wytwarzanej energii zamieniana jest w emitowane ciepło[163]. Nawet więc małe oszczędności energii emitowanej w postaci traconego ciepła mogłyby prowadzić do znaczących oszczędności w zużyciu energii, ewentualnie - w natychmiastowym jej wykorzystaniu. Ponadto, nawet małe ilości energii cieplnej wytwarzanej w sposób naturalny (organizm ludzki, zjawiska przyrodnicze) mogą służyć jako zasadnicze źródło mocy w urządzeniach również mniejszych, powszechnie wykorzystywanych. Praktycznie odzysk energii cieplnej poprzez jej przekształcenie w energię elektryczną odbywa się w urządzeniach Peltiera gdzie gradient temperatury wykorzystywany jest do wytworzenia różnicy potencjałów a dalej - do poboru mocy, patrz rys. 31 z prawej. W klasycznych ogniwach Peltiera dwa rodzaje półprzewodników (jeden typu n i drugi typu p) wykorzystywane są poprzez elektryczne łączenie szeregowo za pomocą przewodników przy czym ogniwa ułożone są na przewodzących ciepło płytkach.

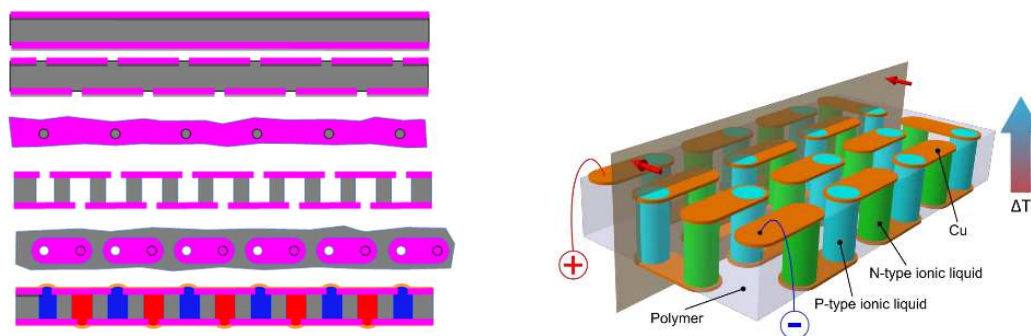


Rysunek 31: Schemat fragmentów konwerterów termo-elektrycznych z ciekami jonowymi (z lewej) oraz z półprzewodnikami (z prawej).

Obecnie układy Peltiera wykorzystywane są powszechnie min. w radioizotopowych generatorach termoelektrycznych (ang. RTGs), które mocowane są w satelitach i sondach kosmicznych jako źródło mocy. Jednym ze sztandarowych przykładów takiego zastosowania jest sonda Voyager 1 wystrzelona przez NASA w przestrzeń kosmiczną w dniu 5 września 1977 r. i do dzisiejszego dnia efektywnie badająca Układ Słoneczny Ziemi, przy czym szacuje się, że rozszczepialny materiał

jądrowy, stosowany jako źródło ciepła, pozwoli na wykorzystywanie sondy do około roku 2025. Podobnie, inne sondy i statki kosmiczne zaopatrywane są w energię elektryczną przekazywaną dzięki układom Peltiera. Z bardziej znanych można wymienić min. sondę Cassini-Huygens czy też statki kosmiczne Apollo 12-17. Problemem w tych wszystkich rozwiązaniach, wykorzystujących tradycyjne układy Peltiera, jest ich efektywność mierzona min. współczynnikiem Seebecka, S , zdefiniowanym jako stosunek wytworzonej różnicy potencjałów, ΔV , do zastosowanej różnicy temperatur, ΔT : $S = \frac{\Delta V}{\Delta T}$. Współczynnik Seebecka charakteryzuje jakość materiału, choć nie jest to jedyny istotny parametr. Już od długiego czasu najlepszym pod tym względem stosowanym materiałem jest półprzewodnikowy tellurek bizmutu (III) (Bi_2Te_3), czasami domieszkowany antymonem lub selenem, dla którego zmierzony wsp. Seebecka wynosi $287 \mu\text{V/K}$ w temp. 54°C [164]. Materiały oparte o tellurek bizmutu są toksyczne i bardzo kosztowne. Ponadto, już od około 20 lat nie nastąpił żaden większy przełom w uzyskaniu lepszego materiału półprzewodnikowego termoelektrycznego pomimo tego, że bada się obecnie również struktury organiczne.

Niedawno okazało się, że również ciecze jonowe posiadają właściwości materiałów termoelektrycznych i również mogą być wykorzystane w urządzeniach podobnych do tradycyjnie wykorzystywanych urządzeń Peltiera, patrz rys. 31 z lewej. Bezpośrednie zastosowanie cieczy jonowych w małych celkach konwerterów stało się możliwe dzięki opatentowanej technologii precyzyjnego osadzania parylenów na cieczach, gdyż celki mogą mieć małą średnicę (milimetr lub kilka milimetrów) i polimery osadzone w technologii SOLID doskonale zamykają ciecz w sposób neutralny i trwały wewnątrz stosownej macierzy, wykonanej z układu polimerowego (elastycznego i np. przezroczystego) lub np. ceramicznego (nieelastycznego lecz odpornego na wyższe temperatury), patrz rys. 32.



Rysunek 32: Z lewej - schemat procesu budowy konwertera w zadanej macierzy, w której przy pomocy odpowiedniej techniki wykonuje się właściwych rozmiarów otwory, które następnie wypełnia się ciepłym materiałem termo-elektrycznym a następnie w technologii SOLID szczelnie i trwale zamyka polimerem. Z prawej - schemat budowy konwertera-termoelektrycznego, czyli odpowiednich rozmiarów płytki o grubości kilku mikrometrów (bez odpowiedniej obudowy).

Ciecze jonowe strukturalnie składają się z organicznego, najczęściej niesymetrycznego kationu oraz z anionu, który często zawiera jon metalu. Pomimo tego, że czyste ciecze jonowe, które charakteryzują się temp. topnienia niższą od 100°C same wykazują właściwości termoelektryczne, to jednak w celkach termoelektrycznych dodaje się do nich tzw. układów redoks, a więc takich, które, jak się przyjmuje, pełnią rolę analogiczną do elektrolitów rozpuszczanych w rozpuszczalnikach polarnych. Powszechnie uważa się, że jony par redoks biorą czynny udział w procesach redukcji na katodzie i utleniania na anodzie oraz że różnica potencjałów pomiędzy dwoma elektrodami wytwarza się na skutek ruchu termicznego jonów pomiędzy elektrodami (termodyfuzja), jednak w związku również z innymi faktami (niepublikowane wyniki habilitanta) wydaje się że mechanizm przewodzenia w takich układach jest znacznie bardziej złożony i może uwzględniać reakcje redox w całym układzie. Dodatkowo niedawno wykazano, że zawiesina odpowiednio dobranych nanocząstek ferromagnetycznych znajdujących się w odpowiednim rozpuszczalniku organicznym, znacząco podnosi wartość mierzonego współczynnika Seebecka co związane jest z efek-

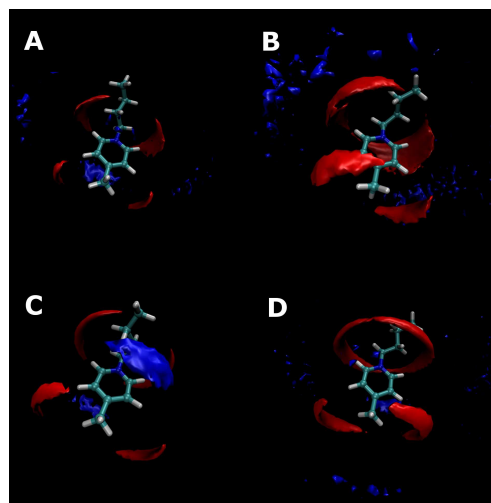
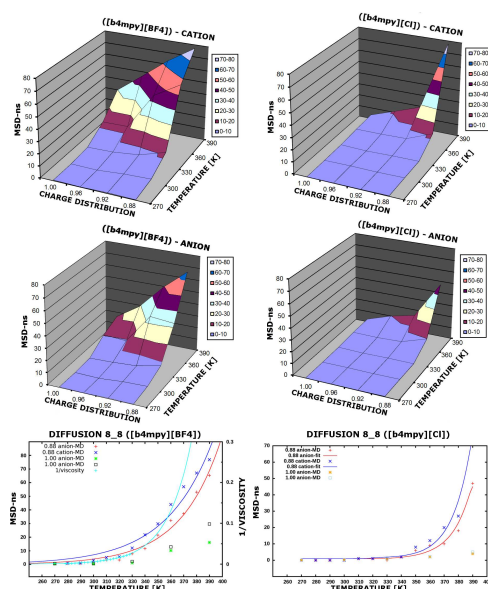
tem Sorreta[165], nie do końca poznany.

Z powodu właściwości wysokiej stabilności chemicznej i możliwości recyklingu ciecze jonowe stają się coraz bardziej popularne w zastosowaniach przemysłowych[166, 167]. Zmieniając kation lub anion można uzyskać nową ciecz jonową a więc taką, która posiada inne właściwości fizyko-chemiczne. Kluczem więc w zastosowaniach cieczy jonowych min. w konwersji termoelektrycznej, jest odpowiednie dobranie jonów tej cieczy[168, 169]. Oszacowano ilość możliwych kombinacji kationów i anionów na równą 10^{18} [170], stąd każda metoda, dzięki której uda się przewidzieć właściwości nawet hipotetycznie-istniejących cieczy jonowych, jest bardzo cenna.

W badaniach teoretycznych nad wykorzystaniem cieczy jonowych w konwerterach termoelektrycznych skupiłem się początkowo na 3 różnych aspektach wiążących bezpośrednio struktury cieczy jonowych oraz ich wpływ na efektywność zamiany ciepła w energię elektryczną przy czym te 3 różne wątki związane są dodatkowo z odrębnymi klasami teoretycznych metod badawczych: (1) badanie właściwości transportu jonów w cieczach jonowych metodami dynamiki molekularnej, (2) bezpośredni związek pomiędzy strukturą cieczy jonowych i wyznaczanym eksperymentalnie współczynnikiem Seebecka metodami empirycznymi opartymi o model klasyfikacyjny QSPR (ang. Quantitative Structure-Property Relationship) oraz (3) przewidywanie lepkości i przewodnictwa elektrycznego cieczy jonowych z rozpuszczonym układem redox metodami kwantowymi. W początkowych etapach tego cyklu badań wykonane zostały obliczenia metodami dynamiki molekularnej dla układów dwóch wybranych cieczy jonowych: chlorku 1-butylo-4-metylopirydyny ([b4mpy][Cl], numer CAS 112400-86-9) oraz czterofluoroboranu 1-butylo-4-metylopirydyny ([b4mpy][BF₄], numer CAS 343952-33-0) a więc dla dwóch cieczy jonowych, które strukturalnie różnią się anionem. W literaturze można spotkać dane na temat badań nad lepkością [171, 172, 173, 174, 175, 176, 177] oraz nad gęstością [173, 174, 175, 176, 177, 178] cieczy jonowych, również - nad zależnością tych wielkości od temperatury. Badano też właściwości układów [b4mpy][BF₄] w połączeniu z rozpuszczalnikami organicznymi, min. z benzenem i toluenem[171, 179, 180, 181, 182]. Pokazano również, że obecność cieczy jonowej [b4mpy][BF₄] poprawia enancjoselektywność lipaz[183] podczas procesów katalizy enzymatycznej. [B4mpy][BF₄] można też używać do rozdzielania n-alkanów[184, 185], jak również w celach inhibicji korozji miedzi[186]. Badano również toksyczność [B4mpy][BF₄], min. traktując tą cieczą algi[187, 188]. Temperatura topnienia [b4mpy][BF₄] wynosi 303 K[189], podczas gdy temp. topnienia [b2mpy][BF₄] wynosi 301 K[172], a więc izomeryzacja kationu wydaje się nie mieć większego wpływu na temp. topnienia (w przypadku tych dwóch cieczy jonowych). [b4mpy][Cl] może występować w dwóch formach stałych: pierwszej, której temperatura topnienia wynosi 332-334 K, oraz drugiej - uzyskiwanej po krystalizacji w suchym acetonie, przy czym jej forma charakteryzuje się białymi higroskopijnymi igłami i temperaturą topnienia pomiędzy 430 a 433 K[190].

W obliczeniach metodami dynamiki molekularnej wykonano początkowo parametryzację potencjału dla chlorku 1-butylo-4-metylopirydyny ([b4mpy][Cl]) oraz czterofluoroboranu 1-butylo-4-metylopirydyny ([b4mpy][BF₄]) przy pomocy programu Antechamber pakietu AMBER[130, 131] przy czym ustalono że całkowite ładunki na jonach wynoszą ± 1 . W późniejszych symulacjach zmniejszano ładunki na jonach skalując je odpowiednio. W przypadku każdej z cieczy jonowych zbudowano układy o rozmiarach 6x6x6, 8x8x8 oraz 10x10x10 par jonowych uzyskując objętości pudeł symulacyjnych równe około 2000 Å³. Początkowo przeprowadzono symulacje w schemacie NTP z temp 300 K, przy czym czas symulacji wynosił 2 ns a krok całkowity - 1 fs. Początkowa gęstość każdego z symulowanych układów wynosiła 0.2 g/cm³. Takie postępowanie pozwoliło na uzyskanie quasi-przypadkowej początkowej struktury dla każdego z 3 zbudowanych układów. Następnie skalowano ładunki przez współczynniki 0.96, 0.92 oraz 0.88 i dalej symulowano przez czas 10 ns w temperaturach 270, 300, 330, 360 oraz 390 K i przy ciśnieniu równym 1 atm. Zastosowane skalowanie ładunków umożliwiło wykonanie symulacji polaryzowalności ładunków jonów cieczy jonowych. Wielkości fizyczne odwzorowywane następnie w symulacjach zależą właśnie od polaryzowalności ładunków cieczy jonowych. Niewielkie zmiany ładunków wpływają na zmiany w radialnej funkcji rozkładu (RDF)[191, 192] a liniowa zmiana rozkładu ładunków powoduje bez-

pośrednio eksponencjalną zmianę mobilności wyrażanej średniokwadratowym odkształceniem (ang. Mean Square Displacement, MSD). W czasie symulacji mierzono systematycznie min. gęstość, MSD, zbierano dane do RDF, SDF (ang. Spatial Distribution Function) oraz obliczano średnie odległości pomiędzy wszystkimi rodzajami jonów dla wszystkich ustalonych temperatur oraz w przypadku każdego wsótczynnik skalującego ładunki. Aproksymując liniowo wykresy MSD w czasie, można było obliczyć współczynniki dyfuzji z nachylenia prostych (równanie Einsteina samodyfuzji zawiera w definicji pochodną względem czasu). Wielkości takie jak: lepkość, przewodnictwo jonowe, cieplne, zależą wprost od współczynnika dyfuzji. W przypadku obliczeń dla [b4mpy][BF₄] małe układy (216 par jonowych) można było obserwować większe odchylenie od liniowości wykresu MSD(t), zaś w przypadku większych układów (512 i 1000 par jonowych) obliczane MSD są wyraźnie liniowe. Wykresy MSD w funkcji współczynników skalujących ładunki oraz w funkcji temperatury przedstawiono na rys. 33. Okazało się, że po przeskalowaniu ładunków cząstkowych przez współczynniki 0.96 oraz 0.92 dyfuzja nie zmieniała się znacząco. Dopiero po przeskalowaniu ładunków cząstkowych przez współczynnik równy 0.88 otrzymano lepkość najlepiej odwzorowującą lepkość wyznaczoną eksperymentalnie[172, 193]. Jednak, jak wykazano, przy coraz mniejszym współczynniku skalującym ładunki rośnie też błąd oszacowania wielkości termodynamicznych[194]. Skalowanie ładunków współczynnikiem równym 0.88 prowadzi do najlepszego odwzorowania lepkości z danych eksperymentalnych[172].



Rysunek 33: Z lewej –średniokwadratowe przemieszczenie (MSD) w funkcji temperatury oraz ładunków jonów cieczy jonowych (odpowiednio skalowanych). Dane lepkości zaczerpnięto z publikacji Bandresa i współpr.[172]. Z prawej – funkcja rozkładu przestrzennego (ang. Spatial Distribution Function (SDF)), dla [b4mpy][BF₄] (u góry, A – 300 K i B – 360 K) oraz dla [b4mpy][Cl] (u dołu, C – 330 K i D – 390 K). Przestrzeń czerwona odpowiada położeniu anionu wokół kationu, zaś niebieska położeniu kationu wokół kationu. Obliczenia wykonano po skalowaniu ładunków anionu i kationu współczynnikiem równym 0.88.

W ramach tego etapu pracy obliczano też temp. topnienia min. po to aby sprawdzić jak skalowanie ładunków wpływa na wielkość, którą można porównać z danymi eksperymentalnymi. W przypadku cieczy [b4mpy][BF₄] eksperymentalnie wyznaczona temp. topnienia wynosi 303 K[189]. Dla tej cieczy wyliczone MSD wyniosły w temp. 300 K 3.06 i 2.34 dla zaś dla temp. 310 K wyniosły 5.07 i 3.30 dla kationu i anionu, odpowiednio. Średnia odległość pomiędzy kationem i anionem wyniosła w temp 303 K i 310 K odpowiednio 4.7 Å i 4.8 Å. W przypadku cieczy [b4mpy][Cl] eksperymentalnie wyznaczona temp. topnienia wynosi około 333 K, zaś obliczona odległości średnie pomiędzy kationami i anionami w temp. 340 K wyniosła 4.5 Å. Wyliczone MSD dla tej cieczy jonowej wyniosło 2.44 i 2.36 w temp 340 K oraz 8.24 i 6.40 w temp. 350 K dla kationu i anionu, odpowiednio.

Wykorzystując wyliczony współczynnik dyfuzji dla cieczy jonowej [b4mpy][BF4] obliczono przewodnictwo elektryczne σ_c na podstawie równania Nernsta-Einstena ($\sigma_c = \frac{Ne^2(D_{kat}+D_{an})}{Vk_B T}$), w którym D oznacza wsp. dyfuzji, N oznacza liczbę jonów w pudle symulacyjnym, e oznacza ładunek elektronu zaś k_B oznacza stałą Boltzmana. Porównano też oszacowane przewodnictwo elektryczne z wartościami eksperymentalnymi[195]. Można zauważyć, że przy skalowaniu ładunków przez coraz mniejsze współczynniki (1.0 – 0.88) obliczane przewodnictwo elektryczne zmniejsza się. Postuluje się, że wpływ na to ma krótko-czasowe klasterowanie[196]. Obliczone gęstości, które są parametrami statycznymi w symulacjach dynamiki molekularnej, w odróżnieniu od obliczanych dynamicznych współczynników dyfuzji i przewodnictwa elektrycznego, pozostawały liniowe wraz ze zmianą temperatury układu. Układ cieczy jonowej [b4mpy][BF4] wraz ze wzrostem temperatury w zakresie od 270 K to 390 K stawał się coraz rzadszy. Również wyliczaną gęstość porównano z danymi z eksperymentu[178, 173]. W tym wypadku, odwrotnie niż w przypadku obliczanych MSD (i dalej wsp. dyfuzji oraz przewodnictwa elektrycznego), większe skalowanie ładunków, tj. zastosowany mniejszy wsp. skalowania, prowadzą do większych niezgodności z danymi eksperymentalnymi.

Z uzyskanych wyników wyraźnie widać, że symulowanie polaryzowalności podczas obliczeń MD dla cieczy jonowych poprzez skalowanie ładunków może prowadzić do zgodności uzyskiwanych danych z danymi eksperymentalnymi, jeśli tylko dobierze się odpowiedni współczynnik skalujący. Jednakowoż nie można powiedzieć o identycznych zasadach w przypadku każdej z cieczy jonowych. Obliczane dyfuzje jonów cieczy jonowych wpływają bezpośrednio na wielkości termodynamiczne, min. na przewodnictwo elektryczne czy temp. topnienia. Widać też, że wraz ze wzrostem temp. powyżej temp. topnienia rośnie znacznie średnia odległość pomiędzy jonami. Również to co charakterystyczne to większe obliczane wsp. dyfuzji dla kationów cieczy jonowych pomimo tego, że kationy są większe od anionów. Należy zwrócić uwagę na fakt, iż prawdopodobnie zachodzące procesy redoks na elektrodach a być może również pomiędzy obecnymi w cieczach jonami (głównie par redoks) mogą wpływać na całkowitą dyfuzję poprzez dodatkowy czynnik związany z dyfuzją chemiczną, tj. taką, która związana jest z wyrównywaniem stężeń form zredukowanych i utlenionych.

Wyniki badań nad dyfuzją własną cząsteczek cieczy jonowej zostały opublikowane w pracy **H2**.

W kolejnym etapie badań szukano zależności pomiędzy wyliczaną objętością jonów cieczy jonowych a eksperymentalnymi wartościami przewodności elektrycznej oraz lepkości. Badania te prowadzono przy pomocy metod kwantowych.

Niektóre z właściwości cieczy jonowych ewidentnie zależą głównie od rodzaju anionu, nie kationu[197, 198]. Tzn. że można dopasować funkcję empiryczną dla danej grupy cieczy jonowych, które różnią się kationem, zaś anion pozostaje taki sam. Na przykład wyznaczaną lepkość dopasowywano do równania empirycznego Vogela-Fulchera-Tammanna[198], przy czym wykazano, że lepkość skaluje się eksponencjalnie z objętością molekularną[199], podobnie jak w przypadku szkiele. Objętość molekularną wykorzystywano też do przewidywania entropii[200], energii sieciowej kryształów[201] oraz temperatury topnienia[202]. Wykazano również że istnieje ścisła relacja pomiędzy objętością molekularną cieczy jonowych i przypisanymi do nich charakterystycznymi wielkościami fizycznymi. Między innymi wykorzystano równanie Vogela-Fulchera-Tammanna i przewidziano lepkość oraz przewodność elektryczną wielu cieczy jonowych[202]. Już wówczas uważano że to rodzaj anionów cieczy jonowych wpływa na ich przewidywane właściwości oraz że objętość molekularna zdefiniowana jako suma objętości oddzielnie anionu i kationu i wykorzystywana jako zmienna w równaniu, bezpośrednio wpływa na wyliczane lepkości i przewodnictwa elektryczne. Stosowane w tych badaniach objętości jonów wyznaczone były eksperymentalnie dla kryształów cieczy jonowych. Stosowano też inne metody eksperymentalne w celu wyznaczenia objętości molowych i molekularnych[203, 204, 205]. Dopiero Krossing i współpr.[202] zaproponowali aby objętości jonów cieczy jonowych wyliczać metodami kwantowymi (metodą DFT z bazą TZVP i SV(P)) z uwzględnieniem środowiska polarnego w modelu COSMO. Uzyskano przy

tym bardzo dobre zgodności tak obliczanych objętości molekularnych z objętościami wyznaczanymi z danych badań rentgenowskich. Pokazano również, że tak wyznaczone objętości molekularne pozwalają następnie na bardzo dobre odwzorowywanie pojemności cieplnych oraz gęstości zależnych od temperatury. Metody, w których wykorzystywano dane krystalograficzne, pozostawały oczywiście skuteczne i wykonano na podstawie tak wyznaczanych objętości molekularnych dobre oszacowanie lepkości w różnych temperaturach[206, 207]. Później pokazano, że również zastosowanie metod kwantowych DFT i wyliczenie energii solwatacji w modelu COSMO prowadzi do prawidłowo przewidywanych lepkości i przewodności elektrycznej w różnym zakresie temperatur dla szeregu cieczy jonowych[208].

W tej części pracy habilitanta prowadzonej w zespole osób uczestniczących ze strony Politechniki Gdańskiej w projekcie ENERLIQ uproszczono cały model teoretyczny służący wyznaczeniu lepkości i przewodności elektrycznej, min. zrezygnowano z uwzględnienia oddziaływań jonów cieczy jonowej z polarnym środowiskiem. Jednak starano się zachować wysoki poziom obliczeń kwantowych uwzględniając względnie duże bazy funkcji opisujących jony, również z uwzględnieniem funkcji polaryzacyjnych na atomach wodoru. W ten sposób gęstości elektronowe w strukturze jonów były wyznaczane względnie dokładnie. Struktury równowagowe kationów i anionów oddzielnie uzyskano przeprowadzając optymalizację metodą DFT przy czym posłużono się funkcjonalem B3LYP[52, 53]. Dodatkowo, dla porównań wykonano obliczenia metodą Møllera-Plesseta. Wykorzystano kilka różnych baz funkcji: 6-311++G(d,p), 6-311+G(2df,2pd) oraz aug-cc-pVDZ. Objętości jonowe policzono jako objętości wewnątrz konturu gęstości elektronowej z granicą 0.001 e/Bor³. Objętości molekularne zostały policzone jako suma wyliczanych niezależnie objętości anionów i kationów. Partnerzy w projekcie ENERLIQ, z instytutu HES-SO ze Szwajcarii, wykonali pomiary laboratoryjne lepkości (η) oraz przewodności elektrycznej (σ). Pomiary te zostały wykonane dla różnych zakresów temperatur, dzięki czemu możliwe było bezpośrednie porównanie oszacowywanych (wyliczanych) z modelu teoretycznego lepkości i przewodnictwa elektrycznego z danymi eksperymentalnymi w różnych zakresach temperatur.

Do obliczeń wybrano następujące kationy cieczy jonowych, tutaj dodatkowo skrótowno je nazywając (zgodnie z najczęściej występującymi skrótownymi nazwami w literaturze): AMIM (kation 1-allilo-3-metyloimidazoliowy), iBMIM (kation 1-isobutylo-3-metyloimidazoliowy), CMIM (kation 1-krotylo-3-metyloimidazoliowy), EMIM (kation 1-etylo-3-metyloimidazoliowy), C3MIM (kation 1-metylo-3-propyloimidazoliowy), BMIM (kation 1-butylo-3-metyloimidazoliowy), C5MIM (kation 1-pentylo-3-metyloimidazoliowy), C6MIM (kation 1-heksylo-3-metyloimidazoliowy), C8MIM (kation 1-oktylo-3-metyloimidazoliowy), BPy (kation butylopirodylniowy), BMPyr (kation 1-butylo-1-metylopirolidyniowy), BMMIM (kation 1-butylo-2,3-dimetyloimidazoliowy), C5MPyr (kation 1-metylo-1-pentylopirolidyniowy), C5NEt3 (kation N,N,N-trietylo-N-pentyloamoniowy), MeSPh2 (kation metylo-difenylosulfoniowy), SEt3 (kation trietylosulfoniowy). Dwoma anionami kombinowanymi ze wszystkimi kationami były następujące aniony: Tf2N (anion imidu bis(trifluorometylosulfonowego)), BF4 (anion tetrafluoroborany). Zaproponowane aniony i kationy różniły się objętością, więc można było tą wielkość porównywać z wyznaczanymi eksperymentalnie lepkością i przewodnictwem elektrycznym. To pozwoliło na wyprowadzanie empirycznych równań dla lepkości i przewodnictwa elektrycznego opierając się o wcześniej zaproponowane empirycznie wyznaczone eksponencjalne zależności Vogela-Fulchera-Tammanna[198, 209, 210, 211].

Przy pomocy równania Vogela-Fulchera-Tammanna oraz obliczonych na poziomie metody DFT/B3LYP/6311+G(d,p) objętości molekularnych uzyskano odpowiednie współczynniki w równaniach na lepkość i przewodnictwo elektryczne. Wyznaczone równania są następujące: $\eta^{calc} = 0.14275 \cdot \exp(14.94317 \cdot V_m^{calc})$, $\sigma^{calc} = 3736.00109 \cdot \exp(-17.41385 \cdot V_m^{calc})$. Następnie porównano otrzymane wielkości z tymi, wyznaczonymi eksperymentalnie[212]. Współczynnik determinacji, r^2 , wyniósł 0.9079 oraz 0.9642 dla odpowiednio lepkości i przewodności elektrycznej. Dla danych eksperymentalnych[212] współczynnik korelacji wynosił odpowiednio 0.9389 oraz 0.9831, a więc dopasowanie było tylko nieznacznie lepsze. Oczywiście, wraz ze wzrostem objętości mo-

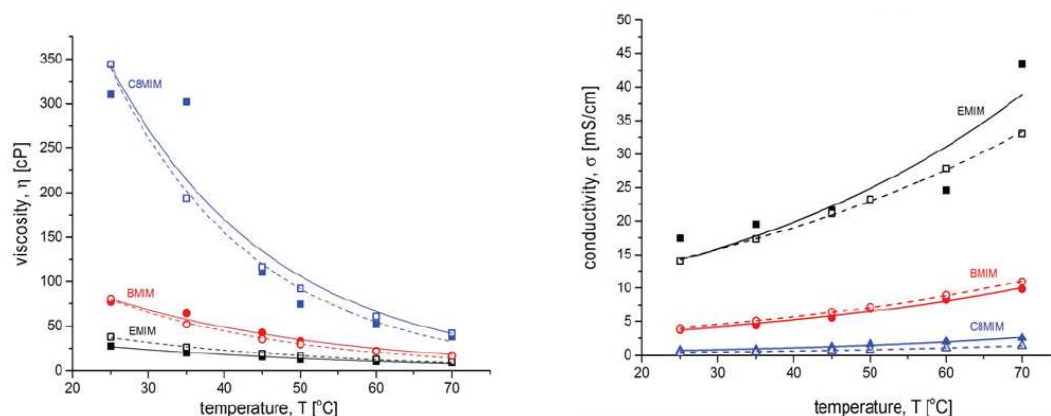
lekularnej, wyznaczona lepkość rośnie, zaś wyznaczone przewodnictwo elektryczne maleje. Należy jednak podkreślić, że co prawda współczynniki determinacji są bliskie jedności, to jednak w przypadku poszczególnych cieczy jonowych zawierających anion [Tf2N] odpowiednie różnice w obliczonych i wyznaczonych eksperymentalnie wielkościach lepkości oraz przewodnictwa elektrycznego wahają się od około 10–20% a w przypadku kationu [C5MIM] różnica wyniosła nawet 31%. Podobnie, w przypadku niektórych kationów, dla których objętość molekularna jest bardzo zbliżona i tym samym wyznaczone metodą kwantową lepkości i przewodnictwa molekularne pozostają praktycznie takie same, występuje różnica względem danych pochodzących z eksperymentu.

Porównując obliczone objętości molekularne z tymi wyznaczonymi na podstawie danych eksperymentalnych i uwzględniając wszystkie wybrane bazy funkcji można dojść do wniosku, że dla wszystkich kationów najmniejsze różnice występują w przypadku zastosowanej bazy aug-cc-pVDZ, a więc takiej, w przypadku której funkcji opisującej elektrony walencyjne nie dzieli się na dwie lub trzy grupy (jak w przypadku baz Pople'a) oraz w przypadku której (jak i w ogóle w przypadku baz typu cc (ang. correlation consistent)) można bardziej zbliżyć się do przypadku tzw. baz nieskończonych. Porównując jednak wyznaczone w tej bazie lepkości z lepkościami wyznaczonymi eksperymentalnie znaleziono $r^2 = 0.8384$. Porównując wyznaczone w trzech bazach funkcji przewodności elektryczne uzyskano r^2 w zakresie 0.9642–0.9751. Różnice w wyliczonych metodami kwantowymi lepkościach i przewodnictwach elektrycznych w przypadku trzech różnych zastosowanych bazach funkcji nie były więc znaczące. Porównano również wyniki uzyskane metodą MP2. Powszechnie uważa się, że metody DFT mogą odwzorowywać oddziaływania dyspersyjne gorzej niż metoda perturbacyjna MP2. Jednak obliczając lepkości i przewodnictwa jonowe zarówno metodą DFT/B3LYP oraz metodą MP2, w obydwu przypadkach w bazie 6-311++G(d,p), można dojść do wniosku że znalezione r^2 jest porównywalne i bardzo wysokie pomimo tego, że obliczone metodą MP2 objętości molekularne nieznacznie bardziej odbiegają od tych wyznaczonych eksperymentalnie (bardziej niż w przypadku zastosowanej metody DFT). Pozostałe obliczenia prowadzono więc metodą DFT, w przypadku której czas obliczeń jest mniejszy niż w przypadku metody MP2. Wykorzystywano też dalej bazę 6-311++G(d,p).

Wykonano analogiczne obliczenia dla cieczy jonowych zawierających anion tetrafluoroborowy ([BF4]⁻) oraz 11 kationów wymienionych wyżej, tak jak w przypadku anionu [Tf2N]. W tych przypadkach dane pochodziły od partnerów z instytutu HES-SO ze Szwajcarii jak również z literatury[213, 214]. Obliczając objętości molekularne w sposób omówiony wyżej oraz postępując się równaniem Vogela-Fulchera-Tammanna uzyskano następujące równania opisujące lepkość i przewodnictwo elektryczne: $\eta^{calc} = 0.75259 \cdot \exp(16.87515 \cdot V_m^{calc})$, $\sigma^{calc} = 9745.70886 \cdot \exp(-28.21425 \cdot V_m^{calc})$. W prawie wszystkich przypadkach różnice pomiędzy wyznaczonymi eksperymentalnie[213, 214] i teoretycznie lepkościami i przewodnictwami elektrycznymi pozostają podobne do tych obliczonych dla przypadku cieczy jonowych opartych o anion [Tf2N]. Jednak w przypadku niektórych cieczy jonowych różnice są duże, np. w przypadku [EMIM][BF4] różnica dla lepkości wynosi aż 41% zaś w przypadku [iBMIM][BF4] różnica dla przewodnictwa elektrycznego wynosi aż 84% (1.80 mS/cm wyznaczona eksperymentalnie i 3.32 mS/cm wyznaczona teoretycznie). Pomimo to, obliczone współczynniki determinacji dla lepkości i przewodnictwa elektrycznego wyniosły aż 0.9756 i 0.9518, odpowiednio.

Tak wyznaczone lepkości i przewodnictwa elektryczne odpowiadały wartościom wyznaczanym w temperaturze $T_0 = 25^\circ\text{C}$. W następnym etapie wyprowadzono równania na lepkość i przewodność elektryczną cieczy jonowych w zależności od temperatury (od 25°C do 75°C). Dopasowanie równań ze zmienną temperatury dla lepkości i przewodnictwa elektrycznego wykonano dla trzech cieczy jonowych: [EMIM][BF4], [BMIM][BF4] oraz [C8MIM][BF4]. Po przeprowadzeniu analizy danych eksperymentalnych pochodzących z pomiarów wykonanych przez partnerów z instytutu HES-SO (dla cieczy [BMIM][BF4] oraz [C8MIM][BF4]; w przypadku cieczy jonowej [EMIM][BF4] dane zaczerpnięto z pracy Vila i współpr.[215]) można było zaproponować następujące równania na lepkość i przewodnictwo elektryczne w zależności od temperatury

(T) układu: $\eta^{calc}(T) = 0.75259 * \exp\left(16.87515 * V_m^{calc} * \left(\frac{T_0}{T}\right)^3\right)$, $\sigma^{calc}(T) = 9745.70886 * \exp\left(-28.21425 * V_m^{calc} * \frac{T_0}{T}\right)$. Wraz ze wzrostem temperatury lepkość maleje, zaś przewodnictwo elektryczne rośnie. Wyniki teoretyczne w tym zakresie temperatur również względnie prawidłowo odzwierciedlały dane eksperymentalne, patrz rys. 34.



Rysunek 34: Wartości lepkości, $\eta(T)$, (z lewej) oraz przewodnictwa elektrycznego, $\sigma(T)$, (z prawej) w punktach oznaczonych kwadratami pełnymi oraz odpowiadającym danym eksperymentalnym oraz kwadratami pustymi odpowiadającym danym obliczonym przy pomocy dopasowanej funkcji $\eta^{calc}(T) = 0.75259 * \exp\left(16.87515 * V_m^{calc} * \left(\frac{T_0}{T}\right)^3\right)$ oraz $\sigma^{calc}(T) = 9745.70886 * \exp\left(-28.21425 * V_m^{calc} * \frac{T_0}{T}\right)$. Dane przedstawiono dla 3 cieczy jonowych: [EMIM][BF4], [BMIM][BF4] oraz [C8MIM][BF4].

Wyniki badań nad zależnością pomiędzy wyznaczanymi metodami kwantowymi objętościami molekularnymi oraz lepkością i przewodnością elektryczną cieczy jonowych zostały opublikowane w pracy **H5**.

Dodatkowo, habilitant w zespole badawczym realizującym projekt o akronimie ENERLIQ, dążył do opracowania algorytmów QSPR, dzięki któremu możliwe byłoby w przyszłości teoretyczne przypisanie jak największej liczbie cieczy jonowych odpowiadających im współczynników Seebecka (praca **H4**) oraz lepkości (praca **H3**). Metody QSPR w ogólności opierają się o wyznaczone teoretycznie i/lub eksperymentalnie właściwości układów chemicznych, które bezpośrednio lub pośrednio wiążą się ze strukturą układów molekularnych. Te właściwości nazywa się deskryptorami, przy czym typowo w badaniach QSPR liczba deskryptorów pozostaje duża i wynosi od kilkuset do kilku tysięcy. Zamierzenie polegało na tym, aby na podstawie danych z pomiarów laboratoryjnych współczynnika Seebecka i lepkości (i ewentualnie innych danych eksperymentalnych) dla z góry wybranego zestawu cieczy jonowych, zbudować finalne równanie empiryczne oparte o deskryptory, dzięki któremu możliwe będzie przewidzenie współczynnika Seebecka i lepkości dla dowolnej cieczy jonowej. Ponieważ oszacowana liczba prawdopodobnie osiągalnych w syntezie cieczy jonowych jest bardzo duża, rzędu 10^{18} [170], zaś współczynnik Seebecka jest wielkością bezpośrednio wpływającą na jakość pojedynczej celki konwertera termo-elektrycznego opartego o ciecze jonowe i pomiar współczynnika Seebecka nie jest trywialny, stąd podejście takie oczywiście wydawało się praktyczne i potrzebne. Co więcej, analiza QSPR jest w stanie zapewnić nie tylko wartości wsp. Seebecka dla zadanych struktur cieczy jonowych, dla których nie wykonano pomiarów laboratoryjnych, ale również jest w stanie podpowiedzieć jak powinny być zbudowane lepsze a nawet najlepsze struktury cieczy jonowych, dla których wsp. Seebecka będzie największy. Jest to oczywiście bardzo atrakcyjna wiedza dla każdego zespołu zajmującego się syntezą chemiczną cieczy jonowych. Należy pamiętać, że takie wnioski będą wyłącznie teoretyczne, jednak biorąc pod uwagę fakt, że liczba cieczy jonowych jest potencjalnie bardzo duża, to z tej dużej puli związków na pewno można wybrać te, które uda się zsyntetyzować i będą one miały przewidywalne, pożądane właściwości. Takie właśnie podejście jest obecnie realizowane we współpracy habilitanta z pracownikami przedsiębiorstwa Solvionic SA z Francji, z którymi habilitant realizuje wspólnie pro-

jekt MAGENTA w programie Horyzont 2020 (patrz pkt. II.H zał. 4a.).

W pracy wykorzystano dwie techniki: pierwsza, jakościowa, przekrojowa (ang. read across), służąca wyodrębnieniu grup cieczy jonowych charakteryzujących się podobną budową, oraz druga - QSPR, za pomocą której dla grup podobnych strukturalnie cieczy jonowych oszacowywano współczynnik Seebecka. W pracy wykorzystano 31 cieczy jonowych, z których wybrano grupę 18 cieczy do badań QSPR. W badaniach laboratoryjnych dodatkowo dodano roztworów tzw. układów redoks, którym tutaj był układ LiI/I_2 o stężeniu 0.01 M. Grupę 18 cieczy jonowych podzielono na zestaw szkoleniowy, złożony z 12 cieczy, oraz na zestaw walidacyjny (uwierzytelniający), złożony z pozostałych 6 cieczy jonowych. W instytucie HES-SO wykonano pomiary współczynnika Seebecka przy pomocy specjalnie zbudowanego stanowiska pomiarowego, wykorzystującego efektywnie, termostatycznie utrzymywane różnice temperatur na granicach modelowej celki. Do badań wykorzystano elektrody szafirowe pokryte rodem, przy czym odległość pomiędzy elektrodami wynosiła 4 mm. Struktury wybranych do badań anionów i kationów wszystkich cieczy jonowych, dla których wykonano pomiary współczynnika Seebecka, zoptymalizowano niezależnie, tak jak to opisano w pracy **H5**, a więc metodą DFT z funkcjonałem B3LYP i z bazą funkcji 6-311++G(d,p). W następnym kroku dla zoptymalizowanych struktur policzono przy pomocy programu DRAGON[216] 2920 deskryptorów: niezależnie po 1460 dla anionów i kationów. Następnie przy pomocy algorytmu genetycznego wybrano 2 deskryptory, które w każdym przypadku wyraźnie definiowały podobieństwa strukturalne pomiędzy cieczami jonowymi zbioru szkoleniowego i na tej podstawie wyodrębniono 4 klasy podobnych strukturalnie cieczy jonowych, dla których wartość współczynnika Seebecka była podobna. Te dwa deskryptory to: (1) GATSiA, który związany jest z potencjałem jonizacyjnym atomów wchodzących w skład anionu, oraz (2) πPC04^C , który związany jest z symetrycznością, rozmiarem oraz stopniem rozgałęzienia kationu. πPC04^C rośnie od wartości 0 dla względnie małego i symetrycznego kationu etyloamoniowego, poprzez wartości 2.833 dla kationu 1,3-dimetyloimidazoliowego (kation znacznie większy z dwoma podstawnikami metylowymi), aż do wartości 3.296 dla kationu 1-metylo-3-octyloimidazoliowego, a więc względnie dużego, niesymetrycznego z długim bocznym łańcuchem węglowym. Drugi z deskryptorów, GATSiA, jest niezależny od liczby atomów, jak również od rozmiarów jonów. Aniony, które zawierały atomy, dla których potencjał jonizacyjny był większy, charakteryzowały się większą wartością deskryptora GATSiA. Przy tak wybranych deskryptorach użyto 6 cieczy jonowych ze zbioru walidacyjnego i zakwalifikowano je do odpowiednich grup ustalonych dla cieczy ze zbioru treningowego. Znając odpowiadające wartości wsp. Seebecka (z pomiarów wykonanych przez HES-SO) można było zbudować liniowe równanie opisujące wsp. Seebecka dla dowolnych cieczy jonowych, jeśli tylko struktura anionów i kationów tych cieczy nie odbiega zbyt znacząco od struktury kationów i anionów cieczy jonowych wykorzystanych w zbiorze treningowym i walidacyjnym. Równanie to jest następujące:

$$S_e = 0.41 * (\pm 0.04) - 0.15 * (\pm 0.04) * \pi\text{PC04}^C + 0.26 * (\pm 0.04) * \text{GATSiA}.$$

Współczynnik determinacji przy dopasowywaniu wsp. Seebecka do tego wyznaczonego dla zbioru treningowego, r^2 , wyniósł 0.87. Jak widać z powyższego równania, większy rozmiar, rozgałęzienie, mniejsza symetryczność kationu wpływają na zmniejszenie wartości wsp. Seebecka, zaś im większy potencjał jonizacyjny atomów wchodzących w skład anionów, tym większy powinien być wsp. Seebecka przewidywany dla cieczy jonowej. Na koniec, dla 13 cieczy jonowych, nie wykorzystanych do wyznaczenia algorytmu QSPR (nieobecnych ani w zbiorze treningowym ani walidacyjnym), wyznaczono wsp. Seebecka nowo-wyprowadzonym algorytmem. Okazało się, że poza jednym przypadkiem (chlorku triheksyloitetradecylofosfoniowego, który, w strukturze posiada wyjątkowo długi łańcuch węglowy, nieobecny w żadnej z cieczy jonowych w zbiorach treningowym i walidacyjnym) dopasowanie współczynnika Seebecka było dobre.

Dodatkowo, wyprowadzono równanie, dzięki któremu można oszacować wartość wsp. Seebecka przy zmianie stężenia układu redoks LiI/I_2 w cieczy jonowej. Można było tak zrobić, ponieważ w przypadku każdej cieczy jonowej stężenie układu redoks było stałe i wynosiło 0.01 M (dla takiego stężenia zbudowano cały model QSPR i końcowe równanie na współczynnik Seebecka), pod-

czas gdy jedynymi zmiennymi w układach pozostawały rodzaje jonów cieczy jonowych. W tym celu partnerzy z instytutu HES-SO wykonali pomiary laboratoryjne współczynnika Seebecka przy dwóch dodatkowych stężeniach pary redoks wynoszących 0.1 M oraz 0.2 M, a więc 10- i 20-krotnie większych niż w poprzedniej serii pomiarów. Nanosząc na wykres tak zmierzone wartości wsp. Seebecka tylko dla cieczy jonowych ze zbioru treningowego, oraz wartości wsp. Seebecka zmierzonych w przypadku stężenia układu wynoszącego 0.01 M można zauważyć, że zależność jest eksponencjalna. Dopasowano więc współczynniki przedeksponencjalne i eksponencjalne metodą regresji nieliniowej uzyskując następujące równania:

$$(1) S_e(0.1M) = 0.1269 * \exp(1.9249 * S_e(0.01M))$$

$$\text{oraz } (2) S_e(0.2M) = 0.1358 * \exp(1.7020 * S_e(0.01M)).$$

Następnie dla cieczy jonowych ze zbioru walidacyjnego sprawdzono tak wyznaczone równania i uzyskano wsp. determinacji równe 0.928 dla równania (1) oraz 0.981 dla równania (2). Warto dodać, że w ogólności wraz ze wzrostem stężenia układu redoks LiI/I_2 współczynnik Seebecka jest mniejszy, co zostało też potwierdzone w innych eksperymentach [217, 218, 219]. Jest to dość zaskakujący rezultat jeśliby przyjąć, że układ redoks pełni rolę taką samą jak elektrolit w wodzie.

Obecnie metoda QSPR jest przez habilitanta i współpr. efektywnie wykorzystywana w projekcie o akronimie MAGENTA, przy czym do tej pory udało się oszacować wsp. Seebecka dla 15 150 cieczy jonowych w tym takich, które dla potrzeb projektu są syntetyzowane przez Solvionic SA, partnera z Francji. Metoda ta jest bardzo praktyczna i skuteczna. Całość takich badań nie tylko pozwala na oszacowanie wsp. Seebecka dla wielu cieczy jonowych ale też pozwala na projektowanie cieczy jonowych, które będą się charakteryzowały pożądaną wysokością wsp. Seebecka.

Podobny schemat pracy wykorzystano dla znalezienia równań opisujących zależność lepkości od struktury (od deskryptorów) oraz w przypadku zależności lepkości od struktury i temperatury. Oczywiście zaletą takiego rozwiązania jest to, że tak wyznaczana lepkość może być oszacowana dla dowolnej cieczy jonowej, dla której nie istnieją wyniki pomiarów eksperymentalnych. Istnieje bowiem wiele modeli teoretycznych, przy pomocy których można wyznaczyć lepkość posługując się danymi eksperymentalnymi lub teoretycznymi uzyskanymi dla konkretnych struktur jonów cieczy jonowych. Jednak modele te nie działają dla struktur nowych cieczy jonowych.

W pracy, podobnie jak w przypadku wyznaczania współczynnika Seebecka metodą analizy QSPR, wykorzystano eksperymentalne dane pomiarowe pochodzące od partnerów w projekcie ENERLIQ. Następnie na poziomie metody kwantowej DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) zoptymalizowano struktury anionów i kationów oddzielnie po czym przy pomocy programu DRAGON [216] obliczono 2920 deskryptorów: niezależnie po 1460 dla anionów i kationów. Następnie przy pomocy algorytmu genetycznego wybrano 3 deskryptory, które w każdym przypadku wyraźnie definiowały podobieństwa strukturalne pomiędzy cieczami jonowymi zbioru szkoleniowego (17 cieczy jonowych (w zbiorze walidacyjnym umieszczono 6 cieczy jonowych)). Na tej podstawie wyprowadzono równanie QSPR do przewidywania lepkości w temp. 25°.

$$\eta_{T25} = 2.175 * (\pm 2.071) + 0.335 * (\pm 2.078) * \text{Dm}^c - 0.358 * (\pm 2.079) * \text{E1m}^A - 0.259 * (\pm 0.074) * \text{G3i}^A$$

Deskryptor Dm^c , wyznaczany tylko dla kationów, opisuje dostępność atomów w kationie, symetryczność oraz rozgałęzienie kationów. Np. w przypadku małych i symetrycznych kationów, jak w przypadku kationu trietylosulfoniowego, wartość tego deskryptora nie jest wysoka, podczas gdy w przypadku kationu triheksyloctetradecylofosfoniowego wartość tego deskryptora wynosi 2.30. Jak widać z równania powyżej, im bardziej rozgałęzione i duże kationy tym ciecz jonowa posiada większą lepkość, co jest nawet intuicyjne na gruncie molekularnej interpretacji lepkości. Deskryptor E1m^A związany jest z rozmiarem, kształtem i symetrycznością anionu i jak widać w równaniu na lepkość - im mniejsze i bardziej symetryczne aniony (np. BF_4^- , PF_6^- , halogenki) tym mniejsza wartość deskryptora E1m^A i tym większa wartość lepkości. Deskryptor G3i^A związany jest z energią wiązania elektronu anionów. Jeśli aniony są symetryczne i ładunek jest rozłożony symetrycznie, wówczas wartość tego deskryptora rośnie, zaś większa wartość tego deskryptora obniża wartość

wyznaczonej lepkości.

Posiadając już równanie na lepkość w modelu QSPR, wyprowadzono równania na lepkość w zależności od temperatury. Lepkość zależy bezpośrednio od gęstości układu i dlatego najpierw wyznaczono teoretycznie gęstości cieczy jonowych. Przy pomocy obliczeń metodami dynamiki molekularnej obliczono gęstości wszystkich, wziętych pod uwagę, 23 cieczy jonowych w różnych temperaturach: 20, 25, 35, 45, 50, 60 i 70°C. W tym celu sparametryzowano potencjał uwzględniając ładunki cząstkowe obliczone metodą półempiryczną AM1-BCC, przy czym współczynnik skalujący wyniósł 0.8 (w przypadku jonu BF_4^- , z atomem boru, dla którego nie istniały parametry w metodzie AM1, ładunki zaczerpnięto z literatury[193]). W zależności od rozmiarów i budowy kationów zadano początkowe rozmiary pudeł symulacyjnych na równe 64 nm³ oraz 216 nm³, w których umieszczono po 100 par jonów. Najpierw symulowano układy przy narzuconym termostacie a następnie przy stałym ciśnieniu. W każdej temperaturze układ był symulowany przez czas 1 ns, natomiast trajektorie z ostatnich kroków z czasu 0.2 ns zostały użyte do obliczenia średnich gęstości.

W następnym kroku dla 23 cieczy jonowych porównano obliczone gęstości w 6-ciu różnych temperaturach z wyznaczonymi eksperymentalnie przez partnerów z instytutu HES-SO ze Szwajcarii lepkościami, dla tych samych temperatur. Na tej podstawie można było zaproponować równanie na lepkość w dowolnej temperaturze:

$$\eta_{T_X} = 10^{\left[\log(\eta_{T_{25}}) - A \cdot (T_X - 25) \cdot d_{T_X}\right]},$$

w którym η_{T_X} oznacza lepkość w temperaturze X , $\eta_{T_{25}}$ oznacza lepkość w temp. 25°, wyznaczoną za pomocą równania QSPR, A oznacza parametr charakterystyczny dla każdej z cieczy, T_X oznacza temperaturę, dla której wyznacza się lepkość zaś d_{T_X} oznacza gęstość w temperaturze T_X wyznaczoną metodą dynamiki molekularnej. Niestety, w równaniu tym nadal występował parametr zależny od danej cieczy jonowej, co oznaczało, że nadal model zależny był od danych eksperymentalnych. Jednak wyraźnie zarysowała się zależność pomiędzy wektorem parametrów A oraz wektorem stosunków gęstości i lepkości wyznaczonych dla temp. 25°. Dzięki temu można było przekształcić to równanie w takie, które nie zależy już od żadnych danych eksperymentalnych dla cieczy jonowych. Wygląda ono następująco:

$$\eta_{T_X} = 10^{\left[\log(\eta_{T_{25}}) - \frac{\log(\eta_{T_{25}})}{d_{T_{25}} \cdot 110} \cdot (T_X - 25) \cdot d_{T_X}\right]}.$$

W równaniu tym wszystkie dane pochodzą z obliczeń teoretycznych i na podstawie tego równania można wyznaczyć lepkość w dowolnej temperaturze dla zadanej cieczy jonowej. W celu walidacji takiego modelu, wykonano porównanie wyliczanych teoretycznie lepkości we wszystkich 6 temperaturach z lepkościami wyznaczonymi eksperymentalnie. Współczynnik determinacji (r^2) wyniósł 0.9678.

Wyniki badań QSPR nad wyznaczeniem efektywnego algorytmu służącego oszacowaniu współczynnika Seebecka dla cieczy jonowych oraz oddzielnie - algorytmu QSPR służącego oszacowaniu lepkości dla cieczy jonowych zostały opublikowane w pracach, odpowiednio, **H4** oraz **H3**.

6 Podsumowanie

Poniżej podsumowano krótko główne osiągnięcia naukowe łącząc je z wymienionymi wcześniej publikacjami.

- Zbadano mechanizm polimeryzacji parylenów oraz ustalono i zbadano mechanizm funkcjonalizacji chemicznej parylenów za pomocą podstawionych alkenów zarówno w fazie gazowej jak i podczas osadzania parylenów na reaktywnych cieczach, prace: **H1**, **H6**, **H7**, **H9–H14**.
- Zaprojektowano algorytm dla realizacji modelowych procesów dynamicznego wzrostu warstw parylenu i jego kopolimerów z uwzględnieniem zachodzących reakcji chemicznych,

napisano stosowny program oraz wykonano obliczenia przy pomocy nowego algorytmu uzyskując pierwsze warstwy polimeru, praca H8.

- Opracowano algorytmy typu QSPR do przewidywania wartości współczynnika Seebecka cieczy jonowych i ich lepkości, w układach konwerterów termo-elektrycznych opartych o cieczy jonowe i technologię osadzania parylenów na cieczach, prace H3 oraz H4.
- Opracowano efektywną metodę wyznaczania przewodnictwa elektrycznego i lepkości cieczy jonowych na podstawie teoretycznie obliczonych objętości molekularnych cieczy jonowych oraz wykazano że skalowanie ładunków jonów cieczy jonowych w protokole dynamiki molekularnej prowadzi do zgodnych z doświadczeniem wartości lepkości i przewodnictwa elektrycznego, prace H5 oraz H2.



Maciej Bobrowski

Literatura

- [1] M. J. Hampden-Smith, T. T. Kodas, *Mater. Views China*, **1**, No. 2, 39–48 (2004).
- [2] Szwarc, M., *Discuss. Faraday Soc.*, **2**, 46–49 (1947).
- [3] Gorham, W. F., *J. Polym. Sci. Part A-1: Polym. Chem.*, **4**, No. 12, 3027–3039 (1966).
- [4] Fortin, J. B., Lu, T. M., *Chemical Vapor Deposition polymerization: the growth and properties of parylene thin films*, Kluwer: Boston (2004).
- [5] Fortin, J. B., Lu, T. M., *Chem. Mater.*, **14**, 1945–1949 (2002).
- [6] Errede, L. A., Szwarc, M., *Quart. Rev. (London)*, **12**, 301–320 (1958).
- [7] H. Keppner, M. Benkhaira, *patent WO/2006/063955* (2006).
- [8] Bin Khiem, N., Matsumoto, K., Shimoyama, I., *Langmuir*, **26**, 18771–18775 (2010).
- [9] Lahann, J., Balcells, M., Lu, H., Radon, T., Jensen, K. F., Langer, R., *Anal. Chem.*, **75**, 2117–2122 (2003).
- [10] Lahann, J., *Polym. Int.*, **55**, 1361–1370 (2006).
- [11] Takayama, S., Ostuni, E., LeDuc, P., Naruse, K., Ingber, D. E., Whitesides, G. M., *Nature*, **411**, 1016–1016 (2001).
- [12] Chen, H. Y., Elkasabi, Y., Lahann, J., *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 374–380 (2006).
- [13] Beach, W. F., „Xylylene polymers” in *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, H. F. Mark, John Wiley and Sons Inc., New York (2004).
- [14] Hopf, H., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 9808–9812 (2008).
- [15] *Ann. Biomed. Eng.*, **37**, No. 10, 2003–2017 (2009).
- [16] Pierstorff, E., Lam, R., Ho, D., *Nanotechnology*, **19**, 445104–445112 (2008).
- [17] H. P. Utley, J. Gruber, *J. Mater. Chem.*, **12**, 1613–1624 (2000).
- [18] Alexandrova, L., Salcedo, R., *Polymer*, **35**, No. 21, 4656–4658 (1994).
- [19] Lowry, T. H., Richardson, K. S., „*Mechanism and Theory in Organic Chemistry*” second ed., Harper & Row, New York (1981).
- [20] A. Bolognesi, C. Botta, A. Andicsova U. Giovanella S. Arnautov J. Charmet E. Laux H. Keppner, *Macromol. Chem. Phys.*, **210**, 2052–2057 (2009).
- [21] Cetinkaya, M., Boduroglu, S., Demirel, M. C., *Polymer*, **48**, 4130–4134 (2007).
- [22] Cetinkaya, M., Malvadkar, N., Demirel, M. C., *J. Polym. Sci. Pt. B: Polym. Phys.*, **46**, 640–648 (2008).
- [23] Sears, F. W., Zemansky, M. W., *University Physics, sixth ed.*, Addison-Wesley Publishing Company (1982).
- [24] Acker, D. S., Hertler, W. R., *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, No. 17, 3370–3374 (1962).
- [25] Thiele, J., Balhorn, H., *Chem. Ber.*, **37**, 1463–1470 (1904).
- [26] Coulson, C. A., Craig, D. P., Maccoll, A., Pullman, A., *Discuss. Faraday Soc.*, **2**, 36 (1947).
- [27] Szwarc, M., *Nature*, **160**, 403–403 (1947).

- [28] Szwarc, M., *J. Chem. Phys.*, **16**, 128 (1948).
- [29] Müller, Eugen, Müller Rodloff, Ilse, *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, **517**, No. 1, 134–151 (1935).
- [30] Müller, Eugen, Tietz, Eberhard, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)*, **74**, No. 5, 807–824 (1941).
- [31] Montgomery, L. K., Huffman, J. C., Jurczak, E. A., Grendze, M. P., *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, No. 19, 6004–6011 (1986). PMID: 22175364.
- [32] Su, Y., Wang, X., Xingyong, Z., Xin, Z., Zhang, Z., Song, Y., Sui, Y., Li, Y., Wang, X., *Angew. Chem. (Inter. ed. in English)*, **53**, 2857–2861 (2014).
- [33] A. Namiott, M. Diatkina, J. Syrkin, *C.R. Acad. Sci. USSR*, **48**, No. 4, 285–287 (1945).
- [34] M. Diatkina, J. Syrkin, *Acta Physicochim. (USSR)*, **21**, No. 1, 23–40 (1946).
- [35] Coulson, C. A., Craig, D. P., Maccoll, A., Pullmann, M. A., *Discuss. Faraday Soc.*, **2**, 36–38 (1947).
- [36] Pullman, A., Berthier, G., Pullman, B., *Bull. Soc. Chim. (Fr.)*, **15**, 450 (1948).
- [37] Koenig, T., Wielessek, R., Snell, W., Balle, T., *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, No. 11, 3225–3226 (1975).
- [38] Dewar, M. J. S.; Thiel, W., *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 3978–3986 (1975).
- [39] Dionisio, J. M., O'Driscoll, K. F., *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **17**, 701–707 (1979).
- [40] Chan, R. K. S., Meyer, V. E., **25**, 11–21 (1968).
- [41] Meyer, V. E., Lawry, G. G., **3**, 2843–2851 (1965).
- [42] Bruni, R., „*Mathematical Approaches to Polymer Sequence Analysis and Related Problems*”, Springer: Berlin (2010).
- [43] Cheng, H. N., **25**, 2351–2358 (1992).
- [44] Myangchenkov, V. A., Frenkel, S. Y., *Vysokomol. Soedin, Ser. A*, **11**, 2348 (1969).
- [45] Stejskal, J., Kratochvil, P., Strakova, D., Prochazka, O., **19**, 1575–1589 (1986).
- [46] Painter, P. C., Coleman, M. M., „*Essentials of Polymer Science and Engineering*”, DEStech Publications, Inc.: Lancaster, PA (2009).
- [47] Odian, G., „*Principles of Polymerization*”, John Wiley & Sons, Inc.: New York (2004).
- [48] Merz, E., Alfrey Jr., T., Goldfinger, G., **1**, 75–82 (1946).
- [49] Burke, A. L., Duever, T. A., Penlidis, **50**, 1619–1634 (1995).
- [50] Coote, M. L., Davis, T. P., **24**, 1217–1251 (1999).
- [51] Matyjaszewski, K., Davis, T. P., „*Handbook of Radical Polymerization, Chapter 5*”, Wiley-Interscience: New York (2002).
- [52] Lee, C., Young, W., Parr, R. G., **37**, 785–789 (1988).
- [53] Becke, A. D., **38**, 3098–3100 (1988).
- [54] Lahann, J., Klee, D., Hoecker, H., *Macromol. Rapid Commun.*, **19**, No. 9, 441–444 (1998).
- [55] Lahann, J., Balcells, M., Lu, H., Rodon, T., Jensen, K.F., Langer, R., *Anal. Chem.*, **75**, 2117–2122 (2003).

- [56] Lahann, J., Langer, R., *Macromol.*, **35**, No. 11, 4380–4386 (2002).
- [57] Lahann, J., I. S. Choi, J. Lee, Jensen, K. F., Langer, R., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **40**, 3166–3169 (2001).
- [58] Lahann, J., Balcells, M., Rodon, T., Lee, J., Choi, I. S., Jensen, K. F., Langer, R., *Langmuir*, **18**, 3632–3638 (2002).
- [59] Greiner, A., Mang, S., Schaefer, O., Simon, P., *Acta Polym.*, **48**, 1–15 (1997).
- [60] Herrera-Alonso, M., McCarthy, T. J., *Langmuir*, **20**, 9184–9189 (2004).
- [61] Mori, T., T. Mizutani, T. Ieda, M., *J. Phys. D: App. Phys.*, **23**, 338–341 (1990).
- [62] Eyck, G. A. Ten, Pimanpang, S., Juneja, J. S., Bakhru, H., Lu, T.-M., Wang, G.-C., *Chem. Vap. Depos.*, **13**, 307–311 (2007).
- [63] Bera, M., Rivaton, A., Gandon, C., Gardette, J. L., *Eur. Polym. J.*, **36**, 1765–1777 (2000).
- [64] Pruden, K. G., Sinclair, K., Beaudoin, S., *J. Polym. Sci. Part. A: Polym. Chem.*, **41**, 1486–1496 (2003).
- [65] West, J., Becker, M., Tombrink, S., Manz, A., *Anal. Chem.*, **80**, No. 12, 4403–4419 (2008).
- [66] Becker, H., Gartner, C., *Anal. Bioanal. Chem.*, **390**, 89–111 (2008).
- [67] Lu, B., Zheng, S., Quach, B. Quoc, Taia, Yu-Ch., *Lab Chip*, **10**, 1826–1834 (2010).
- [68] Itoh, I., *Progress in Pol. Science*, **26**, 1019–1059 (2001).
- [69] Shaw, R. G., Yeh, Y. L., Lewis, J. W., *U.S. Patent 3503903* (1970).
- [70] Gilch, H., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **4**, 598–598 (1965).
- [71] Gilch, H., *J. Polym. Sci. A-1 Polym. Chem.*, **4**, 438–439 (1966).
- [72] Iwatsuki, S., Kamiya, H., *Macromol.*, **7**, No. 6, 732–737 (1974).
- [73] Corley, R. S., Haas, H. C., Kane, M. W., Livingston, D. I., *J. Pol. Sc.*, **13**, No. 68, 137–156 (1954).
- [74] Lee, C., Yang, W., Parr, R. G., *Phys. Rev. B*, **37**, No. 2, 785–789 (1998).
- [75] Becke, A. D., *Phys. Rev. A*, **38**, No. 6, 3098–3100 (1998).
- [76] Tirado-Rives, J., Jorgensen, W. L., *J. Chem. Theory Comput.*, **4**, 297–306 (2008).
- [77] Arnim, M. Von, Ahlrichs, R., *J. Comput. Chem.*, **19**, 1746–1757 (1998).
- [78] Adamo, C., Barone, V., *J. Phys. Chem.*, **110**, No. 13, 6158–6170 (1999).
- [79] Zhao, Y., Pu, J., Lyncha, B. J., Truhlar, D. G., *Phys. Cchem. Chem. Phys.*, **6**, 673–676 (2004).
- [80] Adamo, C., *Chem. Phys. Lett.*, **314**, 152–157 (1999).
- [81] Grafenstein, J., Kraka, E., Filatov, M., Cremer, D., *Int. J. Mol. Sci.*, **3**, 360–394 (2002).
- [82] Ballester, M., Castaner, J., Riera, J., *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, No. 5, 957–963 (1966).
- [83] Vaeth, K. M., Jensen, K. F., *Chem. Mater.*, **12**, 1305–1313 (2000).
- [84] Yu. Olenin, A., Lisichkin, G. V., *Russian Chemical Reviews*, **80**, No. 7, 605–630 (2011).
- [85] Neta, P., Huie, R. E., *Env. Health Persp.*, **64**, 209–217 (1985).

- [86] Pramanick, D., Palit, S. R., *Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere*, **229**, No. 1, 24–28 (1968).
- [87] Niemi, V. M., Knuuttila, P., Åsterholm, J.-E., Korvola, J., *Polymer*, **33**, No. 7, 1559–1562 (1992).
- [88] Fenton, H. J. H., *Chem. News*, **33**, 10 (1876).
- [89] Lan Yu, Yingying Zhang, Hongliang Liu, Jing Xu, Wenlong Hou, Hailong Wang, Ping Lu, Bo Liang, Ruijun Zhang, Haiquan Zhang, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **254**, No. Supplement C, 1141–1147 (2018).
- [90] Becke, A. D., *J. Chem. Phys.*, **98**, 1372–1377 (1993).
- [91] Becke, A. D., *J. Chem. Phys.*, **98**, 5648–5642 (1993).
- [92] Stephens, P. J., Devlin, F. J., Chabalowski, C. F., Frisch, M. J., *J. Phys. Chem.*, **98**, 11623–11627 (1994).
- [93] Hertwig, R. H., Koch, W., *Chem. Phys. Lett.*, **268**, 345–351 (1997).
- [94] Saini, S., Deb, B. M., *Indian J. Chem.*, **46 A**, 9–15 (2007).
- [95] Pathak, A. K., Mukherjee, T., Maity, D. K., *J. Phys. Chem. A*, **114(2)**, 721–724 (2010).
- [96] Heßelmann, A., Jansen, G., *Chem. Phys. Lett.*, **357**, 464–470 (2002).
- [97] Hehre, W. J., Ditchfield, R., Pople, J. A., *J. Chem. Phys.*, **56**, 2257–2261 (1972).
- [98] Ditchfield, R., Hehre, W. J., Pople, J. A., *J. Chem. Phys.*, **54**, 724–728 (1971).
- [99] Francl, M. M., Pietro, W. J., Hehre, W. J., Binkley, J. S., DeFrees, D. J., Pople, J. A., Gordon, M. S., *J. Chem. Phys.*, **77**, 3654–3665 (1982).
- [100] Frisch, M. J., Pople, A. J., Binkley, J. S., *J. Chem. Phys.*, **80**, 3265–3269 (1984).
- [101] Stevens, W. J., Basch, H., Krauss, M., *J. Chem. Phys.*, **81**, 6026–6033 (1984).
- [102] Stevens, W. J., Krauss, M., Basch, H., Jasien, P. G., *Can. J. Chem.*, **70**, 612–630 (1992).
- [103] Cundari, T. R., Stevens, W. J., *J. Chem. Phys.*, **98**, 5555–5565 (1993).
- [104] Hay, P. J., Wadt, W. R., *J. Chem. Phys.*, **82**, 270–83 (1985).
- [105] Wadt, W. R., Hay, P. J., *J. Chem. Phys.*, **82**, 284–98 (1985).
- [106] Hay, P. J., Wadt, W. R., *J. Chem. Phys.*, **82**, 299–310 (1985).
- [107] Osanai, Y., Mon, M. S., Noro, T., Mori, H., Nakashima, H., Klobukowski, M., Miyoshi, E., *Chem. Phys. Lett.*, **452**, 210–214 (2008).
- [108] Noro, T., Sekiya, M., Koga, T., Matsuyama, H., *Theor. Chem. Acc.*, **104**, 146–152 (2000).
- [109] Osanai, Y., Soejima, E., Noro, T., Mori, H., San, M. Ma, Klobukowski, M., Miyoshi, E., *Chem. Phys. Lett.*, **463**, 230–234 (2008).
- [110] Osanai, Y., Sekiya, M., Noro, T., Koga, T., *Mol. Phys.*, **101**, 65–71 (2003).
- [111] Miyoshi, E., Sakai, Y., Tanaka, K., Masamura, M., *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **451**, 73–79 (1998).
- [112] Sekiya, M., Noro, T., Osanai, Y., Koga, T., *Theor. Chem. Acc.*, **106**, 297–300 (2001).
- [113] Noro, T., Sekiya, M., Osanai, Y., Miyoshi, E., Koga, T., *J. Chem. Phys.*, **119**, 5142–5148 (2003).

- [114] Zelentsov, V. V., Larin, G. M., Ivanov, E. V., Gerbeleu, N. V., Ablov, A. V., *Teoret. Eksper. Khim.*, **7**, No. 6, 798–803 (1970).
- [115] Bhide, V. G., Rajoria, D. S., Rama Rao, G., Rao, C. N. R., *Phys. Rev. B*, **6**, No. 3, 1021–1032 (1972).
- [116] Vertes, A., Zs. Kajcsos, Marczis, L., Brauer, G., Huller, J., Zay, I., Burger, K., *J. Phys. Chem.*, **88**, 3969–3971 (1984).
- [117] Fleisch, J., Gutlich, P., Hasselbach, K. M., Muller, W., *J. de Phys.*, **35**, No. 12, 659–662 (1974).
- [118] Oganessian, V. S., George, S. J., Cheesman, M. R., Thomson, A. J., *J. Chem. Phys.*, **110**, No. 2, 762–777 (1999).
- [119] Son, S.-W., Ha, M., Jeong, H., *J. Stat. Mech.*, 02031–02044 (2009).
- [120] Sroka Bartnicka, A., Oolejniczak, S., Ciesielski, W., Nnosal, A., Szymanowski, H., Gazicki Lipman, M., Potrzebowski, M. J., *J. Phys. Chem. B*, **113**, 5464–5472 (2009).
- [121] Gotlib, I. Y., Piotrovskaya, E. M., de Leeuw, S. W., *J. Phys. Chem. C*, **111**, 6613–6620 (2007).
- [122] Zhao, Y. P., Fortin, J. B., Bonvalet, G., Wang, G. C., Lu, T. M., *Phys. Rev. Lett.*, **85**, 3229–3232 (2000).
- [123] Kahouli, A., Sylwestre, A., Ortega, L., Pomni, F., Yangui, B., Maillard, M., Berge, B., Robert, J.-C., Legrand, J., *App. Phys. Lett.*, **94**, 152901–152903 (2009).
- [124] Demirel, M. C., *Coll. and Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.*, **321**, 121–124 (2008).
- [125] Lee, I. J., Yun, M., Lee, S. M., Kim, J. Y., *Phys. Rev. B*, **78**, 115427–115433 (2008).
- [126] Biscarini, F., Samori, P., Greco, O., Zamboni, R., *Chem. News*, **78**, 2389–2392 (1997).
- [127] Tsamouras, D., Palasantzas, G., *Appl. Phys. Lett.*, **80**, 4528–4530 (2002).
- [128] Bowie, W., Zhao, Y. P., *Surf. Sci.*, **563**, L245–L250 (2004).
- [129] Jorgensen, W. L., Chandrasekhar, W. L., Madura, J. D., Impey, M. L., Klein, M. L., *J. Chem. Phys.*, **7**, 926–935 (1983).
- [130] Pearlman, D. A., Case, D. A., Caldwell, J. W., Ross, W. S., III, T. E. Cheatham, DeBolt, S., Ferguson, D., Seibel, G., Kollman, P., *Comp. Phys. Commun.*, **91**, 1–41 (1995).
- [131] Case, D. A., , III, T. E. Cheatham, Darden, T., Gohlke, H., Luo, R., Mers Jr., K. M., Onufriev, A., Simmerling, C., Wang, B., Woods, R., *J. Comp. Chem.*, **26**, 1668–1688 (2005).
- [132] Weiner, S. J., Kollman, P. A., Nguyen, D. T., Case, D. A., *J. Comp. Chem.*, **7**, 230–252 (1986).
- [133] Demirel, M. C., Boduroglu, S., Cetinkaya, M., Lakhtakia, A., *Langmuir*, **23**, 5861–5863 (2007).
- [134] V&P Scientific Inc. 9823, Pacific Heights Boulevard, Suite T., San Diego, CA 92121.
- [135] Beach, W. F., Lee, C., Bassett, D. R., Austin, T. M., Olson, R., „Xylylene Polymers” in *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, 3rd ed., (2004).
- [136] Miller, K. J., Hollinger, H. B., Grebowicz, J., Wunderlich, B., *Macromolecules*, **23**, 3855–3859 (1990).
- [137] Senkevich, J. J., Desu, S. B., *Polymer*, **40**, 5751–5759 (1999).
- [138] Brenner, D. W., *Phys. Rev. B*, **42**, 9458–9471 (1990).
- [139] Brenner, D. W., *Phys. Rev. B*, **46**, 1948–1948 (1992).

- [140] Stuart, S. J., Tutein, A. B., Harrison, J. A., *J. Chem. Phys.*, **14**, No. 112, 6472–6486 (2000).
- [141] Clementi, E., *Phil. Trans. Roy. Soc. A*, **A326**, 445–570 (1998).
- [142] Abraham, F. F., Broughton, J. Q., Bernstein, N., Kaxiras, E., *Europhys. Lett.*, **44**, 783–787 (1998).
- [143] Broughton, J. Q., Abraham, F. F., Bernstein, N., Kaxiras, E., *Phys. Rev. B*, **60**, 2391–2403 (1999).
- [144] Broughton, J. Q., Abraham, F., Bernstein, N., Kaxiras, E., *Phys. Rev. B*, **60**, No. 4, 2391–2403 (1999).
- [145] Rudd, R. E., Broughton, J. Q., *Proc. Model. and Simul. Microsys. St. Clara (CA), Comput. Publ., Boston*, 287 (1998).
- [146] Rudd, R. E., Broughton, J. Q., *Proc. Design, Testing and Microfabrication of MEMS, Paris, Proc. SPIE*, **3680**, 104 (1999).
- [147] Rudd, R. E., Broughton, J. Q., *J. Mod. Sim. Microsys.*, **1**, 29–38 (1999).
- [148] Rudd, R. E., Broughton, J. Q., *Phys. Stat. Sol. (b)*, **217**, 251–291 (2000).
- [149] Bernstein, N., Kaxiras, E., *Phys. Rev. B*, **56**, No. 16, 10488–10496 (1997).
- [150] Field, M. J., Bash, P. A., Karplus, M. J., *J. Comput. Chem.*, **11**, 700–733 (1990).
- [151] Thery, V., Rinaldi, D., Rivail, J.-L., *J. Comput. Chem.*, **15**, 269 (1994).
- [152] Svensson, M., Humbel, S., Froese, R. D. J., Matsubara, T., Sieber, S., Morokuma, K., *J. Comput. Chem.*, **100**, 19357 (1996).
- [153] Maseras, F., Morokuma, K., *J. Comput. Chem.*, **16**, 1170 (1994).
- [154] Schmidt, M. W.; Baldridge, K. K.; Boatz J. A.; Elbert S. T.; Gordon M. S.; Jensen J. H.; Koseki S.; Matsunaga N.; Nguyen K. A.; Su S. J.; Windus T. L.; Dupuis M.; Montgomery J. A., *J. Comput. Chem.*, **14**, 1347–1363 (1993).
- [155] Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel H. B.; Scuseria G. E.; Robb M. A.; Cheeseman J. R.; Zakrzewski V. G.; Montgomery J. A. Jr.; Stratmann R. E.; Burant J. C.; Dapprich S.; Millam J. M.; Daniels A. D.; Kudin K. N.; Strain M. C.; Farkas O.; Tomasi J.; Barone V.; Cossi M.; Cammi R.; Mennucci B.; Pomelli C.; Adamo C.; Clifford S.; Ochterski J.; Petersson G. A.; Ayala P. Y.; Cui Q.; Morokuma K.; Malick D. K.; Rabuck A. D.; Raghavachari K.; Foresman J. B.; Cioslowski J.; Ortiz J. V.; Baboul A. G.; Stefanov B. B.; Liu G.; Liashenko A.; Piskorz P.; Komaromi I.; Gomperts R.; Martin R. L.; Fox D. J.; Keith T.; Al-Laham M. A.; Peng C. Y.; Nanayakkara A.; Challacombe M.; Gill P. M. W.; Johnson B.; Chen W.; Wong M. W.; Andres J. L.; Gonzalez C.; Head-Gordon M.; Replogle E. S., Pople, J. A., *Gaussian 98, Revision A.9*, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA (1998).
- [156] Gao, J., Amara, P., Alhambra, C., Field, M., *J. Phys. Chem. A*, **102**, 4714–4721 (1998).
- [157] Thery, V., Rinaldi, D., Rivail, J.-L., *J. Comput. Chem.*, **15**, 269–282 (1994).
- [158] *HyperChem(TM) Professional 7.51*, Hypercube, Inc., 1115 NW 4th Street, Gainesville, Florida 32601, USA, **26**.
- [159] Zhang, Y., Lee, T.-S., Yang, W., *J. Chem. Phys.*, **110**, 46–54 (1999).
- [160] G. Csányi, T. Albaret, M. C. Payne¹ A. De Vita, *Phys. Rev. Lett.*, **93**, 175503–175507 (2004).
- [161] *Competitiveness and Private Sector Development Renewable Energies in the Middle East and North Africa Policies to Support Private Investment: Policies to Support Private Investment*, Competitiveness and Private Sector Development, OECD Publishing (2013).
- [162] Department of Energy, U. S. (2008).

- [163] <https://energy.gov/eere/vehicles/waste-heat-recovery>.
- [164] Moffat, R., *ElectronicsCooling*, **3**, No. 1 (1997).
- [165] Huang, B. T., Roger, M., Bonetti, M., Salez, T. J., Wiertel Gasquet, C., Dubois, E., Cabreira Gomes, R., Demouchy, G., Mériguet, G., Peyre, V., Kouyaté, M., Filomeno, C. L., Depeyrot, J., Tourinho, F. A., Perzynski, R., Nakamae, S., *J. Chem. Phys.*, **143**, 054902–1–054902–5 (2015).
- [166] Palacio, M., Bhushan, B., *Tribol. Lett.*, **40**, 247–268 (2010).
- [167] Keskin, S., Kayrak Talay, D., Akman, U., Hortacsu, Ö., *J. Supercrit. Fluids*, **43**, 150–180 (2007).
- [168] Chiappe, C., Pieraccini, D., *J. Phys. Org. Chem.*, **18**, 275–297 (2005).
- [169] Freemantle, M., *Chem. Eng. News*, **76**, 32–37 (1998).
- [170] Katritzky, A. R., Jain, R., Lomaka, A., Petrukhin, R., Karelson, M., Visser, A. E., Rogers, R. D., *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, **42**, 225–231 (2002).
- [171] Heintz, A., Lehmann, J. K., Wertz, C., *J. Chem. Eng. Data*, **48**, 472–474 (2003).
- [172] Bandrés, I., Giner, B., Artigas, H., Royo, F. M., Lafuente, C., *J. Phys. Chem. B*, **112**, 3077–3084 (2008).
- [173] Sánchez, L. G., Espel, J. R., Onink, F., Meindersma, G. W., de Haan, A. B., *J. Chem. Eng. Data*, **54**, 2803–2812 (2009).
- [174] Safarov, J., Kul, I., El Awady, W. A., Nocke, J., Shahverdiyev, A., Hassel, E., *J. Chem. Thermodyn.*, **51**, 82–87 (2012).
- [175] Garcia Mardones, M., Barrós, A., Bandrés, I., Artigas, H., Lafuente, C., *J. Chem. Thermodyn.*, **51**, 17–24 (2012).
- [176] Guerrero, H., Garcia Mardones, M., Cea, P., Lafuente, C., Bandrés, I., *Thermochim. Acta*, **531**, 21–27 (2012).
- [177] Garcia Mardones, M., Gascón, I., López, M. C., Royo, F. M., Lafuente, C., *J. Chem. Eng. Data*, **57**, 3549–3556 (2012).
- [178] Nonthanasin, T., Henni, A., Saiwan, C., *RSC Adv.*, **4**, 7566–7578 (2014).
- [179] Ortega, J., Vreekamp, R., Penco, E., Marrero, E., *J. Chem. Thermodyn.*, **40**, 1087–1094 (2008).
- [180] Shiflett, M. B., Elliott, B. A., Yokozeki, A., *Fluid Phase Equilib.*, **316**, 147–155 (2012).
- [181] Garcia Mardones, M., Osorio, H. M., Lafuente, C., Gascón, I., *J. Chem. Eng. Data*, **58**, 1613–1620 (2013).
- [182] Li, Y., Zhang, M., Liu, Q., Su, H., *J. Chem. Thermodyn.*, **66**, 80–87 (2013).
- [183] Schöfer, S. H., Kaftzik, N., Kragl, U., Wasserscheid, P., *Chem. Commun.*, 425–426 (2001).
- [184] Inoue, G., Iwai, Y., Yasutake, M., Honda, K., Arai, Y., *Fluid Phase Equilib.*, **251**, 17–23 (2007).
- [185] Alkhalidi, K. H. A. E., Al Tuwaim, M. S., Fandary, M. S., Al Jimaz, A. S., *Fluid Phase Equilib.*, 102–107 (2011).
- [186] Scendo, M., Uznaska, J., *Int. J. Corros.*, **2011**, 1–12 (2011).
- [187] Latała, A., Nędzi, M., Stepnowski, P., *Green Chem.*, **11**, 580–588 (2009).
- [188] Papaiconomou, N., Estager, J., Traore, Y., Bauduin, P., Bas, C., Legeai, S., Viboud, S., Draye, M., *J. Chem. Eng. Data*, **55**, 1971–1979 (2010).

- [189] Sakizadeh, K., Olson, L. P., Cowdery Corvan, P. J., Ishida, T., Whitcomb, D. R., *US Patent No.: US 7,163,786 B1* (2007).
- [190] Ardizzone, S., Bianchi, C. L., Drago, P., Mozzanica, D., Quagliotto, P., Savarino, P., Viscardi, G., *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, **113**, 135–144 (1996).
- [191] Youngs, T. G. A., Hardacre, C., *ChemPhysChem*, **9**, 1458–1558 (2008).
- [192] Del Pópolo, M. G., Lynden Bell, R. M., Kohanoff, J., *J. Phys. Chem. B*, **109**, 5895–5902 (2005).
- [193] Wu, X., Liu, Z., Huang, S., Wang, W., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **7**, 2771–2779 (2005).
- [194] Sprenger, K. G., Jaeger, V. W., Pfaendtner, J., *J. Phys. Chem. B*, **119**, 5882–5895 (2015).
- [195] Bandrés, I., Montaño, D. F., Gascón P. Cea, I., Lafuente, C., *Electrochim. Acta*, **55**, 2252–2257 (2010).
- [196] Picálek, J., Kolafa, J., *J. Mol. Liq.*, **134**, 29–33 (2007).
- [197] Shirota, H., Wishart, J. F., Castner, E. W., *J. Phys. Chem. B*, **111**, 4819–4829 (2007).
- [198] Castner, E. W., Wishart, J. F., *J. Chem. Phys.*, **132**, 120901/1—120901/9 (2010).
- [199] Roland, C. M., Bair, S., Casalini, R., *J. Chem. Phys.*, **125**, 124508–1–124508–8 (2006).
- [200] Jenkins, H. D. B., Glasser, L., *Inorg. Chem.*, **42**, 8702–8708 (2003).
- [201] Jenkins, H. D. B., Roobottom, H. K., Passmore, J., Glasser, L., *Inorg. Chem.*, **38**, 3609–3620 (1999).
- [202] Krossing, I., Slattey, J. M., Daguenet, C., Dyson, P. J., Oleinikova, A., Weingärtner, H., *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 13427–13434 (2006).
- [203] Rebelo, L. P. N., Canongia Lopes, J. N., Esperança, J. M. S. S., Guedes, H. J. R., Łachwa, J., Najdanovic Visak, V., Rebelo, Z. P., *Acc. Chem. Res.*, **40**, 1114–1121 (2007).
- [204] Esperança, J. M. S. S., Guedes, H. J. R., Blesic, M., Rebelo, L. P. N., *J. Chem. Eng. Data*, **51**, 237–242 (2006).
- [205] Rebelo, L. P. N., Najdanovic Visak, V., Gomes de Azevedo, R., Esperança, J. M. S. S., Nunes da Ponte, M., Guedes, H. J. R., de Sousa, H. C., Szydlowski, J., Canongia Lopes, J. N., Cordeiro, T. C. *Ionic Liquids IIIA: Fundamentals, Progress, Challenges, and Opportunities, Properties and Structure*. R. D. Rogers and K. R. Seddon (American Chemical Society, Washington, DC, 2005), (2005).
- [206] Beichel, W., Yu, Y., Dlubek, G., Krause Rehberg, R., Pionteck D. Pfefferkorn, J., Bulut, S., Bejan, D., Friedrich, C., Krossing, I., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **15**, 8821–8830 (2013).
- [207] Beichel, W., Eiden, P., Krossing, I., *ChemPhysChem*, **14**, 3221–3226 (2013).
- [208] Eiden, P., Bulut, S., Kochner, T., Friedrich, C., Schubert, T., Krossing, I., *J. Phys. Chem. B*, **115**, 300–309 (2011).
- [209] Vogel, H., *Phys. Z.*, **22**, 645–646 (1921).
- [210] Fulcher, G. S., *J. Am. Ceram. Soc.*, **8**, 339–355 (1925).
- [211] Tammann, G., Hesse, W., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **156**, 245–257 (1926).
- [212] Slattey, J. M., Daguenet, C., Dyson, P. J., Schubert, T. J. S., Krossing, I., *Angew. Chem.*, **119**, 5480–5484 (2007).
- [213] Min, G., Yim, T., Lee, H. Y., Huh, D. H., Lee, E., Mun, J., Oh, S. M., Kim, Y. G., *Bull. Korean Chem. Soc.*, **27**, 847–852 (2006).

- [214] Rilo, E., Vila, J., Garcia, M., Varela, L. M., Cabeza, O., *J. Chem. Eng. Data*, **55**, 5156–5163 (2010).
- [215] Vila, J., Ginés, P., Pico, J. M., Franjo, C., Jiménez, E., Varela, L. M., Cabeza, O., *Fluid Phase Equilib.*, **242**, 141–146 (2006).
- [216] <http://www.taletе.mi.it/>, (2014). Talete Dragon (Software for Molecular Descriptor Calculation).
- [217] Abraham, T. J., MacFarlane, D. R., Pringle, J. M., *Chem. Commun.*, **47**, 6260–6262 (2011).
- [218] Abraham, T. J., MacFarlane, D. R., Baughman, R. H., Jin, L. Y., Li, N., Pringle, J. M., *Electrochim. Acta*, **113**, 87–93 (2013).
- [219] Abraham, T. J., MacFarlane, D. R., Pringle, J. M., *Energy Environ. Sci.*, **6**, 2639–2645 (2013).