

Projekt pn. „*Wzmocnienie potencjału dydaktycznego UMK w Toruniu w dziedzinach matematyczno-przyrodniczych*”  
realizowany w ramach Poddziałania 4.1.1 Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki

# Przewodzące i fotoczułe materiały polimerowe

Wojciech Czerwiński  
Halina Kaczmarek  
Dariusz Kędziera  
Jolanta Kowalonek  
Jacek Nowaczyk  
Ewa Olewnik

UMK Toruń 2012

## Wstęp

Polimery od wielu lat pełnią niezwykle ważną rolę w przemyśle, gospodarce i życiu codziennym człowieka. Dzięki swoim licznym zaletom (takim jak np. mały ciężar właściwy, duża wytrzymałość mechaniczna, trwałość, elastyczność, łatwe przetwórstwo, niski koszt produkcji) z powodzeniem zastępują inne znane materiały takie jak metale, szkło nieorganiczne, drewno itp. Ważną, z punktu widzenia praktycznego, cechą polimerów jest możliwość ich fizycznej i chemicznej modyfikacji, co pozwala na uzyskanie pożądanych właściwości i wytwarzanie tworzyw do specjalnych zastosowań.

Oprócz dobrze znanych, handlowych polimerów produkowanych na dużą skalę takich jak polietylen, poli(chlorek winylu), polistyren czy poli(tereftalan etylenu), obecnie otrzymuje się związki wielkocząsteczkowe o unikalnych właściwościach. Rozwój chemii polimerów w ostatnich latach zaowocował wprowadzeniem do użytkowania nowych grup związków, do których można zaliczyć polimery przewodzące (elektroaktywne) i fotoczułe.

Fotoczułe polimery i tworzywa, podobnie jak polimery przewodzące, są cennymi materiałami we współczesnych, dynamicznie rozwijających się technologiach, np. w mikroelektronice, czy optoelektronice, stąd liczne prace naukowe na ten temat.

Aktualne postępy w badaniach naukowych nad polimerami foto- i elektroaktywnymi pozwalają przewidywać ich dalsze nowe zastosowania w najbliższym czasie. Celem niniejszej pracy jest prezentacja współczesnej wiedzy na temat tych polimerów. Na podstawie wybranych i przedstawionych tu przykładów, można zrozumieć najważniejsze właściwości, funkcje i zachowania omawianych związków wielkocząsteczkowych.

Praca obejmująca opis ćwiczeń laboratoryjnych przedmiotu **Przewodzące i fotoczułe materiały polimerowe** jest podzielona na dwie części:

- **Część I** (Rozdziały 1-9) – **Przewodzące materiały polimerowe**, napisana przez pracowników naukowych i nauczycieli akademickich z *Katedry Chemii Fizycznej i Fizykochemii Polimerów* jest poświęcona polimerom przewodzącym (elektroaktywnym), ich otrzymywaniu, właściwościom i metodom badania.
- **Część II** (Rozdziały 10-16) – **Fotoczułe materiały polimerowe**, opracowana przez pracowników naukowych i nauczycieli akademickich z *Katedry Chemii i Fotochemii Polimerów*, zawiera podstawowe informacje na temat natury światła, jego oddziaływania z materia, pojęcia niezbędne do zrozumienia procesów fotochemicznych w polimerach.

Każdy z rozdziałów zawiera krótkie wprowadzenie pozwalające na zapoznanie się z podstawami naukowymi tematu i szczegółowy opis zadań wykonywanych przez studentów w laboratorium. Ponieważ to opracowanie nie dostarcza wyczerpujących informacji na omawiane tematy, zaleca się korzystanie z cytowanej literatury naukowej i podręczników.

Materiały są przeznaczone głównie dla studentów specjalizujących się w “**Chemistry of Advanced Materials**” („Chemia zaawansowanych materiałów”, przedmiot prowadzony w języku angielskim) ale mogą być też wykorzystane przez doktorantów, naukowców i nauczycieli zainteresowanych polimerowymi materiałami fotoczułymi i elektroaktywnymi oraz ich zastosowaniami.

*H. Kaczmarek*

# CZEŚĆ I. PRZEWODZĄCE MATERIAŁY POLIMEROWE

Wojciech Czerwiński, Ewa Olewnik, Jacek Nowaczyk

## Rozdział 1. Charakterystyka prądowo-napięciowa Poli(3-alkilotiofenu)

Prawie wszystkie elektro aktywne polimery znane dotychczas są *samoistnymi* półprzewodnikami. Ta cecha jest konsekwencją występowania sprzężenia i związana jest z faktem, że łańcuchy polimeru są niestabilne jako wynik deformacji występujących w głównym szkieletcie węglowym powodując lokalizację elektronów  $\pi$ . Taki efekt nosi nazwę zjawiska Peierls'a (w środowisku fizyków) i przemienności wiązań (w środowisku chemików). Związki organiczne tworzą kryształy molekularne to oznacza, że kryształ jest budowany przez wiązanie pojedynczych cząsteczek przez względnie słabe siły van der Waalsa. Jednakże, jeśli elektrony są luźno związane z cząsteczkami, to znaczy kiedy są one zdelokalizowane jak np. elektrony  $\pi$ , może nastąpić nakładanie się wypełnionych przez te elektrony orbitali i warunki do tworzenia wspólnych pasm energetycznych zostają spełnione. Ze wzrostem długości sprzężenia (polimery półprzewodnikowe) stopień delokalizacji  $\pi$ -elektronów także rośnie. To powoduje wzrost w nakładaniu się orbitali  $\pi$ -elektronów i obniżenie szerokości strefy energii wzbronionej oraz pozwala na termiczne przeniesienie elektronu z pasma o wypełnionych poziomach (pasmo walencyjne) do pustego pasma przewodnictwa.

Te  $\pi$  wiązania są odpowiedzialne za najniższe stany wzbudzone elektronów oraz inne wzbudzenia elementarne występujące w układach łańcuchów sprzężonych. Ogólnie przewodnictwo  $\sigma$  (*sigma*) czystych i domieszkowanych polimerów obniża się z obniżeniem temperatury. Zmiany przewodnictwa  $\sigma$  (S/cm) polimerów z temperaturą opisuje równanie:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_T/k_B T)$$

gdzie:  $\sigma_0$  - stała,  $E_T$  – termiczna energia aktywacji,  $k_B$  – stała Boltzmana

Eksponencjalna zależność przewodnictwa od temperatury znaleziona dla półprzewodników nieorganicznych jest także charakterystyczna dla półprzewodników polimerowych.

Pół logarytmiczny wykres przewodnictwa właściwego  $\sigma$  jako funkcja  $1/T$  wykazuje niekiedy odchylenie od prosto liniowości spowodowane zaburzeniami w strukturze lub rozkładem energii aktywacji przewodnictwa. Początkowe nachylenie prostej jest wykorzystane do określenia rzeczywistej termicznej energii aktywacji przewodnictwa i jest prostym dowodem jego występowania. Często, pół logarytmiczny wykres  $\delta$  jako funkcja  $1/T^{1/4}$  powoduje lepsze liniowe dopasowanie, które jest typowe dla materiałów amorficznych. Badania kompensujące wskazują, że przewodnictwo w nie- domieszkowanych półprzewodnikach polimerowych jest wynikiem obecności śladowych defektów struktury albo zanieczyszczeń obecnych w obszarze strefy wzbronionej (przerwa energetyczna) w polimerze. Koncentracja tych zanieczyszczeń jest jednak niewielka i wynosi na ogół mniej niż 0,1% . Zanieczyszczenia mogą być dwojakiego typu; akceptorowe lub donorowe. Akceptorowe „dodatki” tworzą dodatkowe stany energetyczne w przerwie wzbronionej półprzewodnika (zlokalizowane blisko pasma walencyjnego) do których elektrony mogą przeskakiwać z wypełnionego pasma walencyjnego pozostawiając w nim „dziurę” elektronową. Taki półprzewodnik ma przewodnictwo typu **p**. Przewodnictwo typu-**p** w przypadku np. nie-domieszkowanego poliacetyleny było potwierdzone badaniami charakterystyk prądowo-napięciowych zarówno w „ciemności” jak i w warunkach ekspozycji światła. Siła

termoelektryczna jest także dodatnia dla nie-domieszkowanego  $(\text{CH})_n$ . Donory (jako zanieczyszczenia lub wprowadzone celowo do polimeru w procesie domieszkowania) z drugiej strony, powodują powstanie dodatkowego poziomu energetycznego również, ale położonego blisko nie wypełnionych pasm przewodnictwa. Taki półprzewodnik ma przewodnictwo typu n. Domieszkowanie powoduje, że energia aktywacji znacznie maleje osiągając stałą końcową wartość. Przewodnictwo wzrasta osiągając wysoką stałą wartość dla wysokich poziomów zdomieszkowania. Omowy kontakt dla zależności  $I = f(V)$  oznacza kontakt, który nie wstrzykuje nośników i który ma prostoliniową zależność prąd- napięcie w obu kierunkach. Są dwa zasadnicze warunki dla otrzymania kontaktu omowego:  
wybór metalu z wysoką pracą wyjścia elektronu (np. Au, Ag)  
duże zdomieszkowanie polimeru (tunelowanie przez barierę potencjału).

Podstawowe elektrochemiczne wielkości badane dla polimerów przewodzących to: płynący prąd, ładunek i napięcie, te ostatnie jako różnica potencjału pomiędzy dwoma zdefiniowanymi punktami obwodu elektrycznego. Związek między natężeniem prądu  $I$  przepływającym przez prosty przewodnik i różnicą potencjału  $V$  na jego końcach jest dany przez prawo Ohma.:

$$V = I R$$

gdzie:  $R$  (w omach) jest opornością silnie zależną od materiału z którego jest wykonany element przewodnika.

## ***Część doświadczalna***

Drobny proszek półprzewodnikowego polimeru Poli(3-alkiltiofenu) był sprasowany w stalowej prasie w specjalnej komorze do formy pastylki do pomiarów elektrycznych. Sferyczne elektrody były naniesione przez napylenie złota po obu stronach pastylki (Au ma dużą pracę wyjścia elektronu).

## **Problemy**

Dlaczego musisz znać charakterystykę prądowo-napięciową dla symetrycznego połączenia M/Półprzewodnik/M  
Co to oznacza, że kontakty są omowe lub nasyceniowe (albo blokujące)

## **Cel badań**

Zarejestruj charakterystyki prądowo-napięciowe pastylek z poli(3-alkilotiofenu) w trzech różnych temperaturach (np.: 293, 303, 313 K).  
Korzystając z wiedzy o właściwościach półprzewodników wyciągnij wnioski dotyczące badanych materiałów.

## **Materiały**

Pastylki z poli(3-alkilotiofenu) z elektrodami z różnych metali, zestaw do badania przewodnictwa (nanoamperomierz, woltomierz, generator prądu stałego, termostat)

## Środki bezpieczeństwa.

Nie obsługuj urządzeń elektronicznych wilgotnymi rękoma, zabezpiecz luźny strój i zwiąż długie włosy, bądź szczególnie uważny pracując z urządzeniami elektrycznymi.

## Sposób wykonania

Dokładnie prześledź przed pomiarami schemat połączeń zestawu urządzeń (zamieszczony poniżej)

Ustaw termostat na żadaną temperaturę.

Zmieniaj napięcie regularnie o stałą wartość podaną przez asystenta.

Rejestruj natężenie prądu dla każdego napięcia w zakresie 0-30 V.

Ustaw ponownie termostat z temperaturą wyższą o ok. 5-10<sup>0</sup> C i wykonaj ponownie pomiary.

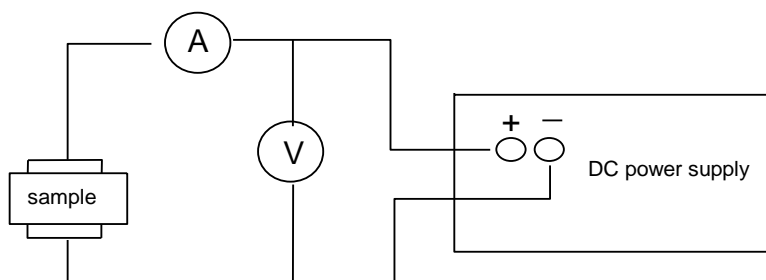
Zmień temperaturę ponownie i rejestruj natężenie w funkcji napięcia jak poprzednio.

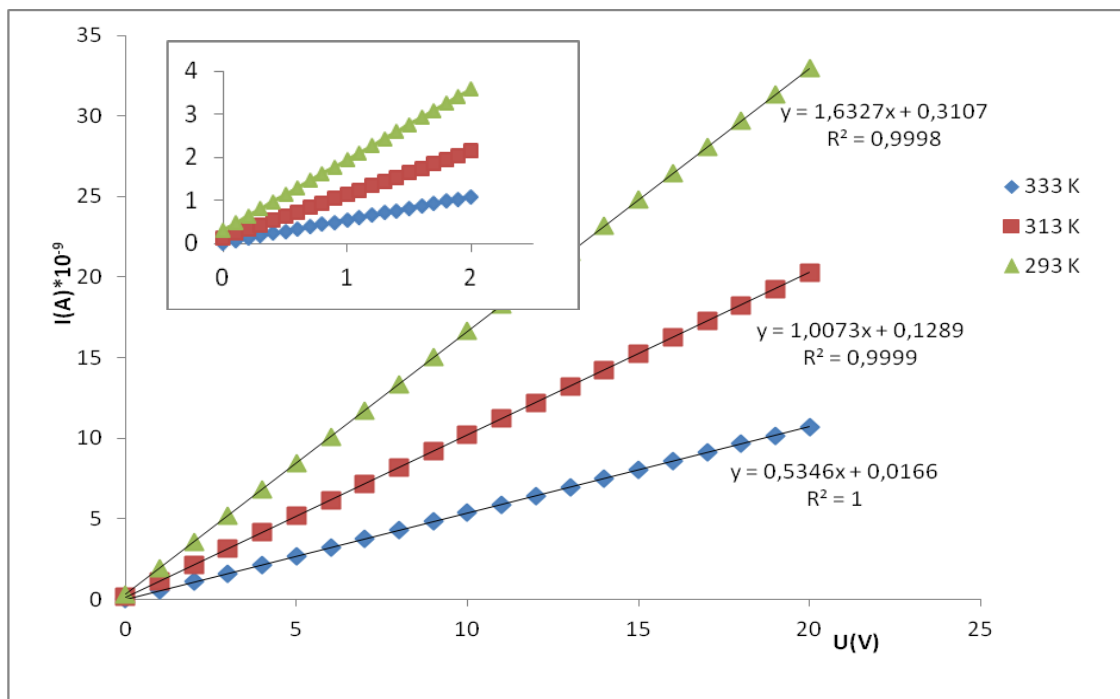
Po skończeniu zadania wyłącz wszystkie urządzenia i zrób porządek na stole laboratoryjnym.

Wstaw dane eksperymentalne do tabeli (napięcie, natężenie dla każdej temp.)

Wykreśl charakterystyki prądowo-napięciowe dla różnych temperatur jak to jest pokazane poniżej dla złącza ohmowego (zależność prostoliniowa).

W innym przypadku (zależność nieliniowa) –kontakt z asystentem.





Zależności prądowo – napięciowe dla różnych temperatur (kontakty omowe)

## Raport końcowy

Raport powinien zawierać:

1. Podstawowe wiadomości o polimerach przewodzących-struktura chemiczna, właściwości, domieszkowanie jako reakcja redox, obecne i potencjalne zastosowania praktyczne (1,5 – 2 stron).
2. Cel badań (5-6 zdań)
3. Opis eksperymentu
4. Tabele i wykresy zebranych danych eksperymentalnych
5. Wnioski końcowe

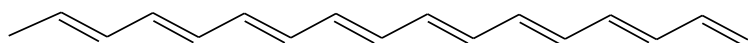
## Literatura

- 1) D. Fichou, Handbook of Oligo and Polythiophenes Wiley-VCH, Weinheim, 1999
- 2) T.A. Skotheim and J.R. Reynolds, Hand book of Conducting Polymers – Third Edition, CRC Press, 2006.
- 3) L.H. Sperling, Introduction to Physical Polymer Science, Wiley Interscience, New York, 2001.
- 4) I.W. Nicholson, The Chemistry of Polymers, II edition, RSC Paperbacks, 1997.
- 5) Ch. E. Carragher Jr., Introduction to Polymer Chemistry, CRC, Taylor and Francis, 2006.

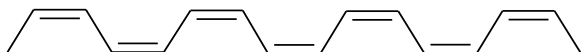
## Rozdział 2. Domieszkowanie akceptorowe Poli (3-alkilotiofenów)

Dzisiaj jest już dobrze udokumentowane, że polimery ze sprzężonym układem wiązań w stanie nie domieszkowanym są półprzewodnikami albo często materiałami o charakterystyce dielektryków. Z definicji, sprzężone węglowodorowe przewodzące polimery zawierają sekwencje powiązanych węgli o hybrydyzacji  $sp^2$ . Poliacetylen i polifenylen są takimi najprostszymi przykładami i mogą być uważane jako powtarzające się sekwencje jednostek winylenowych bądź fenylenowych. Jednakże, nawet te proste układy mogą łączyć się razem w zupełnie odmienny sposób tworząc kilka strukturalnie różnych związków. W ten sposób mery winylenowe mogą być wprowadzane do łańcuchów poliacetylenu jako izomery cis lub trans tworząc dwa różne homopolimery a także przemienne, blokowe albo statystyczne kopolimery z jednostkami cis i trans:

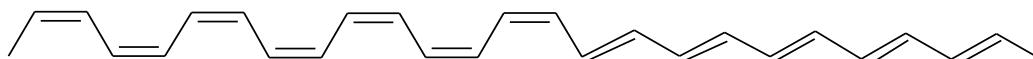
Trans - homopolimer



Cis - homopolimer



Kopolimer blokowy (przykład)

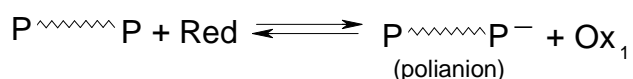
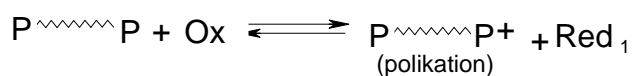


Dzięki temu, najprostszy fragment może tworzyć pięć różnych struktur chemicznych poliacetylenu (razem z naprzemiennym i statystycznym kopolimerami). Polifenylen także wykazuje podobną różnorodność. W tym przypadku są trzy możliwe struktury, orto, meta i para połączeń jednostek fenylenowych i podobnie jak poprzednio różne homo i kopolimery są możliwe. To jest tylko niewielka część różnicowania struktury biorąc pod uwagę możliwość mieszania jednostek winylenowych i arylenowych a także wprowadzania różnych grup bocznych lub heteroatomów do „ścieżki” sprzężenia. Korzystając z doświadczeń w innych obszarach wiedzy o polimerach korelacja struktura-właściwości polimerów, określenie struktura zawiera zarówno strukturę cząsteczkową jak i morfologię polimeru.

Od czasu gdy Shirakawa i współpracownicy pokazali, że przewodnictwo folii półprzewodnikowego poliacetylenu (PA) wzrasta o wiele rzędów wielkości pod wpływem działania par halogenków, dokonano wielu wysiłków ażeby otrzymać podobne wysoko przewodzące układy polimerowe.

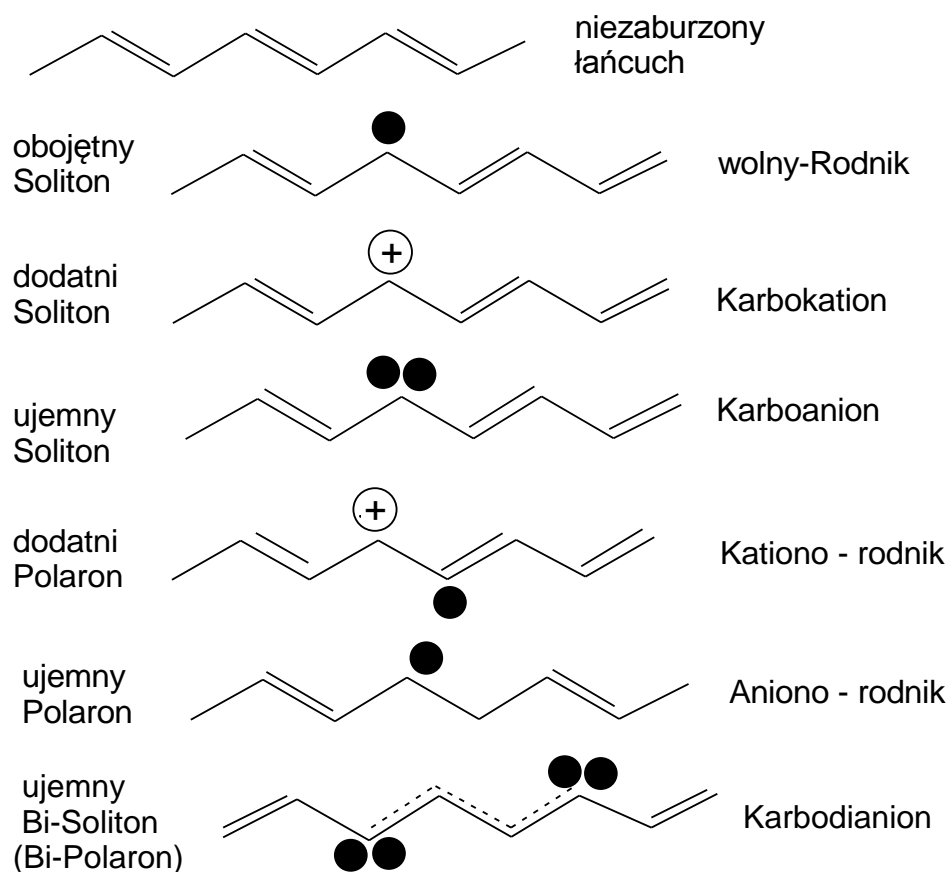
Zarówno akceptory elektronów jak i donory reagują z półprzewodnikowym polimerem w wyniku czego otrzymujemy wysoko przewodzące materiały. Takie reakcje są nazywane domieszkowaniem przez analogię do klasycznych półprzewodników.

Podstawowym etapem domieszkowania jest utlenienie albo redukcja obojętnej elektrycznie cząsteczki polimeru do polikationów albo polianionów:



gdzie: Ox i Red oznaczają utleniacz (akceptor) i reduktor (donor elektronów) a Red<sub>1</sub> i Ox<sub>1</sub> są pozostałościami (jonami) po przeniesieniu ładunku. Domieszkowanie może być również przeprowadzone metodami elektrochemicznymi gdzie elektrody układu są źródłem elektronów jako czynników utleniających lub redukujących łańcuchy polimeru. Domieszkowanie elektrochemiczne jest jednak odrębnym problemem i będzie prezentowane przy innej okazji.

### Możliwe nośniki ładunków w polimerach o sprzężonych wiązaniach pi



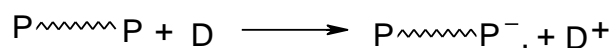
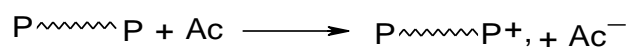
Jeśli cząsteczka polimeru jest naładowana dodatnio mówimy, że jest p-domieszkowana w przeciwnym przypadku (ujemny ładunek) jest n-domieszkowana.

Wybrane cząsteczki substancji stosowanych jako domieszki przedstawiono poniżej:

Akceptory: Br<sub>2</sub>, I<sub>2</sub>, AsF<sub>5</sub>, FeCl<sub>3</sub>, SbF<sub>5</sub>

Donory: Li, Na, K, Rb, Cs, Na + K,

W najprostszym przypadku jony domieszki powstają bezpośrednio w czasie reakcji redoks obojętnych cząsteczek o charakterze utleniającym lub redukującym bez reakcji ubocznych.



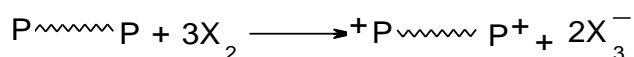


W wielu przypadkach jednak domieszkowanie halogenkami, AsF<sub>5</sub> lub innymi pentafluorkami zachodzi addycja lub dysproporcja między obojętnym utleniaczem i bezpośrednio utworzonym jonem powodując powstanie złożonego jonu domieszki (multi-jonu)

Domieszkowany półprzewodnikowy polimer może być kompensowany przez silnie redukujące lub utleniające związki do stanu przed domieszkowaniem.

Najczęściej proces domieszkowania prowadzi się z roztworu domieszki. Domieszkowanie z fazy gazowej jest możliwe jeśli reagenty są obojętnymi cząsteczkami a ich prężność par jest dostatecznie wysoka dla zajścia reakcji a produkty uboczne są gazowe. Prężności par można wówczas regulować temperaturą substancji domieszkującej.

W przypadku domieszkowania parami jodu układ jest odpowiedrzany a prężność par I<sub>2</sub> jest kontrolowana przez temperaturę jodu w stanie stałym. Strukturą wysoko przewodzącego domieszkowanego halogenkami materiału polimerowego jest pi-kompleks z przeniesieniem ładunku a stabilny produkt pośredni jest wynikiem elektrofilowej addycji zgodnie ze schematem poniżej:



gdzie: X = I<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub>, or AsF<sub>5</sub>

Badania spektroskopowe wskazują, że halogenki w domieszkowanym polimerze są w formie ujemnego jonowego kompleksu a większość domieszek po reakcji występuje w formie trójhalogenków (jak na schemacie powyżej) a mniejsza część jako pięciohalogenki X<sub>5</sub><sup>-</sup>.

Taka sytuacja ma miejsce w przypadku domieszkowania polimeru jodem. Stężenie jodu w przypadku pełnego domieszkowania jest około 0,31 – 0,33. Jeśli jod w polimerze występuje w formie I<sub>3</sub><sup>-</sup> stopień przeniesienia ładunku będzie ok. 0,1. Obecność jonu X<sub>5</sub><sup>-</sup> obniża jednak tą wartość i przeniesienie ładunku dla w pełni domieszkowanego materiału może być tylko 0,07.

## ***Część doświadczalna***

### **Problemy**

Dlaczego domieszkowanie powoduje zasadniczy wzrost przewodnictwa elektrycznego polimeru.

Jaka jest różnica między procesem interkalacji np. w graficie a procesem domieszkowania w przypadku półprzewodnikowego polimeru (SP).

Czy jest możliwe obliczenie liczby nowo powstałych nośników ładunku po domieszkowaniu SP. Jakie warunki muszą być spełnione w takim przypadku.

### **Cel badań**

Zarejestruj przewodnictwo poli(3-alkilotiofenu) jako funkcję czasu domieszkowania polimeru parami jodu. Korzystając z wiedzy o polimerach przewodzących wyciągnij wnioski dotyczące właściwości domieszkowanych polimerów.

## **Materiały**

Pastylki z poli(3-pentylotiofenu) lub innego poli(3-alkilotiofenu) z naniesionymi obustronnie elektrodami ze złota.

## **Środki bezpieczeństwa**

Bądź szczególnie uważny pracując z urządzeniami elektrycznymi. Zabezpiecz luźny strój i zwiąż długie włosy. Nie wykonuj żadnych operacji wilgotnymi rękoma.

## **Sposób wykonania**

1. Nastaw termostat na temperaturę 75<sup>0</sup> C
2. W tej temp. prężność par jodu wynosi ok. 10 Torr
3. Przed doświadczeniem zważ pastylkę polimeru na wadze analitycznej żeby znać jej ciężar  
Ponownie dokonaj ważenia po zakończeniu domieszkowania.
4. Zapytaj asystenta czy układ pomiarowy jest dobrze połączony.
5. Włóż próbkę pomiędzy elektrody pomiarowe.
6. Do wgłębienia na „gorącym palcu” wprowadź kryształki jodu.
7. Pomiary są prowadzone przy stałej wartości napięcia (5, 12, 15 V) zapytaj asystenta.
8. Teraz możesz zacząć eksperyment.
9. Zmiany płynącego przez próbkę prądu powinny być mierzone w początkowym etapie (0-5 min.) co 10 sekund a w przedziale 5-60 min. co 1 minutę.
10. Wprowadź dane eksperymentalne do tabeli.
11. Po zakończeniu eksperymentu wyłącz aparaturę i zrób porządek na stole laboratoryjnym.

## **Lab. raport**

1. Część teoretyczna: (nie więcej niż 2 strony)-podstawowe informacje o przewodzących polimerach, o procesach domieszkowania SP, o nośnikach ładunku w tego typu materiałach.
2. Część doświadczalna:
  - Cel badań
  - Wzór strukturalny i nazwa związku użytego do badań
  - Opis procedury laboratoryjnej
  - Tabela z danymi eksperymentalnymi
  - Wykres zależności prąd-czas (krzywa kinetyczna)Jeśli chciałbyś wykreślić zależność przewodnictwo właściwe-czas, poproś asystenta o szczegóły. Wylicz liczbę nowo powstałych nośników ładunku w wyniku procesu domieszkowania (kontakt z asystentem).

## **Literatura**

- 1) D. Fichou, Handbook of Oligo and Polythiophenes Wiley-VCH, Weinheim, 1999
- 2) T.A. Skotheim and J.R. Reynolds, Hand book of Conducting Polymers – Third Edition, CRC Press, Cambridge 2006.

- 3) L.H. Sperling, Introduction to Physical Polymer Science, Wiley Interscience, New York, 2001.
- 4) I.W. Nicholson, The Chemistry of Polymers, II edition, RSC Paperbacks, 1997.
- 5) Ch. E. Carragher Jr., Introduction to Polymer Chemistry, CRC, Taylor and Francis, Cambridge 2006.

### Rozdział 3. Wyznaczanie termicznej energii aktywacji Poli(3-alkilotiofenów)

Badania przewodnictwa i fotoprzewodnictwa substancji organicznych przeprowadzone dotąd pozwalają stwierdzić, że przewodnictwo elektryczne wielu z tych substancji ma charakter elektronowy. Są one zatem zakwalifikowane jako organiczne (wraz z grupą specjalnych polimerów) półprzewodniki na co wskazuje szereg danych. Najważniejszy z nich to często obserwowana zgodność wartości energii aktywacji przewodnictwa  $E_T$  z wartością optycznej energii aktywacji określonej w oparciu o pomiary absorpcji w zakresie długo-falowym. Wiele badań fotoprzewodnictwa prostych i bardziej złożonych związków organicznych (także polimery) wykazało korelacje między efektem foto-przewodności a luminescencją tych układów. Wszystkie wymienione cechy razem z właściwościami paramagnetycznymi oraz danymi absorpcji elektronowej (ESR) wskazującej na występowanie nie-sparowanych elektronów (obojętne solitony, polarony w przewodzących polimerach) wskazują bez żadnej wątpliwości, że przewodnictwo związków organicznych ma naturę elektronową (nośnikami ładunków są dziury i elektrony).

Badania przewodnictwa elektrycznego i fotoprzewodnictwa wielu substancji organicznych wskazało, że fundamentalną rolę w tych procesach odgrywają  $\pi$  elektrony sprzężonych wiązań lub pierścieni aromatycznych. Analiza właściwości elektrycznych półprzewodnikowych polimerów powinna uwzględniać dwa podstawowe procesy:

generowanie swobodnych nośników ładunku i ich przemieszczanie wewnątrz pojedynczego łańcucha polimeru

przemieszczanie się nośnika pomiędzy łańcuchami w makroskopowej próbce.

Pierwszy ze wspomnianych procesów związany jest głównie ze strukturą chemiczną makrocząsteczki (konstytucją łańcuchów), podczas gdy drugi proces zależy od fizycznej struktury polimeru (morfologii układu) i warunków zewnętrznych.

Aczkolwiek oba procesy wpływają na wartość energii aktywacji przewodnictwa, mimo to pierwszy z nich ma większe znaczenie dla określenia wartości  $E_T$ , drugi zaś ma główny wpływ na wartość  $\sigma_0$  w równaniu 3.

Przewodnictwo półprzewodnika zależy nie tylko od liczby nośników ale także od ich ruchliwości zgodnie z zależnością która definiuje przewodnictwo właściwe:

$$\sigma = n \mu \cdot e \quad (1)$$

gdzie

$n$  jest koncentracją nośników w jednostce objętości;

$\mu$  jest ruchliwością nośników;

$e$  jest ładunkiem elektronu

Ruchliwość  $\mu$  jest określona wyrażeniem  $V = \mu E$

gdzie:  $V$  jest szybkością nośnika a  $E$  jest polem elektrycznym.

Jeśli zarówno elektrony jak i dziury biorą udział w przewodnictwie, to przewodnictwo właściwe  $\sigma$  zależy od koncentracji elektronów  $n_e$  i koncentracji dziur  $n_h$  (jeśli stężenie elektronów i dziur jest równe półprzewodnik jest nazywany samoistnym albo wewnętrznym), jak również od ich ruchliwości (są różne), wówczas:

$$\sigma = (n_e \mu_e + n_h \mu_h) \cdot e \quad (2)$$

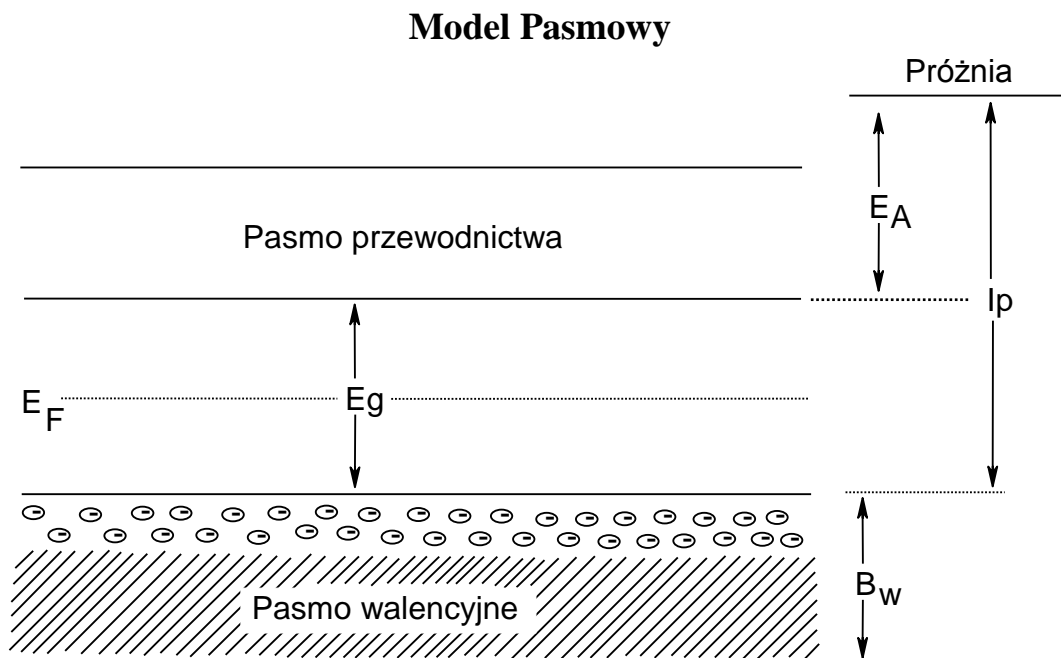
A powyżej wspomniana energia aktywacji przewodnictwa  $E_T$  jest w zgodzie z równaniem:

$$\sigma = \sigma_0 \exp \frac{-E_T}{k_B T} \quad (3)$$

gdzie:  $\sigma_0$  jest stałą,  $E_T$  jest termiczną energią aktywacji przewodnictwa, a  $k_B$  jest stałą Boltzmana. Substancje rzeczywiście kwalifikowane jako półprzewodniki mają następujące właściwości:

- Przewodnictwo elektryczne w przedziale od  $10^{-12}$  do  $10^4$  S·cm
- Dodatni temperaturowy współczynnik przewodnictwa
- Omowy lub nasyceniowy kontakt z metalami
- Wysoką wartość siły termoelektrycznej
- Wykazuje fotoprzewodnictwo

Tych kilka uwag dotyczących wyników elektrycznych właściwości półprzewodników pokazuje, że należy podjąć próbę skonstruowania ogólnego modelu uwzględniającego te właściwości. Taki model został zaproponowany początkowo dla układów jedno-komponentowych (krystalicznych) i nazwany został **modelem pasmowym**, a później po wprowadzeniu pewnych modyfikacji uwzględniających strukturę związków organicznych (tworzą kryształy molekularne) stał się modelem obejmującym wszystkie rodzaje półprzewodników.



- $E_g$  - wielkość przerwy wzbronionej
- $E_A$  - powinowactwo do elektronu
- $E_F$  - poziom Fermiego
- $I_p$  - potencjał jonizacji
- $B_w$  - szerokość pasma

W standardowych samoistnych półprzewodnikach pasmo walencyjne jest całkowicie wypełnione elektronami. Jeśli przerwa wzbroniona  $E_g$  jest rzędu 1 – 2 eV w bardzo niskich temperaturach półprzewodniki są izolatorami (dielektrykami). W przypadku dostarczenia energii np. termicznej lub przez absorpcję fotonu elektrony z pasma walencyjnego przenoszone są do pustego pasma przewodnictwa w którym mają swobodę ruchu. Usunięcie

elektronu z pasma walencyjnego powoduje powstanie w nim pustego poziomu energetycznego do którego sąsiedni elektron z tego pasma może się przemieścić. Powoduje to powstanie przewodnictwa w paśmie walencyjnym. Wolny stan energetyczny w paśmie walencyjnym jest określany mianem „dziury” i występuje jako dodatni ładunek elementarny. Zmiany przewodnictwa  $\sigma$  polimerów z temperaturą w zgodzie z modelem pasmowym są opisane równaniem 4.

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_g/2k_{BT}) \quad (4)$$

wówczas:

$$E_g = 2 E_T \quad (5)$$

Wykres relacji logarytmu przewodnictwa w funkcji odwrotności temperatury to jest funkcji  $\log \sigma = f(1/T)$  pozwala określić wartość  $E_g$ .

### ***Część doświadczalna***

Głównym celem doświadczenia jest otrzymanie wartości  $E_T$  z równania 3 a potem wartości  $E_g$  z zależności 5 dla przewodzącego polimeru z grupy politiofenów.

Próbka poli(3-pentylotiofenu) w formie sprasowanej tabletki z naniesionymi próżniowo elektrodami ze złota jest używana do tego celu. Pomiar przewodnictwa są przeprowadzane metodą dwu-punktową. Poli(3-pentylotiofen) był otrzymany metodą chemiczną z 3-pentylotiofenu i chlorku żelaza (III) według znanej procedury. Monomer- 3-pentylotiofen był uzyskany w reakcji sprzęgania 1-bromku pentylu z 3-bromotiofenem (otrzymanym wcześniej z tiofenu) w obecności niklo-organicznego katalizatora.

Badania zależności przewodnictwa  $\sigma$  od temperatury powinny być przeprowadzone w szerokim przedziale temperatur od temp. pokojowej do 200° C ze stałą uzgodnioną z asystentem szybkością grzania ( np. 2,5 lub 5° na minutę).

### **Problemy**

Dlaczego znajomość parametrów modelu pasmowego jest istotna dla polimerowych półprzewodników.

Które z tych parametrów są najważniejsze w procesie domieszkowania.

### **Cel badań**

Dokonaj rejestracji natężenie prądu jako funkcję temperatury (25 – 200° C) dla pastylki z poli(3-alkilotiofenu)

Bazując na wiedzy o termicznej energii aktywacji dla półprzewodnikowych polimerów wyciągnij wnioski dotyczące znaczenia przerwy energetycznej w modelu pasmowym.

### **Środki bezpieczeństwa**

Bądź szczególnie ostrożny pracując z urządzeniami elektrycznymi. Nie operuj wilgotnymi rękoma. Zabezpiecz luźny strój i zwiąż długie włosy.

## Sposób wykonania

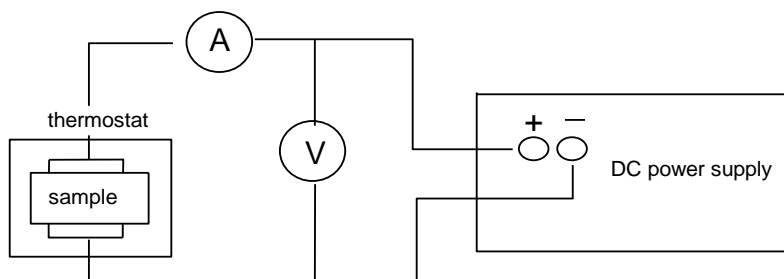
Przed eksperymentem proszę zmierzyć grubość pastylki.

1. Uważnie prześledź schemat urządzeń przed rozpoczęciem pomiarów.
2. Wprowadź dane do programatora temperatury.
3. Wprowadź próbkę pomiędzy elektrody do mierzenia natężenia prądu.
4. Ustaw stałą wartość napięcia prądu stałego (5, 10, 15 V)
5. Jesteś gotowy rozpocząć pomiary.
6. Mierz natężenie prądu dla każdej temperatury w zakresie 25 – 200<sup>0</sup> C co 5<sup>0</sup> C.
7. Po zakończeniu badań wyłącz z prądu aparaturę i zrób porządek na stole laboratoryjnym.
8. Wprowadź dane doświadczalne do tabeli.
9. Dla każdego punktu natężenie prądu – temperatura wylicz przewodnictwo właściwe  $\sigma$  mając zmierzoną grubość pastylki i wiedząc, że średnica elektrod wynosi 4 mm.
10. Wykreśl zależność  $\ln \sigma$  jako funkcję  $1/T$  (równanie 3), gdzie  $k_B$  jest stałą Boltzmana ( $k_B = 8,617 \cdot 10^{-5} \text{ eV/K}$ ).

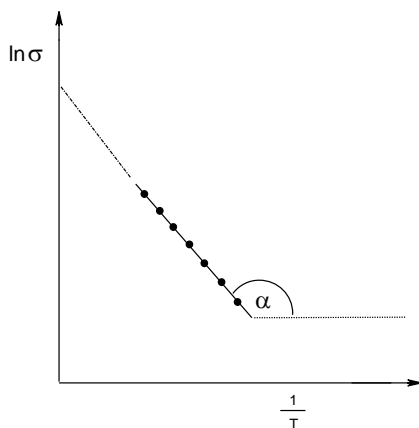
oraz:  $\ln \sigma = \ln \sigma_0 - \frac{E_T}{k_B} \cdot 1/T$  a wartość  $\frac{-E_T}{k_B}$  jest tangensem kąta rozwartego (patrz poniżej).

11. Jeśli masz tangens kąta  $\alpha$  z liniowego równania między  $\ln \sigma$  i  $1/T$  możesz obliczyć wartość  $E_T$  (ponieważ  $k_B$  ma stałą wartość)

12. Sporządź także wykres zależności  $\ln \sigma = f(T)^{-1/4}$ , która była korzystniejsza dla amorficznych polimerów



Schemat aparatury pomiarowej.



## **Raport końcowy**

Raport powinien zawierać:

- 1 Informacje dotyczące podstawowych właściwości polimerów półprzewodnikowych (1,5 – 2 stron)
2. Sprecyzowany cel badań
3. Szczegółowy opis czynności laboratoryjnych.
4. Tabele i wykresy danych eksperymentalnych.
5. Wnioski wynikające z eksperymentu

## **Literatura**

- 1) D. Fichou, Handbook of Oligo and Polythiophenes Wiley-VCH, Weinheim, 1999
- 2) T.A. Skotheim and J.R. Reynolds, Hand book of Conducting Polymers – Third Edition, CRC Press, 2006.
- 3) L.H. Sperling, Introduction to Physical Polymer Science, Wiley Interscience, New York, 2001.
- 4) I.W. Nicholson, The Chemistry of Polymers, II edition, RSC Paperbacks, 1997.
- 5) Ch. E. Carragher Jr., Introduction to Polymer Chemistry, CRC, Taylor and Francis, Cambridge 2006.



## Rozdział 4. Luminescencja polimerów elektroaktywnych

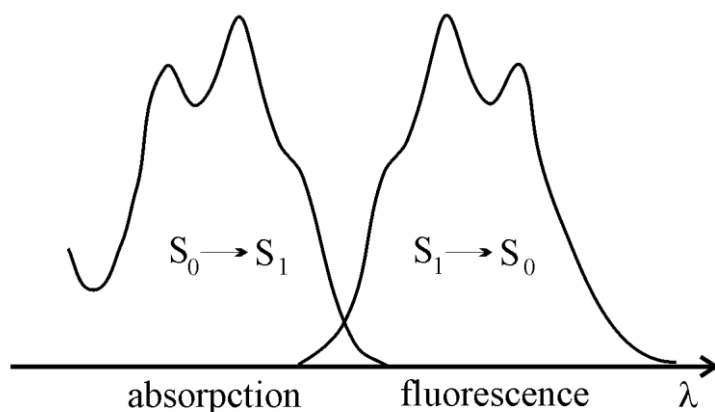
### Wstęp

Na samym wstępie wyjaśnienia wymaga najbardziej podstawowa kwestia, tj. czym właściwie jest luminescencja. Pojęcie zostało wprowadzone przez fizyka Eilhardta Wiedemanna w 1888 r. jako określenie zjawiska emisji promieniowania ultrafioletowego, widzialnego lub podczerwonego z ciał elektronowo wzbudzonych. Słowo luminescencja pochodzi z łaciny (lumen=światło). Pierwotnie pojęcie to używane było do określenia wszystkich zjawisk emisji światła ze źródeł nietermicznych, w odróżnieniu od pojęcia żarzenia.

Zjawisko luminescencji jest kategoryzowane pod względem sposobów wzbudzania ciała do świecenia. Na przykład wyróżnia się sonoluminescencję (wzbudzenie ultradźwiękami), chemiluminescencję (wzbudzenie w wyniku reakcji chemicznej), elektroluminescencja (wzbudzenie prądem elektrycznym) czy fotoluminescencja (wzbudzenie przez absorpcję fotonów). Ostatnia z wymienionych kategorii obejmuje takie zjawiska jak fluorescencja, fosforescencja i opóźniona fluorescencja.

Liczne przykłady polimerów z grupy polimerów przewodzących wykazują zdolność do fluorescencji. Ponadto w wielu przypadkach zjawisko to polega na pochłanianiu niewidzialnego dla oka ludzkiego promieniowania ultrafioletowego i emisji światła z widzialnego zakresu widmowego. Ogólnie fluorescencja jest zjawiskiem związanym z emisją fotonów przez cząsteczki w których optycznie wzbudzone elektrony powracają z pierwszego wzbudzonego stanu singletowego ( $S_1$ ) do stanu podstawowego ( $S_0$ ).

Absorpcja kwantu promieniowania o określonej energii powoduje wzbudzenie elektronów w cząsteczce polimeru z ich stanu podstawowego do jednego z poziomów wibracyjnych określonego stanu wzbudzonego. Czas życia cząsteczki w stanie wzbudzonym zależy od wielu czynników i zwykle w przypadku stanów singletowych nie przekracza  $10^{-7}$  s. Następująca po tym czasie relaksacja do stanu podstawowego może odbywać się na trzy sposoby, z których dwa mają charakter bezpromienisty i są to konwersja wewnętrzna i konwersja interkombinacyjna. Trzecim sposobem jest wspomniana już fluorescencja. Fluorescencja z reguły dotyczy przejścia elektronu z pierwszego singletowego stanu wzbudzonego i nie zależy od długości fali wzbudzającej. Na Schemacie I przedstawiono poglądowe widma absorpcji i emisji promieniowania świetlnego.



Schemat I. Widma absorpcji i fluorescencji promieniowania świetlnego.

Większość substancji wykazujących zdolność do fluorescencji to związki aromatyczne. W grupie tej wymienić można również poaromatyczne i poliheterocykliczne polimery przewodzące np.: polipirol, politiofen i jego pochodne jak również polisilany. Ogólnie wraz ze wzrostem rozpiętości sprzężonych układów  $\pi$ -elektronowych widmo absorpcji i fluorescencji ulega przesunięciu w kierunku dłuższych fal. Ponadto obserwuje się wzrost wydajności kwantowej fluorescencji. Tę prostą prawidłowość dobrze ilustruje szereg policyklicznych węglowodorów aromatycznych t.j.: naftalen, antracen, naftacen i pentacen, które emitują promieniowanie odpowiednio ultrafioletowe, niebieskie, zielone i czerwone.

W polimerach przewodzących, podobnie jak w policyklicznych węglowodorach aromatycznych najniższym energetycznym przejściem jest przejście typu  $\pi \rightarrow \pi^*$ , które charakteryzuje się dużym molowym współczynnikiem absorpcji podobnie jak znaczną wydajnością kwantową fluorescencji. W cząsteczkach zawierających heteroatomy niekiedy najniższym energetycznym może być przejście typu  $n \rightarrow \pi^*$  ale posiada ono znacznie mniejszą wartość molowego współczynnika absorpcji. Obecność rozpuszczalnika wpływa nie tylko na czas życia ale też na położenie maksimum piku emisji. Dzieje się tak ze względu na zjawisko solwatacji. Efekt przesunięcia maksimum piku nosi zaś nazwę solwatochromizmu. W celu uniknięcia tych efektów rozpuszczalnikowych można rejestrować widma substancji w stanie stałym w postaci np. cienkich filmów wylewanych na szkło kwarcowym.

## Zagadnienia do przemyślenia

1. Z jakiego powodu polimery poliheterocykliczne takie jak poli(3-nonylotiofen) wykazują zdolność do fluorescencji.
2. Jakie są podstawowe różnice w widmach absorpcji i emisji promieniowania światła różnych polimerów przewodzących.

## Cele ćwiczenia

Zarejestruj widma absorpcji promieniowania UV-Vis oraz widma emisji przy różnych długościach fali wzbudzającej dla cienkich filmów poli(3-pentylotiofenu) i poli(3-nonylotiofenu).

Na podstawie podstawowej wiedzy na temat zjawisk absorpcji i emisji promieniowania światła wyciągnij wnioski dotyczące właściwości badanych polimerów.

## Materiały i odczynniki

Płytki kwarcowe pokryte cienkimi filmami poli(3-pentylotiofenu), poli(3-nonylotiofenu) i innych fotoaktywnych polimerów przewodzących, spektrofotometr Shimadzu, spektrofluorymetr fluorescencyjny Jasco.

## Zasady bezpieczeństwa i higieny pracy

Na pracowni noś fartuch i okulary ochronne.

Zabezpiecz luźne części garderoby i jeśli nosisz długie włosy na pracowni noś je spięte.

Zachowaj szczególną ostrożność podczas pracy z prądem elektrycznym. Nie manipuluj przy przyrządach pod napięciem mokrymi dłońmi.

## Sposób wykonania

1. Zapoznaj się z instrukcją obsługi spektrofotometru i zgodnie z nią przygotuj go do pracy
2. Na Spektrofotometrze Shimadzu zarejestruj widma absorpcji promieniowania wskazanych przez prowadzącego próbek polimerów.
3. Zapisz w notatniku długości fal odpowiadające maksimum absorpcji.
4. Eksportuj pliki z widmami w formacie ASCII i zapisz je na dyskietce.
5. Zapoznaj się z instrukcją obsługi spektrofluorymetru Jasco i przygotuj go do pracy.
6. Ustaw długość fali wzbudzającej na wartość odpowiadającą maksimum absorpcji.
7. Zarejestruj widmo emisyjne zapisując w notatniku odczyty intensywności co 5 nm w zakresie od 400 do 700 nm.
8. Zmień długość fali wzbudzającej o 20 nm i powtórz pkt. 7.

## Porządkowanie stanowiska pracy po wykonaniu ćwiczenia

Wyłącz wszystkie urządzenia elektryczne.

Uporządkuj stanowisko pracy.

Przed opuszczeniem laboratorium dokładnie umyj ręce.

## Wyniki i obserwacje

1. Zapisz nazwy polimerów otrzymanych do badań: \_\_\_\_\_
2. Zapisz na dyskietce lub wydrukuj dane liczbowe niezbędne do wykreślenia widm absorpcji.
3. Zapisz długości fali przy których znajdują się istotne maksima na widmie absorpcji:  
\_\_\_\_\_
4. Zapisz odczyty ze spektrofluorymetru Jasco w tabeli (wzór poniżej)

długość fali wzbudzającej:		długość fali wzbudzającej:	
Długość fali (nm)	intensywność emisji	Długość fali (nm)	intensywność emisji
400		400	
405		405	
...		...	
700		700	

5. Wykreśl widma absorpcji i emisji światła. Osie intensywności przeskaluj w taki sposób by uzyskać zbliżone intensywności maksimum dla obu widm.

6. Wykonaj całkowanie powierzchni pod nakładającymi się fragmentami widm absorpcji i emisji. Całkowanie wykonaj numerycznie z zastosowaniem reguły trapezów. Najpierw przygotuj zestaw danych obejmujący tylko obszar nakładania się pików, z identycznym periodem długości fali. Następnie wykonaj całkowanie stosując poniższy wzór:

$$\int_a^b I(\lambda) d\lambda \approx \frac{h}{2} \sum_{k=1}^N (I(\lambda_{k+1}) + I(\lambda_k)); \text{ where } h = \lambda_{k+1} - \lambda_k,$$

$N$  jest całkowitą liczbą punktów pomiarowych w całkowanym zakresie,  $k$  jest numerem kolejnym punktu pomiarowego.

7. Oblicz odległość między maximum absorpcji i emisji i przelicz tę odległość na jednostki energii, eV.

8. Narysuj i przedyskutuj widma emisji zarejestrowane przy różnych długościach światła wzbudzającego.

### Zagadnienia do dyskusji

1. Posumuj obserwacje i przedyskutuj uzyskane wyniki.
2. Wyjaśnij dlaczego badane polimery wykazują określone właściwości absorpcyjne i emisyjne.
3. Znajdź w literaturze i przedyskutuj sens fizyczny powierzchni obszaru nakładania się pików widma absorpcji i emisji.
4. Omów sens fizyczny odległości pomiędzy maksimumami absorpcji i emisji.

### Raport z wykonania ćwiczenia

Raport powinien zawierać:

1. Wstęp teoretyczny (max 1str, A-4) na temat polimerów przewodzących i ich właściwości absorpcyjnych i emisyjnych.
2. Cel i zakres ćwiczenia (na około 100 słów)
3. Szczegółowy opis wykonanej procedury laboratoryjnej.
4. Tabelki z danymi liczbowymi i wykresy widm wymienione w części Wyniki i obserwacje.
5. Wnioski odnoszące się do zagadnień poznawczych i do dyskusji wskazanych w opisie ćwiczenia.

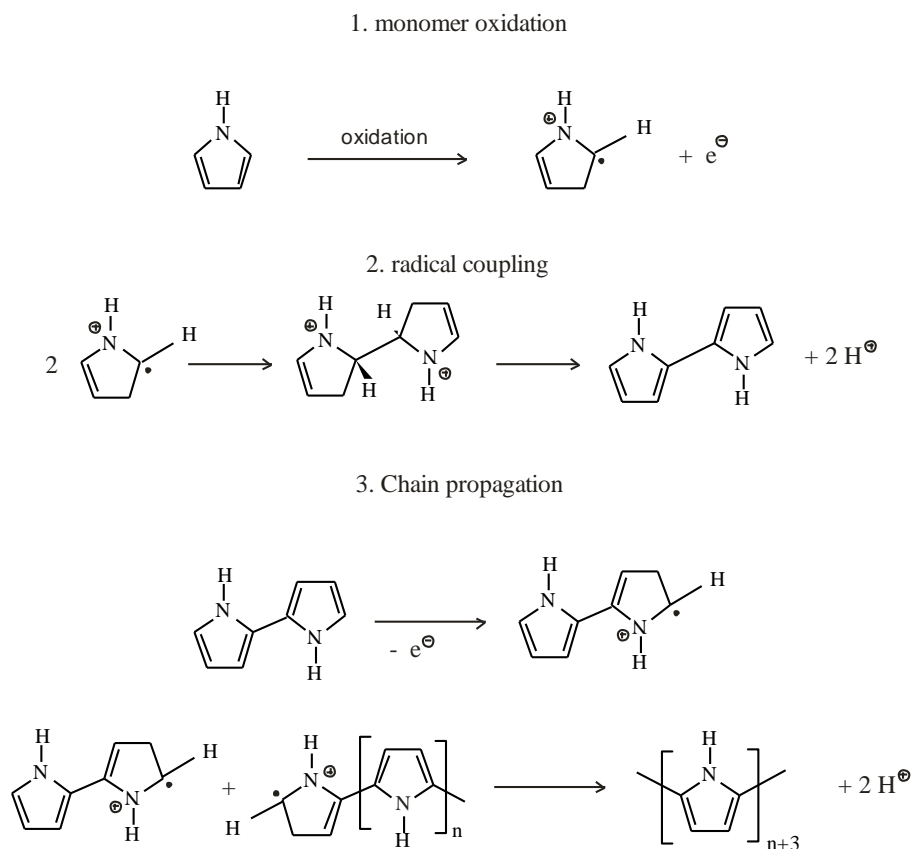
### Literatura

1. A. J. Heeger, N. S. Sariciftci, E. B. Namdas, *Semiconducting and Metallic Polymers*, Oxford University Press, Oxford, **2010**.
2. D. Fichou, *Handbook of Oligo- and Polythiophenes*, Wiley-VCH, Weinheim, **1999**.
3. S. C. Yang, P. Chandrasekhar, E. Society of Photo-optical Instrumentation, *Optical and photonic applications of electroactive and conducting polymers: 12-13 July, 1995, San Diego, California*, SPIE, **1995**.

## Rozdział 5. Elektropolimeryzacja polipirolu

### Wstęp

Wśród polimerów przewodzących prąd elektryczny polipirol zajmuje dość szczególne miejsce, duże zainteresowanie polimer ten budzi zwłaszcza z uwagi swoje duże przewodnictwo właściwe połączone ze znaczną stabilnością w warunkach atmosferycznych. W konsekwencji polimer ten posiada znaczny potencjał aplikacyjny. Ja do tej pory polipirol zastosowany był z powodzeniem w różnorodnych prototypowych urządzeniach, takich jak czujniki amperometryczne, biosensory, ogniwa elektrochemiczne wtórne, superkondensatory, czy powłoki anty-elektromagnetyczne. Nie długo od czasu odkrycia przewodzących elektronowo polimerów stwierdzono, że niektóre z nich jak np.: polipirol, politiofen, czy polianilinę syntetyzować można na drodze elektrochemicznego nanoszenia na powierzchnię metalu. Metoda ta oparta jest na technice elektropolimeryzacji anionowej. Mechanizm takiej polimeryzacji przedstawiony został na schemacie I. W obszarze podwójnej warstwy elektrycznej przy powierzchni anody następuje częściowe utlenienie monomeru. Powstały w wyniku tej reakcji rodniko-kation jest bardzo reaktywny i ulega łatwo reakcji dysproporcjonowania z innym kationorodnikiem, których stężenie w pobliżu anody jest znaczne. W początkowej fazie reakcji w anionowej dwuwarstwie elektrycznej znajdują się wyłącznie anionorodniki monomeru. W miarę postępu reakcji powstają tam coraz dłuższe łańcuchy oligomerowe. Ponieważ potencjał utleniania oligomerów maleje wraz ze wzrostem liczby merów, w dwuwarstwie szybko rośnie stężenie oligomerów o dłuższych łańcuchach.



Schemat I. Mechanizm elektropolimeryzacji polipirolu.

Gdy wzrastający łańcuch polimerowy osiągnie określoną masę cząsteczkową traci zdolność rozpuszczania się w układzie elektrolitowym i ulega wytrąceniu. W zależności od charakteru materiału elektrodowego, warunków prądowych oraz składu elektrolitu wytrącający polimer narasta w postaci filmu na powierzchni elektrody lub opada na dno naczynia w postaci drobnoziarnistego osadu. W praktyce, ze względu na wpływ dyfuzji, procesy te zachodzą równolegle, ale jeden z nich jest dominujący.

## **Zagadnienia poznawcze**

1. Jakie procesy zachodzą w elektrolicie zawierającym pirol w czasie przepuszczania prądu elektrycznego.
2. Czy polipirol może być wykorzystany w produkcji ogniwa galwanicznego odpowiedź uzasadnij.

## **Cele ćwiczenia**

Zsyntezować gęstą warstwę polipirolu na powierzchni elektrody platynowej metodą elektropolimeryzacji.

Wykorzystać elektrodę pokrytą polipirolelem do skonstruowania ogniwa galwanicznego.

Rozładować zmontowane ogniwo polipirolowe rejestrując charakterystykę rozładowania.

## **Materiały i odczynniki**

Metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ), czysty; nadchloran litu ( $\text{LiClO}_4$ ), cz.d.a.; pirol ( $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$ ), cz.d.a.; azotan potasowy ( $\text{KNO}_3$ ), cz.d.a.; cylinder miarowy na 100 ml; 3 zlewki na 150 ml; mieszadło magnetyczne; kostka magnetyczna do mieszadła; 2 platynowe elektrody ( $8 \text{ cm}^2$ ), elektroda cynkowa ( $10 \text{ cm}^2$ ); pipeta miarowa na 2 ml; pipeta automatyczna na 1ml; Zasilacz stabilizowany prądu stałego o regulowanym napięciu wyjściowym w zakresie 0-10 V; 2 multimetry lub woltomierz i amperometr. Opornica dekadowa; 4 kable z wtyczkami bananowymi.

## **Zasady bezpieczeństwa i higieny pracy**

Na pracowni noś fartuch i okulary ochronne.

Zabezpiecz luźne części garderoby i jeśli nosisz długie włosy na pracowni noś je spięte.

Nie wkładaj pipety do ust.

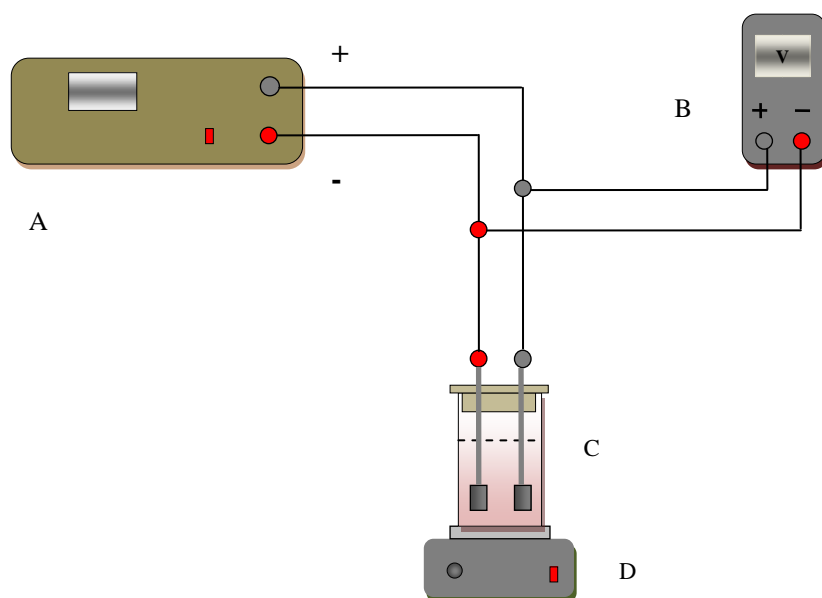
Zachowaj szczególną ostrożność podczas pracy z prądem elektrycznym. Nie manipuluj przy przyrządach pod napięciem mokrymi dłońmi. Przed podłączeniem do źródła zasilania poproś opiekuna ćwiczenia o sprawdzenie poprawności połączeń elektrycznych w montowanych przez siebie układach zewnętrznych.

Pamiętaj, żeby nie wkładać pipet do ust.

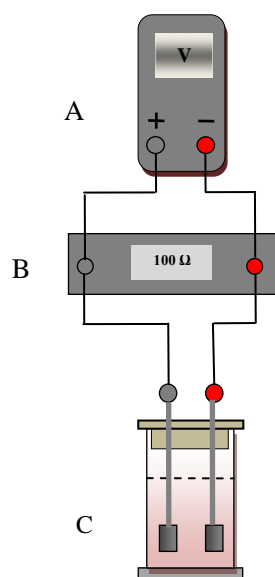
Pamiętaj, że metanol jest toksyczny.

## Przepis wykonania ćwiczenia

1. Odważ 1,5 g nadchloranu litu, zapisz dokładną jego masę, a następnie przesyp do zlewki. Pamiętaj o odłożeniu butelki z  $\text{LiClO}_4$  do lodówki natychmiast po odważeniu odważki.
2. Za pomocą cylindra miarowego odmierź 100 ml metanolu i delikatnie przelej do zlewki zawierającej  $\text{LiClO}_4$ .
3. Delikatnie umieść w zlewce kostkę magnetyczną mieszadła i rozpocznij mieszanie.
4. Po rozpuszczeniu całej odważki  $\text{LiClO}_4$  w metanolu wyjmij z lodówki butelkę z pirolem i odmierź 1 ml, za pomocą pipety automatycznej, a następnie dodaj do roztworu w zlewce. Butelkę z pirolem odstaw z powrotem do lodówki. Nie przerywaj mieszania.
5. W uchwycie delikatnie zamontuj elektrody platynowe, zanurz je w roztworze, tak żeby cała powierzchnia płytek znajdowała się poniżej poziomu cieczy. Ustaw elektrody równoległe powierzchniami do siebie i skontruj je dobrze śrubami żeby były stabilne.
6. Następnie wepnij końcówki bananowe przewodów do gniazd elektrod.
7. Połącz obwód elektryczny zgodnie ze Schematem II.
8. Poproś opiekuna ćwiczenia o sprawdzanie poprawności połączeń elektrycznych.
9. Po sprawdzeniu poprawności połączeń elektrycznych włącz zasilacz stałoprądowy (A) i ustaw napięcie wyjściowe na 6V. Zapisuj co minutę dokładną wartość przykładanego napięcia wskazywaną przez woltomierz (B).
10. Rozpocznij pomiar czasu i notuj obserwacje dotyczące przebiegu procesu elektropolimeryzacji.
11. Po upływie 2 minut przerwij pomiar czasu, wyłącz zasilanie i obróć anodę o  $180^\circ$ , tak by pokrywała się polimerem z drugiej strony.
12. Po przekręceniu elektrody włącz zasilanie na takich samych ustawieniach jak poprzednio i wznów pomiar czasu oraz notowanie obserwacji.
13. Po upływie kolejnych 45 minut przerwij polimeryzację wyłączając zasilanie.



Schemat II. Układ laboratoryjny do elektropolimeryzacji polipirolu. A – zasilacz stałoprądowy, B - woltomierz, C – elektrolizer z elektrodami platynowymi, D – mieszadło magnetyczne.



Schemat III. Zestaw laboratoryjny do badania charakterystyki rozładowania ogniwa polipirolowego. A – woltomierz, B – opornica dekadowa, C – ogniwo polipirolowe Zn|KNO<sub>3, aq</sub>|PPy|Pt.

14. Wyłącz mieszadło magnetyczne. Rozmontuj obwód elektryczny. Wyjmij elektrody platynowe z roztworu i przemyj delikatnie metanolem a następnie wodą destylowaną.
15. Wymontuj z uchwyty katodę (elektrodę nie pokrytą polimerem) i umieść na jej miejsce elektrodę cynkową.
16. Odważ na wadze technicznej 3 g azotanu potasu, zapisz dokładną masę i przenieś sól do czystej zlewki.
17. Za pomocą cylindra miarowego odmierz 100 ml wody destylowanej i przelej do zlewki zawierającej KNO<sub>3</sub>.
18. Delikatnie umieść w zlewce czystą kostkę magnetyczną i mieszaj intensywnie roztwór aż do rozpuszczenia KNO<sub>3</sub>. Następnie wyłącz mieszadło.
19. Zanurz elektrody polipirolową i cynkową w zlewce z elektrolitem i wykonaj pomiar potencjału jałowego tego ogniwa.
20. Połącz obwód pomiarowy zgodnie ze Schematem III.
21. Poproś prowadzącego ćwiczenie o sprawdzenie poprawności połączeń elektrycznych.
22. Zaraz po zamknięciu obwodu pomiarowego rozpocznij pomiar napięcia mierzonego przez woltomierz (A).
23. Przez pierwszych 20 minut odczytuj napięcie co minutę, przez kolejne 25 minut co dwie minuty.

### Porządkowanie stanowiska pracy po wykonaniu ćwiczenia

Wykorzystane w ćwiczeniu roztwory wylej do odpowiednich pojemników na odpady.



Wyłącz zasilacz oraz inne urządzenia elektryczne, element obwodów zewnętrznych (kable, elektrody) ulóż w szufladzie. Elektrode polipirolową połóż na bibule na stole laboratoryjnym. Umyj szkło laboratoryjne i uporządkuj stanowisko laboratoryjne. Przed opuszczeniem pracowni dokładnie umyj ręce.

## Wyniki i obserwacje

1. Temperatura prowadzenia elektropolimeryzacji : \_\_\_\_\_

2. Dokładne masy reagentów:

substancja	masa (g)
LiClO <sub>4</sub> .	
KNO <sub>3</sub> .	

3. Obserwacje w czasie przebiegu procesu polimeryzacji

czas	uwagi

4. Potencjał jałowy ogniwa Zn|KNO<sub>3,aq</sub>|PPy|Pt : \_\_\_\_\_

5. Wyniki odczytów napięcia w czasie rozładowania ogniwa Zn|KNO<sub>3,aq</sub>|PPy|Pt przy stałym obciążeniu (R = \_\_\_\_\_ Ω)

czas [min]	napięcie(V)
1.0	
2.0	
3.0	
...	
45.0	

## Zagadnienia do dyskusji

1. Jakie reakcje zachodzą na powierzchni anody i katody w układzie badanym w ramach ćwiczenia. Oddzielnie omów procesy polimeryzacji i rozładowania.
2. Wyjaśnij dlaczego otrzymany polimer zdolny jest do przewodzenia prądu elektrycznego.
3. Opisz mechanizm powstawania prądu elektrycznego w ogniwach zawierających elektrodę polipirolową.

## **Raport z wykonania ćwiczenia**

Raport powinien zawierać:

1. Wstęp teoretyczny (max 1str, A-4) na temat chemicznych źródeł prądu, polimerów przewodzących lub elektropolimeryzacji.
2. Cel i zakres ćwiczenia (na około 100 słów)
3. Szczegółowy opis wykonanej procedury laboratoryjnej.
4. Tabelki z danymi liczbowymi i obserwacjami.
5. Wykres charakterystyki rozładowania ogniwa polipirolowego.
6. Wnioski odnoszące się do zagadnień poznawczych wskazanych w opisie ćwiczenia.

### ***Literatura***

1. A. J. Heeger, N. S. Sariciftci, E. B. Namdas, *Semiconducting and Metallic Polymers*, Oxford University Press, Oxford, 2010.
2. T. A. Skotheim, J. Reynolds, in *Handbook of Conducting Polymers*, Third Edition ed., CRC Press, Boca Raton, FL, 2007.

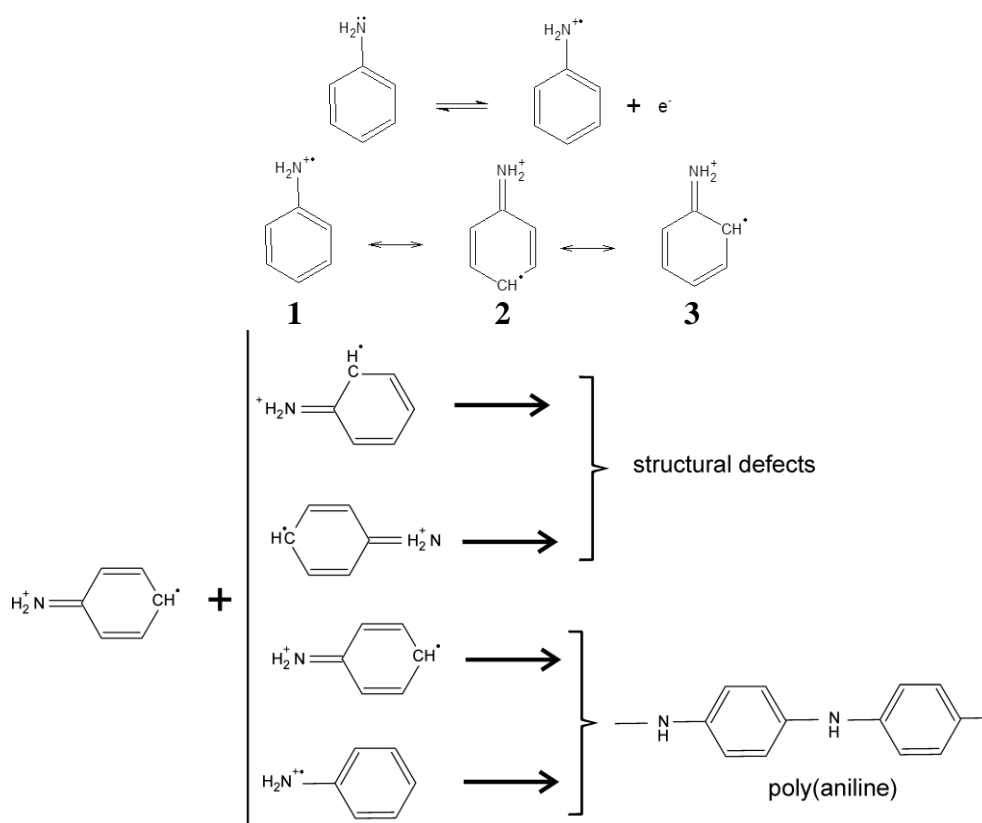
## Rozdział 6. Elektrochemiczne pokrywanie powierzchni metalu poli(aniliną)

### Wstęp

Poli(anilina) jest polimerem, którego zdolność do przewodzenia prądu elektrycznego odkryta została na początku lat 80-tych XX w. Obecnie jest ona dobrym przykładem polimeru, którego właściwości można łatwo modyfikować w celu polepszenia cech materiału do określonych zastosowań. Jednym ze sposobów osiągnięcia takiego efektu modyfikacji jest zmiana stopnia domieszkowania polimeru. Jak dotąd poli(anilina) była testowana pod kontem zastosowania w licznych dziedzinach gospodarki. Na szczególną uwagę zasługują zastosowania, które okazały się sukcesem: elektrody do super-lekkich baterii, osłony elektromagnetyczne, pigmenty do farb przewodzących ciepło, powłoki antyradarowe oraz powłoki antykorozyjne.

Poli(anilina) jest znana od końca XIX w., po raz pierwszy w literaturze opisał ją Henry Letheby, który opublikował w 1877 r. na łamach Journal of Chemical Society (H. Letheby J. Chem Soc., 1877 vol. II: p.161) artykuł zawierający wyniki badań nad produktem elektrolizy aniliny zakwaszonej kwasem siarkowym(VI).

Podczas elektrolizy kwaśnych roztworów aniliny na powierzchni anody zachodzi szereg złożonych reakcji. W pierwszym kroku cząsteczki aniliny ulegają utlenieniu i powstaje kationorodnik aniliny (patrz pierwsza reakcja na Schemacie I)



Schemat I. Mechanizm elektropolimeryzacji poli(aniliny).

Powstały w pierwszym akcie reakcji kationorodnik zdolny jest do reakcji z innym kationorodnikiem w wyniku czego powstaje dimer lub łańcuch sprzężonych cząsteczek aniliny o coraz większej długości. Należy pamiętać, że kationorodnik anilinowy posiada trzy struktury rezonansowe. Najbardziej prawdopodobną z nich jej struktura 2 posiadająca

najniższą wartość energii stanu podstawowego. W zależności od tego z jaką strukturą rezonansową rodnika wejdzie w reakcję struktura 2 możliwe są różne produkty. Gdy reakcja nastąpi między strukturą 2 i 3 lub 2 i inną strukturą 2 ale poprzez rekombinację centrów rodnikowych to w rezultacie otrzymuje się łańcuch, który z punktu widzenia właściwości elektrycznych ma strukturę niepożądaną, czyli otrzymujemy defekt strukturalny. Jeżeli natomiast nastąpi sprzężenie dwóch struktur 2 z udziałem centrum rodnikowego jednej struktury i grupy aminowej drugiej struktury, lub sprzężenie struktur 2 i 1, to otrzymujemy łańcuch o budowie chemicznej pożądanej z punktu widzenia właściwości elektrycznych. Reakcja propagacji polega na sekwencji aktów utleniania monomeru lub oligomerów i ich łączeniu się z innymi kationorodnikami co skutkuje zwiększaniem długości łańcuchów poli(anilinowych). Po osiągnięciu określonej masy cząsteczkowej polimer zaczyna się wytrącać na powierzchni elektrody bądź w jej sąsiedztwie. W drugim przypadku opada on na dno naczynia w postaci proszku.

## Zagadnienia poznawcze

1. Co dzieje się w pobliżu elektrod gdy przepuszczany jest prąd elektryczny przez roztwór elektrolitu zawierający anilinę.
2. Jakiego rodzaju defekty strukturalne mogą powstawać w czasie elektropolimeryzacji aniliny i jak one wpływają na właściwości produktu.

## Cele ćwiczenia

Otrzymać poli(anilinę) w postaci jednorodnej powłoki na powierzchni elektrody metalicznej. Zarejestrować zmiany napięcia i natężenia prądu w czasie elektrosyntezy poli(aniliny). Za pomocą mikroskopu optycznego zbadać i opisać morfologię otrzymanej warstwy polimeru.

## Materiały i odczynniki

Metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ), czysty; nadchloran litu ( $\text{LiClO}_4$ ), cz.d.a; anilina ( $\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$ , M: 93.127u, d:  $1.0217 \text{ g cm}^{-3}$ ) cz.d.a, 3 zlewki na 150 ml; mieszadło magnetyczne; kostka magnetyczna do mieszadła; elektroda platynowa ( $1 \text{ cm}^2$ ), referencyjna elektroda chlorosrebrowa; drucik stalowy; pipeta miarowa na 2 ml; pipeta automatyczna na 1ml; kolba miarowa na 10 ml; potencjostat, generator sygnału fali trójkątnej; zestaw kabli ekranowanych; komputer z przetwornikiem A/C do zbierania danych; Mikroskop metalograficzny z oprzyrządowaniem.

## Zasady bezpieczeństwa i higieny pracy

Na pracowni noś fartuch i okulary ochronne.

Zabezpiecz luźne części garderoby i jeśli nosisz długie włosy na pracowni noś je spięte.

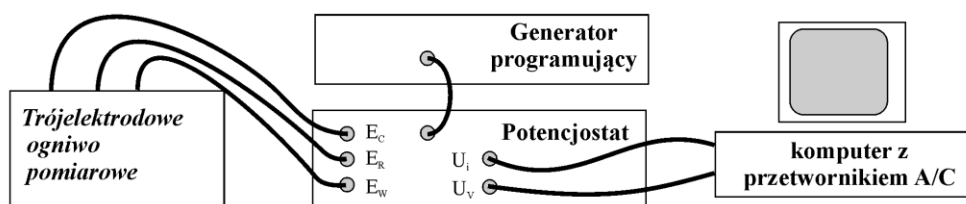
Nie wkładaj pipety do ust.

Zachowaj szczególną ostrożność podczas pracy z prądem elektrycznym. Nie manipuluj przy przyrządach pod napięciem mokrymi dłońmi. Przed podłączeniem do źródła zasilania poproś

opiekuna ćwiczenia o sprawdzenie poprawności połączeń elektrycznych w montowanych przez siebie układach zewnętrznych.  
Pamiętaj, że metanol jest toksyczny.

## Przepis wykonania ćwiczenia

1. Oblicz ilość nadchloranu litu ( $\text{LiClO}_4$ ) niezbędną do sporządzenia 10 ml 0.1M roztworu tej soli w metanolu.
2. Sporządź odważkę  $\text{LiClO}_4$ , zanotuj dokładną masę i przenieś ją ilościowo do kolby miarowej na 10 ml. Butelkę z  $\text{LiClO}_4$  odłóż z powrotem do lodówki.
3. Do kolby wlej ok 5 ml metanolu i mieszaj do zupełnego rozpuszczenia  $\text{LiClO}_4$ .
4. Po rozpuszczeniu nadchloranu do kolby dodaj wskazaną przez prowadzącego objętość aniliny (0.5, 1.0 lub 1.5 ml), a następnie dopełnij kolbę do kreski czystym metanolem.
5. Oblicz dokładne stężenia elektrolitu podstawowego i monomeru.
6. Odpowietrz roztwór w płuczce ultradźwiękowej i przelej delikatnie do naczynia badawczego i wprowadź tam kostkę magnetyczną.
7. Przygotuj elektrodę stalową, otrzymaną od prowadzącego, według następującej procedury: przemyj metanolem, wytrzyj do sucha bibułą filtracyjną, przemyj acetonem, wysusz w strumieniu suchego powietrza.
8. Zamontuj elektrodę stalową w uchwycie wraz z elektrodą referencyjną i przeciwelektrodą oraz podłącz je kabelkami do odpowiednich gniazd potencjostatu.
9. Zanurz elektrody w roztworze znajdującym się w naczyniu badawczym i uruchom mieszadło magnetyczne.
10. Poproś opiekuna ćwiczenia o sprawdzenie poprawności połączeń elektrycznych przed kontynuowaniem, dalszej pracy.

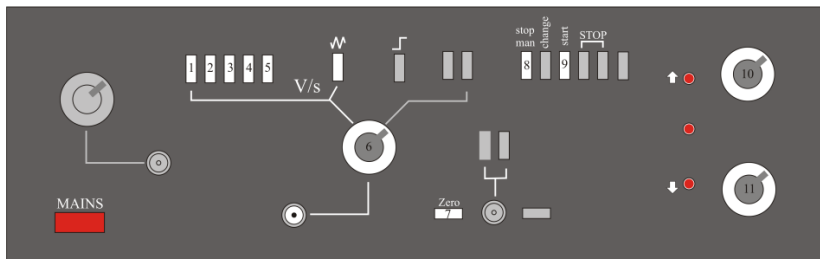


- $E_w$  - elektroda robocza  
 $E_R$  - elektroda odniesienia (referencyjna)  
 $E_C$  - elektroda pomocnicza (przeciwelektroda)  
 $U_v$  - sygnał wyjściowy mierzonej różnicy potencjału pomiędzy  $E_w$  i  $E_R$ .  
 $U_i$  - sygnał wyjściowy mierzonego prądu płynącego przez układ.

Schemat II. Układ doświadczenia do elektropolimeryzacji polianiliny.

11. Po sprawdzeniu i zaaprobowaniu połączeń elektrycznych przez prowadzącego rozpocząć proces elektropolimeryzacji zgodnie z następującą procedurą.
  - a) Ustaw pokrętki zakresów potencjału na programatorze Generators Programującego na 6.23 i 4.90 – odpowiednio pokrętki 10 i 11 na Schemacie III.
  - b) Ustaw szybkość polaryzacji elektrody badanej na 0.1 V/s. za pomocą pokrętki 6 i przycisków 1-5.

- c) Upewnij się, że generator jest włączony ale nieaktywny: wciśnięte przyciski 'MAINS', 'ZERO' oraz 'stop man'.
- d) W komputerze otwórz plik 'cv-Robol.xls' za pomocą programu MSExcel i zapisz pod nową nazwą.
- e) Uruchom program 'AGIMAG' i wprowadź następujące ustawienia: w menu 'opcje' wybierz 'pomiar' i kliknij 'DDE', następnie kliknij 'OK' i jeszcze raz 'OK'; wpisz 'próbkiowanie' 30 Hz oraz 'czas pomiaru' 600 s.
- f) Rozpocznij syntezę i pomiary: na panelu frontowym Potencjostatu wciśnij przyciski 'WORK' i 'ON', Na panelu frontowym generatora programującego wciśnij kolejno przyciski: 7, 8 i 9 i szybko kliknij przycisk 'START' w programie AGIMAG.
- g) Rozpoczynając elektropolimeryzację zacznij mierzyć czas. Proces prowadź przez 90 minut.
- h) Zbieranie danych za pomocą komputerowego programu AGIMAG zakończy się automatycznie po upływie 10 minut. Gdy to nastąpi przekopiuj arkusz 'rob' w skoroszytcie Excela pod inną nazwą
- i) Po upływie 40 minut kliknij ponownie przycisk 'START' w programie AGIMAG i postępuj zgodnie z instrukcją (h).
- j) Po upływie 80 minut wykonaj ponownie instrukcję (i).
- k) Po upływie 90 minut zatrzymaj proces elektropolimeryzacji. wykonaj kolejno następujące czynności: na panelu sterowania generatora programującego wciśnij kolejno przyciski 8 i 7; na panelu potencjostatu wciśnij przyciski 'OFF' i 'CONTROLL'.



Schemat III. Panel przedni Generatora Programującego.

12 Po zakończeniu polimeryzacji rozmontuj układ wyciągnij elektrodę z uchwytu przmyj delikatnie metanolem, a następnie wodą destylowaną i wysusz w strumieniu suchego powietrza.

13. Obejrzyj pokrycie polimerowe pod mikroskopem i zanotuj obserwacje dotyczące morfologii pokrycia.

### Porządkowanie stanowiska pracy po wykonaniu ćwiczenia

Wykorzystane w ćwiczeniu roztwory wylej do odpowiednich pojemników na odpady. Wyłącz zasilacz oraz inne urządzenia elektryczne, element obwodów zewnętrznych (kable, elektrody) ułóż w szufladzie. Elektrodę polipirołową połóż na bibule na stole laboratoryjnym. Umyj szkło laboratoryjne i uporządkuj stanowisko laboratoryjne. Przed opuszczeniem pracowni dokładnie umyj ręce.

## Wyniki i obserwacje

1. Zanotuj temperaturę prowadzenia procesu: \_\_\_\_\_

2. Zanotuj dokładne masy i stężenia użytych odczynników:

substancja	masa (g)	stężenie (mol cm <sup>-3</sup> )
LiClO <sub>4</sub> .		
anilina		

3. Zanotuj obserwacje dotyczące zmian zachodzących w naczyniu pomiarowym

czas	uwagi

4. Zapisz nazwę i ścieżkę pliku excel pod którą zapisano wyniki pomiarów:

\_\_\_\_\_

5. Zapisz obserwacje dokonane podczas analizy pod mikroskopem:

\_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_

## Zagadnienia do dyskusji

1. Omów procesy elektrodowe zachodzące na powierzchni elektrody roboczej w czasie polaryzacji anodowej oraz zwrotnej depolaryzacji elektrody.
2. Przedyskutuj na podstawie różnic w kształcie woltammogramu jakie procesy zachodzą na anodzie w początkowej, jakie w środkowej a jakie w końcowej fazie procesu.

## Raport z wykonania ćwiczenia

Raport powinien zawierać:

1. Wstęp teoretyczny (max 1 str, A-4) na temat polimerów przewodzących lub elektropolimeryzacji.
2. Cel i zakres ćwiczenia (na około 100 słów)
3. Szczegółowy opis wykonanej procedury laboratoryjnej.
4. Tabelki z danymi liczbowymi i obserwacjami.
5. Wykresy woltamperometryczne po trzy charakterystyczne dla każdego etapu procesu t.j.: dla początkowego, środkowego i końcowego.

6. Wnioski odnoszące się do zagadnień poznawczych wskazanych w opisie ćwiczenia.

### ***Literatura***

1. G. Inzelt, *Conducting polymers: a new era in electrochemistry*, Springer, London 2008.
2. T. A. Skotheim, J. Reynolds, in *Handbook of Conducting Polymers, Third Edition ed.*, CRC Press, Boca Raton, FL, 2007.



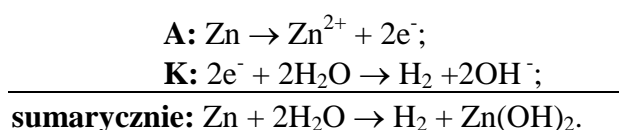
## Rozdział 7. Charakterystyka rozładowania ogniwa galwanicznego

### Wstęp

Elektrochemiczne źródła prądu są bardzo istotnym elementem współczesnej technologii i gospodarki. Pośród najważniejszych cech fizykochemicznych źródeł prądu do najważniejszych należą napięcie jałowe ogniwa, pojemność właściwa, gęstość energii, podatność na samorozładowanie oraz stabilność napięcia pod obciążeniem.

Samorozładowanie jest jednym z najbardziej niepożądanych procesów którym ulegają chemiczne źródła prądu. Substancje elektroaktywne obecne w ogniwie z czasem ulegają niefaradajowskim reakcjom ubocznym prowadzącym do powstania nieaktywnych produktów. W konsekwencji się skraca żywotność baterii oraz gęstość zakumulowanej w niej energii. Im bardziej bateria podatna jest na samorozładowanie tym mniejsze jej praktyczna wartość.

Prostym przykładem samorozładowania jest proces samorzutnie zachodzący w nieobciążonym ogniwie Leclanche. Potencjał spoczynkowy tego ogniwa wynosi około  $-0,8\text{ V}$  wzgl. NHE, to znaczy znacznie poniżej termodynamicznego potencjału wydzielania wodoru z roztworów obojętnych ( $-0,4\text{V}$ ). Nawet uwzględniając nadnapięcie wydzielania wodoru na powierzchni cynku, które jest relatywnie małe, w warunkach przechowywania nieobciążonego ogniwa Leclanche zachodzą w nim reakcje rozładowania wg. poniższego schematu:



Napięcie jałowe ogniwa jest bardzo istotnym parametrem opisującym zdolność ogniwa galwanicznego jako źródła pola elektrycznego. wielkość ta może łatwo być teoretycznie oszacowana na podstawie danych termodynamicznych reakcji prądotwórczych. Zgodnie z Konwencją sztokholmską różnica potencjałów półogniwa katodowego i anodowego daje wartość siły elektromotorycznej danego ogniwa galwanicznego. Eksperymentalna wartość tego potencjału jest mniejsza niż ta obliczona teoretycznie z uwagi na efekty nieuwzględnione w teoretycznym (termodynamicznym) opisie procesów elektrodowych, np. ograniczeniami uniemożliwiającymi osiągnięcie rzeczywistego stanu równowagi.

Kolejnym ważnym parametrem fizykochemicznym ogniwa galwanicznych jest pojemność właściwa opisująca ilość ładunku elektrycznego jaka może zostać zgromadzona przez jednostkę masy baterii. Jest wartością czysto teoretyczną, gdyż oblicza się ją wyłącznie na podstawie reakcji prądotwórczej za pomocą wzoru:

$$C_s = \frac{nF}{M} (\text{Ah kg}^{-1})$$

gdzie  $C_s$  jest pojemnością właściwą baterii,  $n$  liczbą elektronów biorących udział w reakcji prądotwórczej,  $F$  stała Faradaya ( $F = 26.8\text{ Ah}$ ), a  $M$  jest sumą mas molowych wszystkich substratów reakcji elektrodowych wyrażoną w kg.

Pamiętać tu jednak należy, że w rzeczywistym ogniwie tylko pewna część jego pojemności jest dostępna praktycznie ponieważ każde ogniwo rzeczywiste (zwłaszcza dotyczy to komercyjnych) oprócz składników elektroaktywnych posiada całą gamę elementów konstrukcyjnych i pomocniczych w tym np.: kolektory prądu, separatory elektrod,

depolaryzatory, rozpuszczalniki stabilizatory i elementy obudowy. W związku z tym faktyczna pojemność ogniwi mieści się w granicach 10-25% teoretycznej wartości.

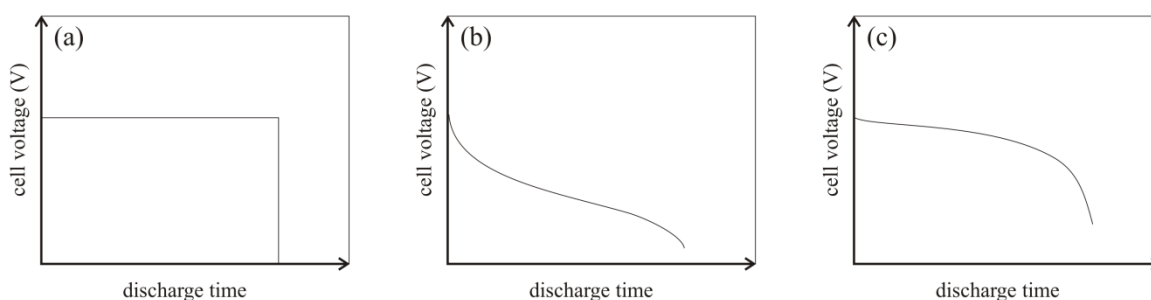
Pojemność właściwa ogniwa jest wielkością pierwotną, na podstawie której oblicza się inne teoretyczne charakterystyki ogniwa jak np. gęstość energii, która definiowana jest jako iloczyn  $C_s$  i napięcia spoczynkowego ogniwa. Gęstość energii wyrażana jest w jednostkach Wh/kg.

Ważnym parametrem praktycznym ogniwi jest ich charakterystyka rozładowania. Zmiany wartości napięcia w czasie dla danego ogniwa w obwodzie zamkniętym, przy stałym prądzie dostarczają użytecznych informacji o jego stabilności jako źródła zasilania.

Idealne źródło napięcia charakteryzuje się stałym napięciem w całym czasie pracy (do póki jest w ogniwie dość substancji elektroaktywnych do podtrzymania reakcji prądotwórczych). Po wyczerpaniu reagentów napięcie gwałtownie spada do zera (patrz Schemat I (a)). W rzeczywistych ogniwach pod obciążeniem napięcie spada w ciągu całego czasu pracy. Za obniżanie się napięcia pracującego ogniwa odpowiedzialne są dwa zjawiska, które determinują charakter zmian napięcia w czasie pracy ogniwa.

1) Pierwszy z przypadków dotyczy ogniwi, w których postępującemu zużywaniu się materiału elektrodowego towarzyszy spadek efektywnej powierzchni elektrody. W rezultacie zmniejszania się powierzchni elektrody wzrasta gęstość prądu, co z kolei pociąga za sobą zwiększenie efektu polaryzacji stężeniowej jak też pogorszenie kinetycznych parametrów reakcji prądotwórczej. Bardzo silnie na obniżanie napięcia wyjściowego ogniwa wpływa wzrost ilości energii elektrycznej zużywanej na pokonanie bariery energii aktywacji procesów elektrodowych (nadm napięcie elektroaktywacyjne). Przykładowy przebieg krzywej rozładowania ogniwa tego typu przedstawia Schemat I (b).

2) Drugi przypadek dotyczy ogniwi w których początkowo reakcje elektrodowe zachodzą na zewnętrznej gładkiej powierzchni elektrod, do których transport masy jest największy. W miarę rozładowywania ogniwa w zużywającym się materiale elektrody tworzą się pory i szczeliny, a zasadnicze reakcje prądotwórcze przenoszą się z powierzchni elektrody w głąb jej rozwiniętej struktury. Ponieważ efektywność transportu masy spada wraz ze wzrostem udziału reakcji w obszarze porów w układzie wytwarza się tzw. nadnapięcie dyfuzyjne, które powoduje stopniowe obniżanie się napięcia pracującego ogniwa, jak to przedstawiono na Schemacie I (c).



Schemat I Charakterystyka rozładowania ogniwa. (a) rozładowanie ogniwa idealnego; (b) rozładowanie ogniwa rzeczywistego z efektem rosnącego nadnapięcia elektroaktywacyjnego; (d) rozładowanie ogniwa rzeczywistego z efektem nadnapięcia dyfuzyjnego.

Reasumując głównym czynnikiem wpływającym na charakter zmian napięcia pracującego ogniwa jest mechanizm reakcji elektrodowych i towarzyszące mu różne rodzaje nadnapięć.

## Zagadnienia do analizy

1. Jakie zjawiska towarzyszą procesom rozładowywania i ładowania ogniów galwanicznych.
2. W jaki sposób konstrukcja baterii wpływa na jej charakterystykę rozładowania.

## Cele ćwiczenia

Zarejestrować zmiany napięcia ogniwa galwanicznego w czasie procesu rozładowania w warunkach stałoprądowych.

Na podstawie zarejestrowanych krzywych rozładowania przedyskutować zjawiska odpowiedzialne za spadki napięcia w różnych bateriach.

Zbadać zależność prądowo-napięciową rozładowywanych ogniów i przedyskutować wyniki analizy.

## Materiały

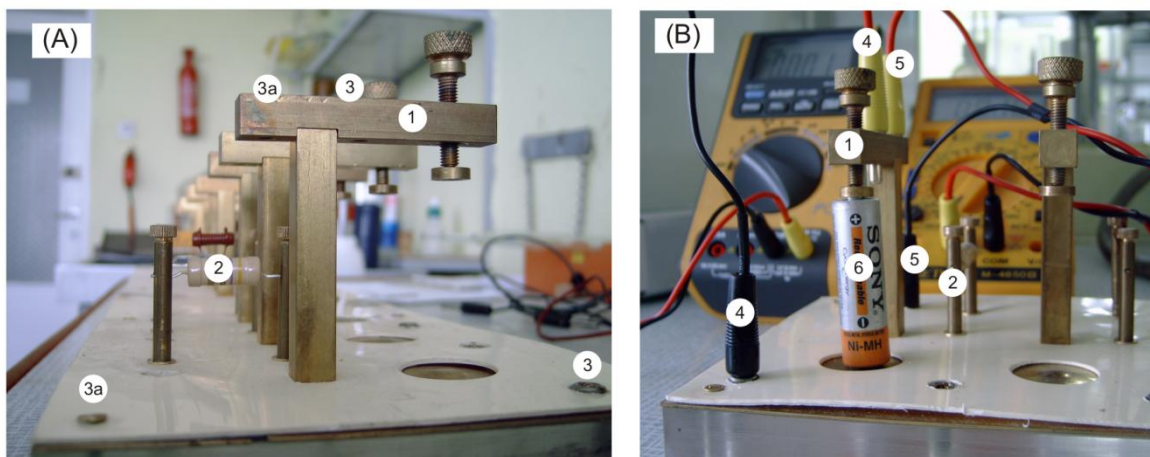
Zestaw kabelków z wtyczkami bananowymi; zestaw oporników; baterijka Leclanche AA; bateria alkaliczna Zn/MnO<sub>2</sub>; akumulatorki AA NiMH; Uchwyty mocujące do baterii; 6 multimetrów lub 3 woltomierze i 3 amperometry.

## Zasady bezpieczeństwa i higieny pracy

Noś zapięty fartuch laboratoryjny.

Zachowaj szczególną ostrożność podczas pracy z urządzeniami elektrycznymi

Zabezpiecz luźne części garderoby i jeśli nosisz długie włosy na pracowni noś je spięte.



Schemat II Zestaw do badania charakterystyki rozładowania baterii i sposób jego podłączenia.

1) uchwyt baterii; 2) opornik; 3 i 3a) gniazda do przyłączenia odpowiednio woltomierza i amperometru; 4) wtyczki bananowe kabli woltametri; 5) wtyczki bananowe kabli amperometri; 6) rozładowywana bateria.

## Przepis wykonania ćwiczenia

1. Umocuj baterijki w uchwytach zgodnie ze Schematem II.
2. Połącz woltomierze i amperomierze zgodnie ze Schematem II. Czarne kable podłącz do obu gniazd, żółte wepnij tylko we właściwe gniazda miernika, układ pozostaw rozwarty do momentu rozpoczęcia właściwego pomiaru.
3. Po sprawdzeniu prawidłowości połączeń elektrycznych przez prowadzącego, wepnij żółte kabelki do gniazd i rozpocznij pomiar czasu i napięcia (po kolei dla każdej z baterii)
4. Przez 90 minut zapisuj odczyty z woltomierza i amperomierza, z częstotliwością raz na minutę
5. Podobnie postępuj w przypadku wszystkich baterii danych do zbadania. Pomiary prowadź równocześnie.
6. Po upływie 90 minut zakończ pomiary i zdemontuj zestaw pomiarowy.

## Porządkowanie stanowiska pracy po wykonaniu ćwiczenia

Rozłącz wszystkie kabelki i złóż je uporządkowane w szufladzie.

Wyłącz wszystkie mierniki i ułóż je w szufladzie.

Zapisz wyniki pomiarów na kontrolce.

Odlóż baterijki do wskazanych pojemników. NIE wyrzucaj ich do kosza na śmieci.

Przed opuszczeniem laboratorium dokładnie umyj ręce.

## Wyniki i obserwacje

1. Zanotuj temperaturę w pracowni w czasie wykonywania pomiarów: \_\_\_\_\_

2. Zanotuj podstawowe dane dotyczące badanych ogniw elektrochemicznych:

bateria	zastosowany opornik	napięcie jałowe ogniwa
1)		
2)		
3)		

3. Zanotuj zmiany napięcia i natężenia prądu płynącego w badanych obwodach elektrycznych

czas	napięcie ogniwa 1 [V]	natężenie ogniwa 1 [mA]	napięcie ogniwa 2 [V]	natężenie ogniwa 2 [mA]	napięcie ogniwa 3 [V]	natężenie ogniwa 3 [mA]

4. Narysuj wykres zależności napięcia od czasu dla każdego z badanych ogniw.
5. Narysuj wykres zależności prądu od czasu dla badanych ogniw.
6. Narysuj wykres zależności stężenia w funkcji napięcia dla badanych ogniw.

### **Zagadnienia do dyskusji**

1. Na podstawie wykresu zmian napięcia w czasie wyciągnij wnioski na temat charakterystyki rozładowania badanych ogniw.
2. Na podstawie wykresu zależności prądu od czasu przedyskutuj stabilność badanych baterii.
3. Przedyskutuj wykres zależności prądowo napięciowej badanych baterii wyciągnij wnioski na temat mocy ogniwa.

### **Raport z wykonania ćwiczenia**

Raport powinien zawierać:

1. Wstęp teoretyczny (max 1 str, A-4) na temat chemicznych źródeł prądu elektrycznego ich charakterystyki i wykorzystania materiałów polimerowych w technice produkcji prądu elektrycznego.
2. Cel i zakres ćwiczenia (na około 100 słów)
3. Szczegółowy opis wykonanej procedury laboratoryjnej.
4. Tabelki z danymi liczbowymi i wykresy wymienione w części Wyniki i obserwacje.
5. Dyskusja wyników doświadczalnych.
6. Wnioski odnoszące się do zagadnień poznawczych i do dyskusji wskazanych w opisie ćwiczenia.

### **Literatura**

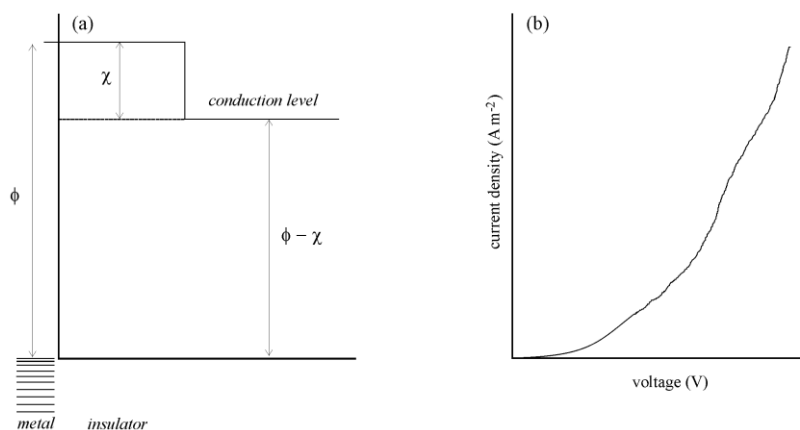
1. C. A. Vincent, B. Scrosati, *Modern Batteries: An Introduction to Electrochemical Power Sources*, Arnold, **1997**.
2. D. Linden, *Handbook of batteries and fuel cells*, McGraw-Hill, **1984**.

## Rozdział 8. Badanie właściwości bariery Schottky'ego – wyznaczenie współczynników równania Richardson'a

### Wstęp

Polimery typowo w elektronice stosowane są w charakterze materiałów izolacyjnych. Wiąże się to z ich strukturą chemiczną opartą na wiązaniach kowalencyjnych C-C, która uniemożliwia łatwą generację i migrację nośników ładunku elektrycznego. Od czasu odkrycia w końcu lat 70-tych XX w. polimerów przewodzących, pojawiła się perspektywa połączenia korzystnych właściwości materiałów polimerowych do których należą niska gęstość, wytrzymałość mechaniczna, sprężystość i odporność na korozję z przewodzeniem prądu elektrycznego. Po wieloletnich badaniach w tej dziedzinie odkryto i zsyntezowano szeroką gamę polimerów, które zaklasyfikowane zostały do grona półprzewodników organicznych. Jedną z istotnych cech tych związków jest występowanie bariery Schottky'ego na granicy styku z niektórymi kontaktami metalicznymi.

Teoria transportu ładunku w półprzewodnikach organicznych bazuje na ogólnej teorii Schottky'ego, która zakłada istnienie zerowej bariery dla procesu wstrzykiwania nośników ładunku z metalu do polimeru. Bariera taka nazywana jest kontaktem omowym z uwagi na brak właściwości prostowniczych. W praktyce jednak większość układów typu metal|półprzewodnik organiczny posiada niezerową barierę Schottky'ego  $\phi_B$ . Jako, że nie istnieje szczególna teoria opisująca objętościowy transport ładunku w półprzewodnikach organicznych dane doświadczalne interpretowane są z zastosowaniem tradycyjnej teorii Schottky'ego.

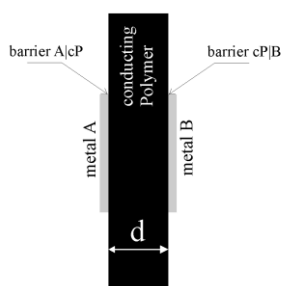


Schemat I. (a) Model pasmowy bariery metal-polimer w stanie równowagi termicznej,  $\phi$  jest pracą wyjścia elektronu z metalu,  $\chi$  oznacza powinowactwo elektronowe polimeru; (b) charakterystyczny dla tego typu układów przebieg charakterystyki prądowo napięciowej

W izolatorach nie występują nośniki ładunku w postaci elektronów swobodnych ani dziur a ich omowe przewodnictwo elektryczne jest zanedbywalnie małe. W wyniku badań zjawiska przepuszczania prądu elektrycznego przez izolatory Mott odkrył, w latach 40-tych XX w., że w pewnych warunkach prąd może jednak płynąć przez warstwę izolatora. Ładunki elektryczne wstrzykiwane przez metaliczny kontakt do wnętrza izolatora generują silne lokalne pola elektryczne i szybko zanikają w miarę oddalania się od elektrody. Przepływ prądu w takim ośrodku jest silnie zależny od pola elektrycznego wytwarzanego przez

wstrzykiwane ładunki i nosi nazwę prądu kontrolowanego ładunkiem przestrzennym (SCLC). Właściwości elektryczne niemal każdego współczesnego elementu elektronicznego można opisać korzystając z rozwiniętej teorii SCLC. Odpowiedni diagram pasmowy granicy faz metal|polimer wraz z typową charakterystyką prądowo napięciową takiej bariery przedstawiony został na Schemacie I.

Obok typowych struktur barierowych z jedną granicą faz metal\półprzewodnik (lub izolator) wzrasta obecnie zainteresowanie strukturami wielo-barierowymi. Struktury takie wykorzystywane są w projektowaniu organicznych diod świecących (OLED) oraz organicznych ogniw fotowoltaicznych. Najprostszym przykładem struktury barierowej jest układ sandwichowy metal\polimer\metal zawierający dwie bariery Schottky'ego w konfiguracji prezentowanej na Schemacie II.



Schemat II. Struktura dwu-barierowa A|cP|B gdzie A i B oznaczają kontakty metaliczne, a cP polimer przewodzący.

W praktyce konieczne jest by kontakty metaliczne dobrze przylegały do powierzchni polimeru, aby to osiągnąć można metal naporować lub napylić próżniowo na powierzchni próbki polimerowej. W zależności od wartości pracy wyjścia elektronu z metalu ( $\phi$ ) otrzymane struktury mogą posiadać różne właściwości elektryczne. Krytycznym parametrem są, w tym przypadku, wysokości barier Schottky'ego na obu granicach faz. Gdy polimer z obu stron posiada takie same wysokości barier  $\phi_B(A|cP) = \phi_B(cP|B)$ , to struktura ma charakter symetryczny i wypadkowy efekt jest analogiczny do kontaktu omowego. Struktury niesymetryczne wykazują znacznie wyraźniejszy charakter prostowniczy, który wzrasta wraz ze wzrostem różnicy wysokości barier po obu stronach polimeru. Ważnym czynnikiem jest tu również grubość warstwy półprzewodnika (polimeru) ( $d$ ). W przypadku, gdy grubość przekracza 0,1 cm układ taki może być już traktowany jako połączenie szeregowe dwóch niezależnych złączy metal polimer. W efekcie przyłożenia zewnętrznego pola elektrycznego jedno złącze polaryzuje się przewodząco, a drugie zaporowo. Gdy napięcie nie przekracza 50V obserwowane przewodnictwo elektryczne jest skutkiem tzw. ponad barierowej emisji nośników ładunku. Liniowa zależność charakterystyki prądowo-napięciowej wskazuje na omowy charakter kontaktów. Nieliniowy charakter tej zależności dowodzi prostowniczego charakteru kontaktów. W drugim przypadku wysokość bariery Schottky'ego można wyznaczyć z analizy zależności Simsona dla układu półprzewodnik metal, w notacji Richardsona.

$$J = q N(E_F) \mu F \exp\left(-\frac{\phi_B}{k_B T}\right) \exp\left(\frac{\beta F^{0.5}}{k_B T}\right) \quad (1)$$

W równaniu Richardsona  $q$  oznacza ładunek elementarny,  $N(E_F)$  gęstość stanów na poziomie Fermiego w półprzewodniku ( $\text{cm}^{-3}$ ),  $\mu$  ruchliwość nośników ładunku ( $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ ),  $\phi_B$  wysokość bariery Schottky'ego (eV),  $k_B$  stałą Boltzmannna ( $8.618 \times 10^{-5} \text{ eV K}^{-1}$ ), a  $\beta$  stałą charakterystyczną dla danego półprzewodnika.

Linearyzacja tego równania prowadzi do zależności:

$$\ln\left(\frac{J}{F}\right) = \ln(\sigma^\circ) - \frac{\phi_B}{k_B T} + \frac{\beta}{k_B T} \sqrt{F} \quad (2)$$

Gdzie  $\sigma^\circ$  ( $\text{S cm}^{-1}$ ) równa jest iloczynowi  $q N(E_F)\mu$  z równania (1). Ponieważ w ramach pracowni nie istnieje możliwość wyznaczenia gęstości stanów  $f N(E_F)$  oraz ruchliwości nośników ładunku  $\mu$ , parametry te zostały połączone w jeden dla uproszczenia dalszych obliczeń. Stałej  $\sigma^\circ$  przypisuje się sens fizyczny składowej przewodnictwa elektrycznego niezależnej od temperatury.

Analiza regresji zależności  $\ln(J/F)$  od  $F^{1/2}$  pozwala wyznaczyć wartości współczynnika kierunkowego oraz wyrazu wolnego dla prostoliniowego odcinka zależności w danej temperaturze:

Na podstawie współczynnika kierunkowego możliwe jest określenie wartości parametru empirycznego  $\beta$  charakterystycznego dla danego polimeru.

$$\left(\frac{\partial \ln(J/F)}{\partial (F^{1/2})}\right)_T = \frac{\beta}{k_B T} \quad (3)$$

Wyraz wolny ma znacznie większe znaczenie z fizykochemicznego punktu widzenia gdyż pozwala na wyznaczenie wartości stałej  $\sigma^\circ$  oraz wysokości bariery potencjału bariery międzyfazowej  $\phi_B$ .

$$\lim_{F \rightarrow 0} \left[ \ln\left(\frac{J}{F}\right) \right]_{T=\text{const}} = \ln(\sigma^\circ) - \frac{\phi_B}{k_B T} \quad (4)$$

Wartości te wyznacza się na podstawie regresji liniowej zależności wyrazu wolnego równania (2) od  $1/T$ .

## Problemy do analizy

1. Jakie zjawiska towarzyszą przepływowi prądu elektrycznego przez strukturę wielobarierową zawierającą granice faz metal-polimer przewodzący.
2. Przedyskutuj wpływ wysokości energetycznej bariery Schottky'ego na właściwości elektryczne struktury.

## Cele ćwiczenia

Przeprowadzić pomiary charakterystyki prądowo-napięciowej struktury dwubarierowej. Wykonać i przedyskutować odpowiednie wykresy Richardson'a ( $\ln(J/F)$  w funkcji  $F^{1/2}$ ) Wykorzystując metody statystycznej analizy regresji liniowej obliczyć wartości współczynników równania Richardson'a badanego układu barierowego.



## Materiały i sprzęt

próbki struktur dwu-barierowych, stabilizowane źródło prądu stałego, woltomierz, pikoamperometr, termostat, termostatowane naczynie pomiarowe śruba mikrometryczna, suwmiarka.

## Zasady bezpieczeństwa i higieny pracy

Na pracowni noś fartuch i okulary ochronne.

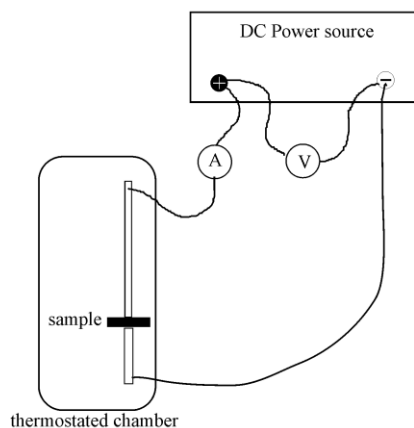
Zabezpiecz luźne części garderoby i jeśli nosisz długie włosy na pracowni noś je spięte.

Zachowaj szczególną ostrożność podczas pracy z prądem elektrycznym. Nie manipuluj przy przyrządach pod napięciem mokrymi dłońmi.

Przed podłączeniem do źródła zasilania poproś opiekuna ćwiczenia o sprawdzenie poprawności połączeń elektrycznych w montowanych przez siebie układach zewnętrznych.

## Przepis wykonania ćwiczenia

1. Zmierz za pomocą śruby mikrometrycznej grubość próbki polimeru z naporowanymi kontaktami metalicznymi i zanotuj.
2. Zmierz za pomocą suwmiarki średnicę kontaktów metalicznych i zanotuj.
3. Delikatnie zamontuj próbkę w urządzeniu pomiarowym i umieść je w płaszczu termostatowanym.
4. Podłącz urządzenie pomiarowe do obwodu elektrycznego zgodnie ze Schematem III



Schemat III Obwód elektryczny do pomiaru współczynników równania Richardson'a.

5. Po ustaleniu się temperatury w układzie pomiarowym na poziomie ok. 298 K zanotuj dokładną jej wartość i przystąp do pomiarów.
6. Zarejestruj zależność pomiędzy płynącym przez strukturę prądem a przyłożonym napięciem w zakresie 0 do 20 V co 0,5 volta.
7. Nastaw w termostat na 398 K. Po ustabilizowaniu się temperatury w naczyniu pomiarowym zapisz jej dokładną wartość i zarejestruj krzywą jak w pkt. 6

8. Następnie wykonaj trzeci pomiar w temperaturze ok. 500 K postępując analogicznie jak w punkcie 7.

### Porządkowanie stanowiska pracy po wykonaniu ćwiczenia

Rozmontuj obwód elektryczny

Wyłącz wszystkie mierniki, zasilacz, termostat oraz inne używane urządzenia elektryczne.

Zamknij obieg wody chłodzącej termostatu.

Uporządkuj stół laboratoryjny.

Przed opuszczeniem laboratorium dokładnie umyj ręce.

### Wyniki i obserwacje

1. Zanotuj w tabeli (wzór poniżej) wszystkie istotne informacje dotyczące badanych próbek:

polimer	masa próbki (g)	grubość próbki (m)	metal A	metal B	powierzchnia kontaktów (m <sup>2</sup> )

2. Zapisz wyniki pomiarów dla każdej z trzech temperatur w tabeli

T1 =		T2 =		T3 =	
U [V]	i [A]	U [V]	i [A]	U [V]	i [A]

3. Przelicz wyjściowe dane na zmienne równania Richardson'a

T1 =		T2 =		T3 =	
F [V cm]	J [A cm <sup>-2</sup> ]	F [V cm]	J [A cm <sup>-2</sup> ]	F [V cm]	J [A cm <sup>-2</sup> ]

4. Wykreśl wykres Richardson'a ( $\ln(J/F) = f(F^{1/2})$ ) dla każdej próbki i temperatury i zaznacz obszar liniowości do dalszej analizy.

5. Przeprowadź analizę regresji metodą najmniejszych kwadratów liniowych fragmentów wykresów Richardson'a.

6. Na podstawie wyników analizy regresji oblicz wysokość bariery Schottky'ego oraz wartość  $\sigma^\circ$  posługując się aparatem matematycznym opisanym we wstępie.

### Zagadnienia do dyskusji

1. Omów parametry równania Richardson'a i ich znaczenie

## Raport z wykonania ćwiczenia

Raport powinien zawierać:

1. Wstęp teoretyczny (max 1str, A-4) na temat polimerów przewodzących i ich zastosowaniu w konstrukcji diod OLED lub organicznych ogniw fotowoltaicznych.
2. Cel i zakres ćwiczenia (na około 100 słów)
3. Szczegółowy opis wykonanej procedury laboratoryjnej.
4. Tabelki z danymi liczbowymi i wykresy wymienione w części Wyniki i obserwacje.
5. Wyniki analiz regresji z omówieniem i oceną statystyczną istotności parametrów.
6. Wnioski odnoszące się do zagadnień poznawczych i do dyskusji wskazanych w opisie ćwiczenia.

## Literatura

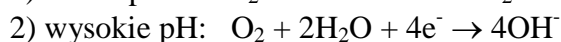
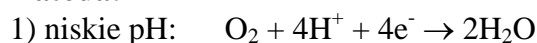
1. J. G. Simmons, *Physical Review Letters* **1965**, 15: 967.
2. T. A. Skotheim, J. Reynolds, in *Handbook of Conducting Polymers*, CRC Press, Boca Raton, FL, **2007**.

## Rozdział 9. Współczynniki równania Tafela dla stali pokrytej polianilinową powłoką antykorozyjną

### Wstęp

Korozja jest ogólnym pojęciem odnoszącym się do procesów destrukcji materiału pod wpływem czynników środowiskowych. W przypadku żelaza i jego stopów narażenie na kontakt z tlenem oraz wodą zawarte w atmosferze powoduje proces rdzewienia, który jest sztandarowym przykładem korozji elektrochemicznej. W wyniku degradacji utleniającej zachodzącej na powierzchni metalu powstaje mieszanina tlenków i wodorotlenków żelaza znana jako rdza. Mechanizm korozji elektrochemicznej żelaza przedstawiony jest na Schemacie I.

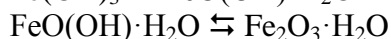
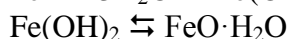
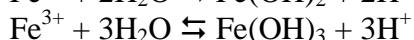
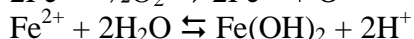
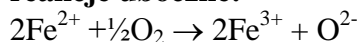
#### **Katoda:**



#### **Anoda:**



#### **reakcje uboczne:**



Schemat I. Mechanizm korozji elektrochemicznej żelaza.

Istnieje wiele metod zabezpieczania metali przed korozją należą do nich między innymi usuwanie z otoczenia metalu tlenu i silnych utleniaczy, ochrona katodowa (łączenie konstrukcji z metalem aktywniejszym, który ulega korozji zamiast metalu chronionego np. cynkowanie), ochrona anodowa pokrywanie metalu warstwą ochronną z metalu odpornego na korozję (np. chromowanie), tworzenie stopów odpornych na korozję, pokrywanie warstwami ochronnymi i modyfikacja powierzchni. Jedną z najnowszych metod ochrony stali przed korozją jest pokrywanie jej powierzchni warstwą polimeru przewodzącego, zwłaszcza w tej dziedzinie popularna jest polianilina (PANI). Polimer ten pokrywając powierzchnie metalu chroni go nie tylko za pomocą fizycznej warstwy barierowej nieprzepuszczalnej dla czynników korozyjnych ale również działa inhibitująco na sam proces korozji galwanicznej. Pokrycia z PANI powodują znaczące opóźnianie tworzenia się siły elektromotorycznej będącej siłą napędową procesu korozji.

Polianilina występuje w kilku odmianach różniących się właściwościami fizycznymi i chemicznymi. Najpopularniejsza z form PANI emeraldyna jest formą domieszkowaną na drodze protonowania i posiada relatywnie wysokie przewodnictwo elektryczne.

W celu zbadania parametrów fizykochemicznych procesu korozji danego metalu, przyjęło się stosować formalizm Tafela. Analiza Tafela dostarcza informacji na temat gęstości prądu korozyjnego, który jest stale obecny na powierzchni metalu będącego w kontakcie z

czynnikiem korozyjnym. Woltametryczny wykres pół-logarytmiczny  $i = f(E)$  można analizować zgodnie z wprowadzonym przez Tafela przybliżeniem równania Buttlera-Volmera dla dużych nad napięć. Równanie Buttlera-Volmera jest podstawową zależnością teoretyczną opisującą zależność gęstości prądu od wartości nad napięcia w procesach elektrochemicznych wyrażone one jest równaniem:

$$i_0 = nFk_S c_{red} \exp\left\{\frac{(1-\alpha)nF(E_r - E^\circ)}{RT}\right\} = nFk_S c_{ox} \exp\left\{\frac{-\alpha nF(E_r - E^\circ)}{RT}\right\}$$

gdzie:  $n$  – liczba elektronów biorących udział w procesie elementarnym,  $F$  – stała Faradaya,  $k_S$  - standardowa stała szybkości reakcji elektrodowej, w warunkach stanu równowagi procesu elektrodowego i równości stężeń formy utlenionej i zredukowanej,  $c_{red}$  i  $c_{ox}$  – stężenia odpowiednio formy zredukowanej i utlenionej depolaryzatora  $\alpha$  - współczynnik przeniesienia ładunku, tj.: ta część energii elektrycznej która zostaje zużyta na zmniejszenie energii swobodnej aktywacji procesu redukcji,  $E_r$  – potencjał elektrody spolaryzowanej  $E^\circ$  – potencjał standardowy (równowagowy elektrody).

Równanie to z uwagi na znaczną ilość parametrów nie znajduje zastosowania praktycznego zamiast tego stosowane są różne przybliżenia tego równania. Najszersze zastosowanie znajduje przybliżenie dla dużych nad napięć opracowane przez Tafela. Równanie to jest liniową zależnością wiążącą nad napięcie i logarytm z gęstości prądu:  $\eta = a \pm b \ln i$

pełny sens fizyczny parametrów  $a$  i  $b$  równania prostej Tafela wynikają z równania Buttlera-Volmera:

$$a = \frac{RT}{\alpha nF} \ln i_0 \quad \text{oraz} \quad b = \frac{RT}{\alpha nF}$$

Metoda Tafela znajduje między innymi zastosowanie do wyznaczania parametrów elektrycznych procesu korozji w tym potencjał korozyjny, który wyznacza się z przecięcia prostej Tafela z osią OX oraz prąd korozyjny  $i_0$  z parametru  $a$ . Analiza regresyjna liniowych odcinków odpowiednich gałęzi wykresu Tafela pozwala wyliczyć potencjał korozyjny i prąd korozyjny. Na podstawie tych wielkości fizykochemicznych możliwe jest wnioskowanie na temat odporności danego materiału na korozję elektrochemiczną.

## Problemy do przemyślenia

1. W jakim zakresie powłoka PANI zabezpiecza stal przed korozją?
2. Jaka jest różnica w wartościach parametrów równań Tafela wyznaczonych dla czystej stali i stali pokrytej PANI?
3. Który z parametrów równań Tafela dostarcza informacji na temat łatwości ulegania korozji elektrochemicznej.

## Cele ćwiczenia

Przeprowadzić pomiary charakterystyk woltamperometrycznych wybranych próbek metali czystych i pokrytych powłokami ochronnymi w roztworze 0.1 M Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>.  
Wykreślić i przedyskutować wykresy Tafela wszystkich badanych próbek.  
Sformułować wnioski dotyczące odporności badanych próbek na korozję.

## **Materiały i sprzęt**

Metanol cz., aceton cz.; wodorofosforan(V)disodu ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ), woda destylowana, 3 zlewki o poj.150 ml; elektroda platynowa ( $1 \text{ cm}^2$ ), drut srebrny, drut miedziany, drut stalowy, drut stalowy pokryty PANI, pipeta wielomiarowa na 2 ml, kolba miarowa na 250 ml, potencjostat w rejestratorze taśmowym; zestaw kabli z wtyczką bananową.

## **Zasady bezpieczeństwa i higieny pracy**

Na pracowni noś fartuch i okulary ochronne.

Zabezpiecz luźne części garderoby i jeśli nosisz długie włosy na pracowni noś je spięte.

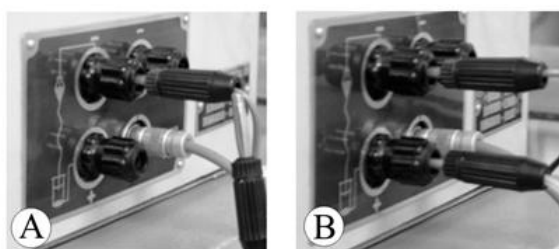
Nie wkładaj pipety do ust.

Zachowaj szczególną ostrożność podczas pracy z prądem elektrycznym. Nie manipuluj przy przyrządach pod napięciem mokrymi dłońmi. Przed podłączeniem do źródła zasilania poproś opiekuna ćwiczenia o sprawdzenie poprawności połączeń elektrycznych w montowanych przez siebie układach zewnętrznych.

Pamiętaj, że metanol jest toksyczny.

## **Przepis wykonania**

1. Oblicz masę wodorofosforanu sodu ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ) potrzebną do przygotowania 250 ml 0.1M roztworu wodnego.
2. Odważ masę  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , obliczoną w punkcie 1 i zapisz jej dokładną wartość, a następnie przenieś ilościowo do kolby miarowej na 250 ml.
3. Wlej do kolby około 100 ml wody destylowanej i mieszaj do całkowitego rozpuszczenia  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , następnie dopełnij kolbę wodą destylowaną do kreski.
4. Odpowietrz roztwór w łaźni ultradźwiękowej.
5. Napełnij zlewkę pomiarową około 25 ml roztworu.
6. Zmierz średnicę elektrod badanych.
7. W przypadku elektrod metalicznych: a) przetrzyj powierzchnię twardym papierem filtracyjnym, b) przepłucz ją metanolem, c) osusz bibułą filtracyjną, d) przepłucz acetonem a następnie wysusz strumieniem ciepłego powietrza. W przypadku elektrody pokrytej PANI tylko przepłucz acetonem i osusz w strumieniu ciepłego powietrza.
8. Zamocuj elektrodę w uchwycie i zmontuj naczynie dwuelektrodowe. Następnie kabel katody wepnij do właściwego gniazda potencjostatu. Elektrode platynową zamontuj jako anodę ale jej kabelka nie wpinaj na razie do gniazda. (patrz Schemat II A).
9. Zanurz elektrody w zlewce z elektrolitem (0.1M  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ). Zmierz głębokość zanurzenia elektrody badanej.
10. Przed rozpoczęciem polaryzacji elektrody nastaw właściwe parametry na potencjostacie: (wszystkie cyferki odnoszą się do opisu Schematu III): a) ustaw kierunek polaryzacji na katodowy, przekręć pokrętko (8) na pozycję '0-2'; b) ustaw szybkość polaryzacji na 200 mV/min przełącznik (3) w skrajnym lewym położeniu; c) Ustaw tarczę woltometru (10) na '0', prawidłowość ustawienia skontroluj odczytując dodatkowo pozycję w okienku (7).



Schemat II. Gniazda potencjostatu w układzie spoczynkowym (A) oraz roboczym (B).



Schemat III. Panel przedni potencjostatu z numeracją elementów sterowania wykorzystaną w opisie obsługi.

11. Zarejestruj linię prądu zerowego: a) przełącz sterownik polaryzacji (6) w pozycję OFF; b) upewnij się, że układ jest rozswarty (jak na Schemacie II A); c) opuść pisak na papier rejestratora; d) Wciśnij przycisk (4) i trzymaj aż rozpocznie się zapis linii zerowej; e) zarejestruj około 1 cm linii zerowej; d) gdy linia zerowa zbliży się do linii pionowej siatki papieru podnieś pisak, a gdy końcówka pisaka znajdzie się dokładnie nad linią przerwij rejestrację wciskając ponownie przycisk (4), jeżeli nie reaguje przełącznik (1) w pozycje OFF a następnie w ON.

12. Zarejestruj woltamogram: a) zamknij zewnętrzny obwód elektryczny (jak na Schemacie II B); b) przełącz włącznik (6) w pozycję ON; c) gdy pisak przestanie drgać opuść go na papier; d) wciśnij przycisk (4); e) rejestruj woltamogram do momentu, gdy rejestrowany prąd przestanie rosnać lub gdy jego wartość przekroczy 60% zakresu sygnału.

13. Zatrzymaj rejestrację i polaryzację: a) wciśnij przycisk (4) i podnieś pisak w pozycję spoczynkową; b) odłącz z gniazda kabel anody; c) rozmontuj naczynie pomiarowe i przygotuj do kolejnego pomiaru; d) przemyj starannie elektrody wodą destylowaną; e) zbadaną elektrodę odłóż do właściwego pojemnika.

14. W analogiczny sposób postępuj w przypadku wszystkich elektrod.

## Porządkowanie stanowiska pracy po wykonaniu ćwiczenia

Wylej zużyte roztwory do właściwych pojemników na odpady.

Rozmontuj układ elektryczny, umyj i wysusz naczynia szklane, a następnie odstaw je na właściwe miejsca.

Odetnij zapisany papier rejestratora i opisz zarejestrowane krzywe.

Uporządkuj stanowisko pracy.

Przed opuszczeniem laboratorium dokładnie umyj ręce.

## Wyniki i obserwacje

1. Zanotuj temperaturę w której wykonywane były pomiary: \_\_\_\_\_

2. Zapisz dokładną masę odważki  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ : \_\_\_\_\_

3. Wpisz w tabeli (wzór poniżej) najważniejsze parametry fizyczne badanych elektrod.

materiał elektrodowy*	średnica elektrody (mm)	głębokość zanurzenia** (mm)	powierzchnia robocza elektrody*** ( $\text{mm}^2$ )
stal pokryta PANI			
stal			
miedź			
srebro			

\*) jeżeli elektrody dane do badania przez prowadzącego były inne niż podane to skoryguj we właściwy sposób dane w tabeli

\*\*) Głębokość zanurzenia wyznaczona była w pkt. 9. opisu wykonania

\*\*\*) Powierzchnię elektrody policzyć na podstawie powierzchni zewnętrznej cylindra z pominięciem powierzchni jednej z podstaw.

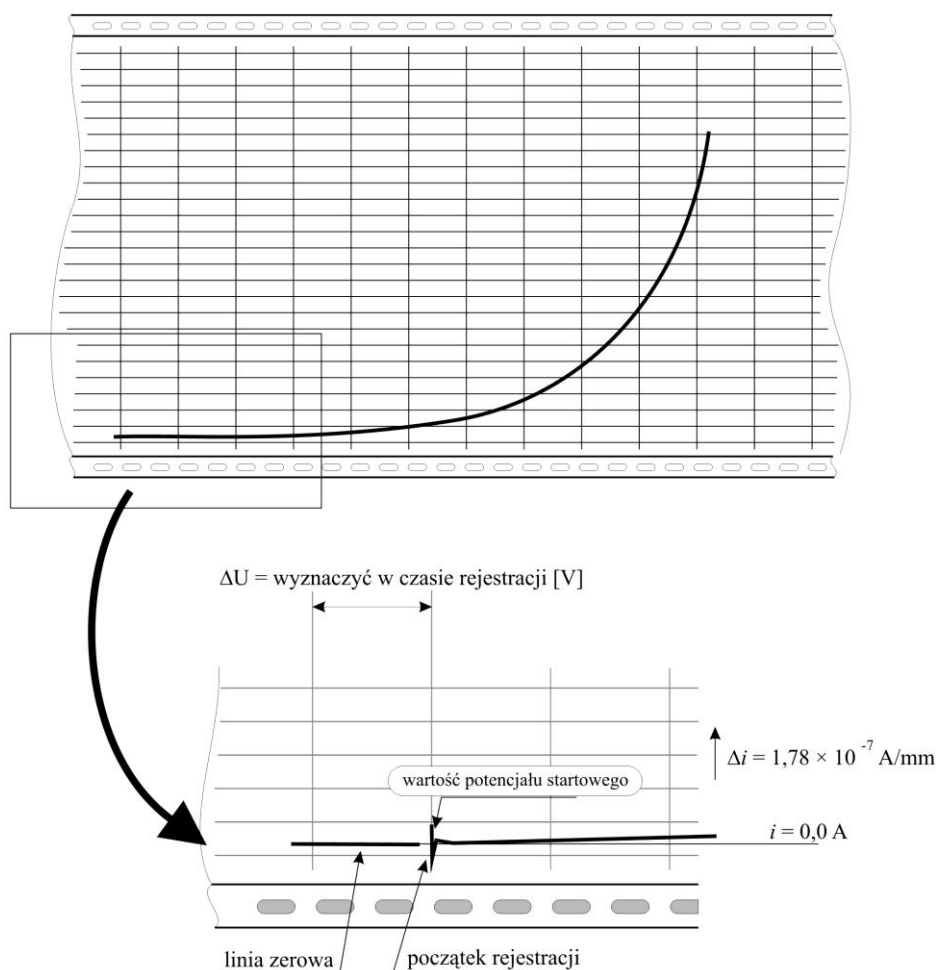
$$A = 2\pi r l + \pi r^2, \text{ gdzie: } r \text{ promień elektrody, } l \text{ głębokość zanurzenia.}$$

4. Z zarejestrowanych woltamogramów odczytać wartości potencjału i prądu, tak dobierając interwał potencjału, żeby liniowy odcinek krzywej Tafela miał rozsądną liczbę punktów do analizy regresji. Odczyty w jednostkach długości przelicz odpowiednio na volty i ampery zgodnie z instrukcją graficzną przedstawioną na Schemacie IV. Wartości liczbowe zbierz w tabeli:

odległość na osi potencjału [mm]	odległość na osi prądu [mm]	potencjał elektrody [V]	natężenie prądu [A]	gęstość prądu [ $\text{A mm}^{-2}$ ]



Zgodnie z tą procedurą opracować wyniki wszystkich wykonanych pomiarów.



Schemat IV Ilustracja procedury odczytu i przeliczania danych z woltamogram.

5. Oblicz dane potrzebne do wykreślenia wykresów Tafela dla badanych elektrod, a następnie wykonaj wykresy i wyznacz współczynniki równań Tafela: a) oblicz wartości logarytmu gęstości prądu  $I$  wykreśl je w funkcji potencjału elektrody; b) na wykresie określ zakres liniowego obszaru zależności  $\ln j = f(E)$  następnie przeprowadź analizę regresji liniowej dla tego obszaru metodą najmniejszych kwadratów; c) na podstawie współczynników regresji oblicz wartość prądu wymiany; d) określ na podstawie wykresu wartość potencjału korozji.

### Zagadnienia do dyskusji

1. Porównaj wyznaczone dla różnych elektrod wartości prądu wymiany i przedyskutuj obserwacje. Określ jaki wpływ na kinetykę korozji stali ma pokrycie PANI.
2. Porównaj wyznaczone wartości potencjałów korozyjnych i przedyskutuj wpływ powłoki poli(anilinowej) na tę wielkość fizyczną oraz na zabezpieczenie stali przed skutkami korozji galwanicznej.

## Raport z wykonania ćwiczenia

Sprawozdanie powinno zawierać:

1. Wstęp teoretyczny (maks. 1 str. A-4) dotyczący zagadnień związanych z procesami korozji oraz wykorzystaniem materiałów polimerowych do ochrony antykorozyjnej metali.
2. Cel i zakres ćwiczenia ( na około 100 słów)
3. Szczegółowy opis wykonania ćwiczenia z uwzględnieniem uwag i obserwacji.
4. Tabele z danymi liczbowymi oraz algorytm obliczeń.
5. Woltamogramy ( $j = f(E)$ ) wykreślone na podstawie danych odczytanych z wykresów rejestratora, każdy na osobnych wykresach. Wykresy Tafela dla wszystkich elektrod na jednym wykresie z zaznaczeniem potencjału korozyjnego.
6. Wnioski uwzględniające zagadnienia do dyskusji i problemy do przemyślenia.

### **Literatura**

1. S. Bhadra, *Polyaniline: Preparation, Properties, Processing and Applications*, Lap Lambert Academic Publishing, Brussels 2010.
2. A. J. Heeger, N. S. Sariciftci, E. B. Namdas, *Semiconducting and Metallic Polymers*, Oxford University Press, Oxford, 2010.
3. M. Nuñez, *Prevention of Metal Corrosion: New Research*, Nova Science Publishers, Hauppauge NY 2007.

## CZĘŚĆ II. FOTOCZULE MATERIAŁY POLIMEROWE

*Halina Kaczmarek, Jolanta Kowalonek, Dariusz Kędziera*

### Rozdział 10. Wprowadzenie do fotochemii

Światło jest ściśle związane z życiem człowieka i czerpiąc inspirację z przyrody nauczyliśmy się je wykorzystywać w praktyce.

**Fotochemia** jest częścią chemii, która zajmuje się wpływem promieniowania elektromagnetycznego na związki chemiczne. Promieniowanie użyteczne dla fotochemików obejmuje zakres ultrafioletu (100–400 nm), widzialny (400–700 nm) i bliską podczerwień (700–2500 nm).

Wyjaśnienie natury światła na początku pierwszej połowy XX wieku zawdzięczamy takim naukowcom jak James C. Maxwell, Max Planck, Albert Einstein, Niels H. D. Bohr, Arthur H. Compton, Louis-Victor de Broglie, Clinton Joseph Davisson, George Paget Thomson, czy Erwin Schrödinger. Obecnie zachowanie światła szczegółowo opisuje chemia kwantowa.

**Promieniowanie elektromagnetyczne**, wykazujące **dualizm korpuskularno-falowy**, jest nakładającymi się oscylacjami pola elektrycznego i magnetycznego (przy czym wektory obu pól są zorientowane prostopadle). Promieniowanie elektromagnetyczne jest strumieniem **fotonów** - pojedynczych kwantów promieniowania o określonej energii. Fotony zachowują się równocześnie jak fale i cząstki materialne (nie posiadają ładunku, ich masa spoczynkowa równa się 0).

Spektrum promieniowania elektromagnetycznego jest bardzo szerokie i rozciąga od bardzo krótkich do długich fal, którym odpowiada określona energia (Tabela 1).

Tabela 1. Zakresy promieniowania elektromagnetycznego

Typ promieniowania	Długość fali	Energia fotonu	Częstość
promieniowanie $\gamma$	< 0.01 nm	100 keV - 300 GeV	> 10 EHZ
promieniowanie X	0.01 - 10 nm	120 eV to 120 keV	30 PHz - 30 EHZ
nadfiolet	10 - 400 nm	3 eV to 124 eV	30 EHZ - 790 THz
widzialne	400 - 750 nm	1.7 eV - 3.3 eV	790 THz - 405 THz
podczerwone	750 nm - 1mm	1.24 meV - 1.7 eV	1 - 400 THz
mikrofale	1 mm - 1m	1.24 meV - 1.24 $\mu$ eV	300 MHz - 300 GHz
radiowe, TV	1 mm - km	1.24 meV - 12.4 feV	300 GHz - 3 kHz

Wyjaśnienie przedrostków: E –  $10^{18}$  (egza), T –  $10^{12}$  (tera), G –  $10^9$  (giga), M –  $10^6$  (mega), k –  $10^3$  (kilo), m –  $10^{-3}$  (mili),  $\mu$  –  $10^{-6}$  (micro), n –  $10^{-9}$  (nano), f –  $10^{-15}$  (femto).

Promieniowanie charakteryzuje intensywność (I, W/m<sup>2</sup>), długość fali ( $\lambda$ , nm) i energia (E, wyrażona w J lub eV). Energia kwantu jest wprost proporcjonalna do częstości ( $\nu$ , s<sup>-1</sup>) i odwrotnie proporcjonalna do długości fali, co wyraża **równanie Plancka**:

$$E = h\nu = h \frac{c}{\lambda}$$

gdzie h jest stałą Plancka (J·s lub eV·s),  $\nu$  - częstością (Hz) i c - szybkością światła w próżni ( $c \approx 300\,000\,000$  m/s). Wartość stałej Plancka wynosi  $\approx 6,626\,069 \cdot 10^{-34}$  J·s =  $4,135\,667 \cdot 10^{-15}$  eV·s; gdzie eV – elektronowolt jest jednostką energii równą w przybliżeniu  $1,602 \cdot 10^{-19}$  J.

Elektronowolt, jednostka powszechnie stosowana w fizyce, jest zdefiniowana jako energia, którą uzyskuje elektron pod wpływem różnicy potencjałów 1 volta.

Należy podkreślić, że energia fotonu jest niezależna od intensywności światła. Drugą ważną zależność ilustrującą dualizm światła przedstawia **równanie Broglie'a**:

$$\lambda = \frac{h}{mv}$$

gdzie  $m$  i  $v$  jest odpowiedni masą i prędkością cząstki.

Światło jest częścią promieniowania elektromagnetycznego z zakresu widzialnego od 400 do 700-750 nm, które jest postrzegane przez ludzkie oko (ale termin ten nie jest stosowany konsekwentnie w tym znaczeniu).

**Promieniowanie monochromatyczne** składa się z fotonów o tej samej długości fali i energii, przeciwieństwie do promieniowania **polichromatycznego**.

**Światło niespolaryzowane** charakteryzuje się oscylacjami we wszystkich kierunkach przestrzeni prostopadłych do kierunku rozchodzenia się fali. Może być przekształcone w światło spolaryzowane po przepuszczeniu przez polaryzatory (np. kryształy polaryzacyjne). W **świecie spolaryzowanym** drgania odbywają się tylko w jednym kierunku.

Procesy fotochemiczne są efektem wcześniejszej absorpcji promieniowania (która jest procesem fizycznym). Związki chemiczne są zdolne do absorpcji jeżeli zawierają w swojej strukturze **grupy chromoforowe**. Typowymi chromoforami są grupy karbonylowe różnego, typu, nienasycone wiązania węgiel-węgiel, pierścienie aromatyczne i inne układy  $\pi$ -elektronowe. Najważniejszymi chromoforami nadającymi polimerom właściwości fotoczułe są:

>CO (grupy ketonowe), -CHO (aldehydowe), -COOH (karboksylowe), -C(O)OC- (estrowe), -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (fenylowe), -N=N- (dizaowe), >C=S (tiokarbonylowe), -N=C< (iminowe), -C(O)-C(O)- (bezwodniki) i skoniugowane wiązania typu  $\pi$ .

Energia wiązań chemicznych w polimerach i innych związkach organicznych mieści się w granicach 150-600 kJ, co odpowiada energii fotonów z zakresu nadfioletu i widzialnego.

Podstawowe prawo fotochemiczne - prawo **Grotthussa–Drapera** stwierdza, że tylko promieniowanie zaabsorbowane przez cząsteczkę może prowadzić do fotoprocessu (chemicznego lub fizycznego). Każdy zaabsorbowany foton wzbudza tylko jedną cząsteczkę, czego efektem może być jej przemiana chemiczna.

**Wydajność kwantowa** jest zdefiniowana jako stosunek liczby cząsteczek lub moli (N) ulegających przemianie fotofizycznej lub fotochemicznej do liczby zaabsorbowanych fotonów (I<sub>a</sub>):

$$\Phi = \frac{N}{I_a}$$

Znaczenie wydajności kwantowej jest inne niż klasyczne pojęcie wydajności reakcji chemicznej, którą posługujemy się w innych dziedzinach chemii. Wydajność reakcji chemicznej odnosi się do ilości masy otrzymanego produktu otrzymanego w czasie syntezy w stosunku do masy produktu obliczonej teoretycznie na podstawie stechiometrii równania reakcji, podczas gdy wydajność kwantowa odnosi się do ilości pochłoniętych kwantów.

## Literatura

- J.W. Verhoeven. Glossary of Terms Used in Photochemistry. Pure Appl. Chem. 1996, 68, No12, 2223-2286; <http://pages.unibas.ch/epa/glossary/glossary.htm>
- S. Paszyc (red.) Glosariusz terminów stosowanych w fotochemii (tłum. z ang.: J. Błażejowski, A. Grabowska, J. Najbar, S. Paszyc, T. Sarna), Betagraf P.U.H. Poznań, 2005.

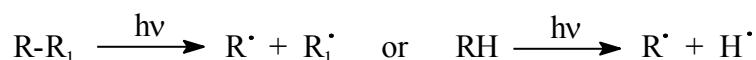
## Rozdział 11. Fotopolimeryzacja

Promieniowanie UV może być użyte do polimeryzacji i otrzymania nowych materiałów o szczególnych właściwościach, przeznaczonych do zastosowań specjalnych. Układy fotopolimeryzujące są stosowane w przemyśle do produkcji farb i lakierów, powłok ochronnych; w medycynie (protezy, cement kostny, soczewki oczne) i w dentystyce (plomby fotoutwardzalne), a także w mikroelektronice i fotolitografii (fotorezysty).

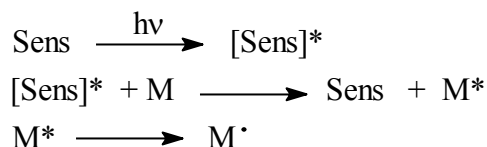
**Fotopolimeryzacja**, jest ściśle mówiąc, fotoindukowaną lub fotoinicjowaną polimeryzacją: łańcuchową reakcją monomeru, najczęściej wolnorodnikową (rzadziej jonową) zachodzącą w wyniku wzbudzenia cząsteczek światłem. Ta metoda otrzymywania polimerów jest zaliczana do ekologicznych, ponieważ nie wymaga stosowania rozpuszczalników organicznych i nie wydzielają się toksyczne produkty uboczne.

Fotopolimeryzacja, analogicznie jak klasyczna polimeryzacja termiczna, składa się z trzech zasadniczych etapów: (foto)inicjowania, propagacji i terminacji.

Fotopolimeryzacja zachodzi w obecności fotoaktywnych inicjatorów lub sensybilizatorów. Fotoinicjator ( $R-R_1$ ,  $RH$ ), w wyniku absorpcji kwantu promieniowania ulega wzbudzeniu i fotolizie z utworzeniem wolnych rodników:

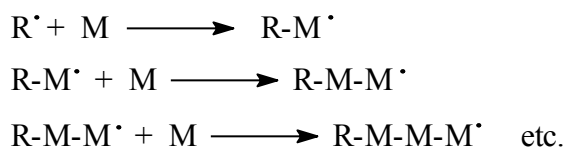


W przypadku użycia fotosensybilizatorów ( $Sens$ ), zachodzi proces przeniesienia energii na monomer, który następnie ulega rozpadowi na rodniki i kolejnym reakcjom wtórnym.

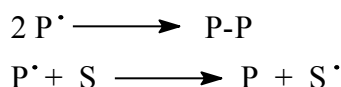


gdzie \* oznacza wzbudzoną cząsteczkę sensybilizatora lub monomeru.

Wolne rodniki powstające w procesie pierwotnym (fotoinicjowania) reagują bezpośrednio z wiązaniami podwójnymi w cząsteczkach monomeru. W czasie propagacji zachodzą łańcuchowe reakcje rodników z kolejnymi cząsteczkami monomerów, co prowadzi do otrzymania polimeru.



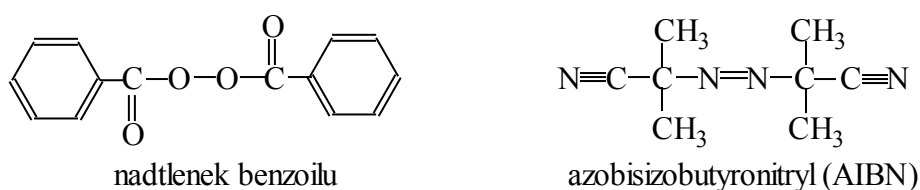
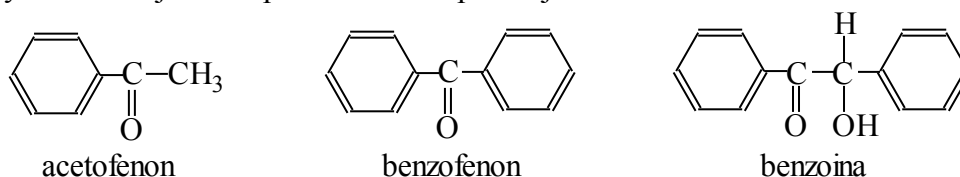
Zakończenie fotopolimeryzacji jest efektem reakcji rekombinacji, dysproporcjonowania lub przeniesienia łańcucha:



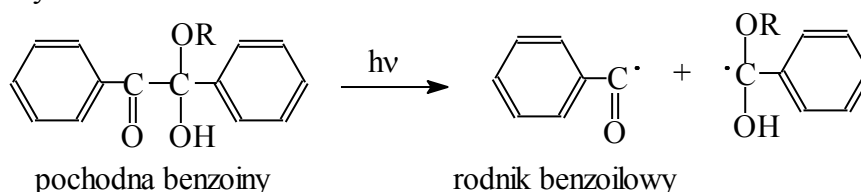
gdzie  $S$  jest inną cząsteczką obecną w środowisku reakcji (na przykład, cząsteczką rozpuszczalnika).

Zaletą fotopolimeryzacji jest niska temperatura (otoczenia) i małe zużycie energii promieniowania, ponieważ wymaga jej tylko etap fotoinicjowania. Reakcje propagacji są reakcjami wtórnymi, które zachodzą samorzutnie nawet bez udziału światła, stąd nazywane są „reakcjami ciemnymi”. Należy dodać, że w przypadku monomerów zawierających grupy chromoforowe, fotopolimeryzacja zachodzi nawet bez udziału fotoinicjatora ale jej wydajność jest zwykle bardzo mała.

Fotoincjuator musi być odpowiednio dobrany, ponieważ wydajność fotopolimeryzacji zależy od jego zdolności do absorpcji promieniowania, czasu życia stanu wzbudzonego oraz wydajności kwantowej jego fotolizy. Znanych jest wiele fotoincjuatorów, które są dostępne w handlu. Są to związki zawierające grupy karbonylowe, nadtlennkowe i inne. Kilka przykładów stosowanych fotoincjuatorów przedstawiono poniżej:

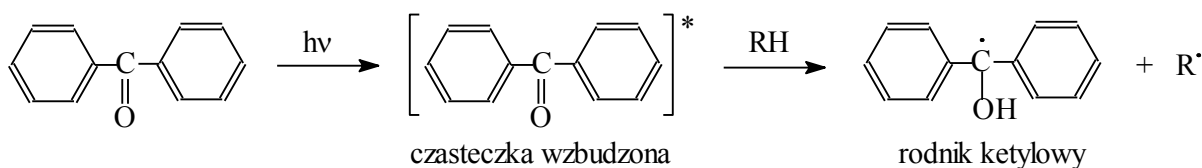


Wolne rodniki powstają głównie w fotochemicznej reakcji Norrisha typu I, której ulegają związki karbonylowe:

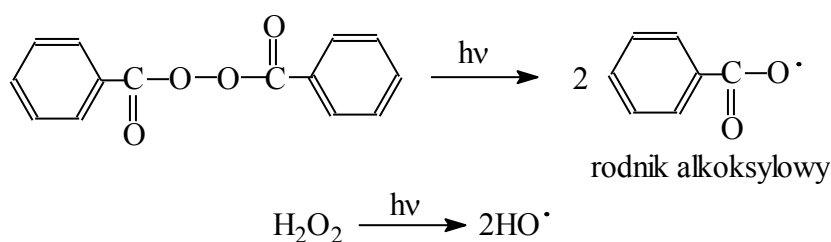


Powstające rodniki benzoilowe charakteryzują się bardzo dużą zdolnością inicjowania polimeryzacji w porównaniu do innych wolnych rodników.

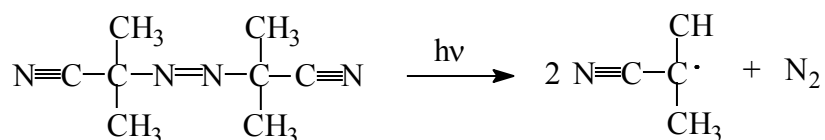
Fotoincjuatory na bazie benzofenonu nie ulegają bezpośredniej fragmentacji po wzbudzeniu ale odrywają atom wodoru z innych (donorowych) cząsteczek np. amin trzeciorzędowych. Rodnik ketylowy powstający w tej reakcji jest stosunkowo stabilny, a inicjowanie polimeryzacji wywołuje drugi mały rodnik ( $R^\cdot$ ).



Słabe wiązanie O-O w nadtlenkach organicznych i nadtlenku wodoru ( $H_2O_2$ ) ulega rozerwaniu pod wpływem UV, a powstające rodniki alkoksykowe lub wodoronadtlenkowi inicjują polimeryzację

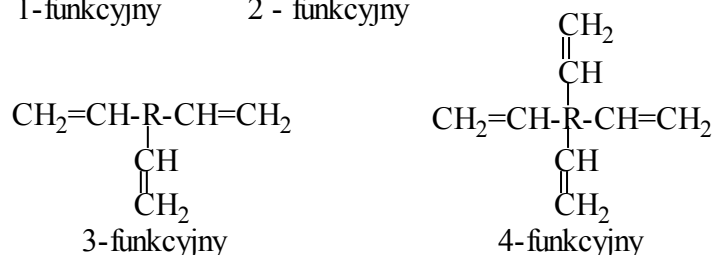
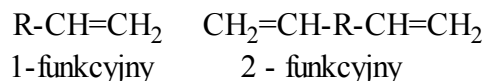


Związki azowe takie jak azobisizobutyronitryl (AIBN) ulegają fotolizie tworząc rodniki alkilowe, będące inicjatorami. Jednocześnie wydzielają się gazowy azot, który działa spieniająco.



Szybkość fotopolimeryzacji i właściwości polimerowego produktu zależą też od typu zastosowanego monomeru i składu kompozycji polimeryzującej.

Monomery jednofunkcyjne (tj. posiadające tylko jedną grupę zdolną do polimeryzacji) dają głównie polimery liniowe, podczas gdy fotopolimeryzacja monomerów wielofunkcyjnych (zawierających 2-6 takich grup) prowadzi do szybkiego powstania układu usieciowanego. Taki proces nazywamy też **fotosieciowaniem**.

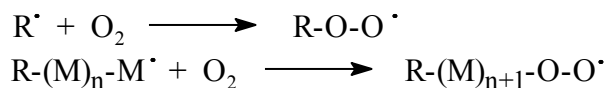


Fotopolimeryzacja sieciująca monomerów wielofunkcyjnych jest wyjątkowo szybka - w niektórych przypadkach maksymalny stopień konwersji jest osiągany w przeciągu ułamków sekund. Tak szybki proces nie pozwala na przereagowanie wszystkich grup C=C i ich całkowitą konwersję do wiązań nasyconych w polimerze, z powodu gwałtownego wzrostu lepkości i przejścia w stan stały. Nieprzereagowane wiązania podwójne, uwięzione w sieci polimerowej mogą ulegać stopniowej powolnej polimeryzacji.

Polimery usieciowane charakteryzują się nierozpuszczalnością w rozpuszczalnikach organicznych (w przeciwieństwie do polimerów liniowych), dużą wytrzymałością mechaniczną i stabilnością właściwości powierzchniowych. Udział frakcji usieciowanej w próbce może być łatwo wyznaczony na podstawie ważenia wysuszonego nierozpuszczalnego żelu oddzielonego uprzednio od części rozpuszczalnej.

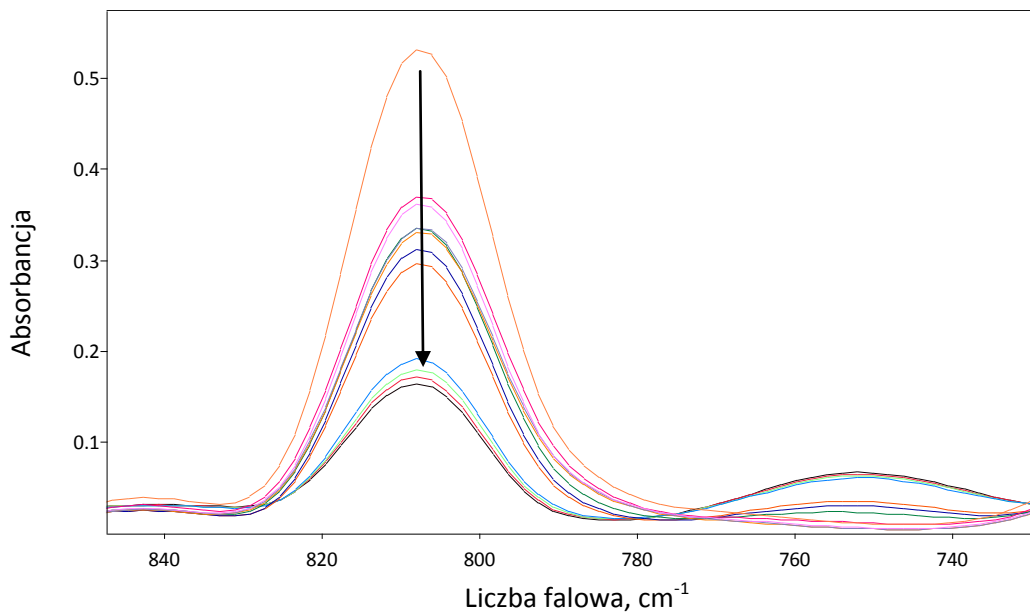
Tą metodą otrzymane zostały różnorodne tworzywa syntetyczne na bazie poliestrów, poliakrylanów, polimetakrylanów, polieterów, czy poliuretanów.

Tlen atmosferyczny na ogół hamuje polimeryzację, czego przyczyną są jego szybkie reakcje z wolnymi rodnikami oraz efektywne wygaszanie stanów wzbudzonych. Rodniki nadtlenkowe tworzące się wskutek reakcji O<sub>2</sub> z rosnącymi makrorodnikami są znacznie mniej reaktywne w stosunku do wiązań podwójnych w monomerach.



Powoduje to opóźnienie reakcji, co nazywane jest **inhibicją tlenową**. Efekt ten może być wyeliminowany przez prowadzenie polimeryzacji w środowisku beztlenowym (np. w azocie lub innej obojętnej atmosferze). W przypadku szybkiej fotopolimeryzacji monomerów wielofunkcyjnych inhibicja tlenowa jest nieznaczna, z powodu zbyt wolnej dyfuzji tlenu do aktywnych centrów reakcji.

Kinetyka fotopolimeryzacji może być badana różnymi metodami eksperymentalnymi. Jedną z nich jest spektroskopia FTIR, która pozwala na monitorowanie zmian absorbancji grup funkcyjnych (a więc i ich stężenia) w czasie polimeryzacji. Przykład takich zmian w widmach FTIR monomeru poddanego fotopolimeryzacji przedstawiono na rysunku 1.



Rysunek 1. Zmiana absorbancji pasma przy  $810\text{ cm}^{-1}$  (przypisanego grupie C=C) w widmach monomeru akrylanowego poddanego działaniu promieniowania UV.

### Literatura

- C. Decker, Effect of UV Radiation on Polymers. Chapter13, in: Handbook of Polymer Science and Technology, Vol. 3, ed. by N. P. Cheremisinoff, Marcel Decker, Inc., N.York, 1989.
- E. Andrzejewska, Photopolymerization kinetics of multifunctional monomers, Prog. Polym. Sci. 2006, 26, 605-665.
- J. Pączkowski (ed.), Fotochemia polimerów. Teoria i zastosowanie, Wydawnictwo UMK, Toruń, 2003.

### Ćwiczenie. Badanie kinetyki fotopolimeryzacji wielofunkcyjnego monomeru akrylanowego

Celem tego ćwiczenia jest zbadanie kinetyki reakcji fotopolimeryzacji monomeru wielofunkcyjnego - dipentaerytrytolu pentaakrylanu (DPEPA) z utworzeniem sieci polimerowej w matrycy poli(metakrylanu metylu) metodą spektroskopii FTIR.

#### Odczynniki

Polimer: poli(metakrylan metylu) (PMMA);  
 monomer: dipentaerytrytol pentaakrylanu (DPEPA);  
 fotonicyjator: Irgacure 184 (Ciba);  
 rozpuszczalnik: tetrahydrofuran (THF)

#### Aparatura

spektrofotometr FTIR, Genesis II, Mattson (USA), z oprogramowaniem WinFirst;  
 wysokociśnieniowa lampa rtęciowa, HPK 125 W, Philips;  
 waga analityczna, podnośnik, statyw laboratoryjny, okienko spektrofotometryczne wykonane z folii HDPE, szklana bagietka, naczynko wagowe, cylinder miarowy na 25 ml.



### Wykonanie zadania

Do naczynka wagowego odważyć na wadze analitycznej ok. 0,01 g fotoinicjatora. Po otrzymaniu dokładnej naważki, obliczyć potrzebną ilość monomeru i 3%-go roztworu PMMA, tak aby fotoinicjator stanowił 1%, a monomer i polimer stanowiły równe części mieszaniny (razem 99%). Zważyć monomer (ok. 0,5 g). Dodać potrzebną ilość 3%-go roztworu PMMA (ok. 17 cm<sup>3</sup>, co odpowiada ok. 0,5 g PMMA). Pozostawić do całkowitego rozpuszczenia składników.

Zarejestrować widmo IR czystej folii PE umieszczonej w okienku spektrofotometrycznym.

Na folię umieszczoną w okienku spektrofotometrycznym nanieść ok. 6 – 12 kropeł mieszaniny, tak żeby znalazły się one na środku okienka oraz żeby ich rozmiar nie przekraczał 1,5 cm. Odparować rozpuszczalnik do zaniku charakterystycznego zapachu oraz do wyraźnego zestalenia się próbki.

Zarejestrować widmo IR próbki nienaświetlanej. Absorbancja pasma z maksimum przy długości fali ok. 810 cm<sup>-1</sup> (pasma absorpcyjne wiązania podwójnego C=C w monomerze) powinna wynosić ok. 1,0.

Wykonać napromienianie UV wg programu (aż do zaniku badanego pasma). Po każdym napromienianiu zarejestrować widmo FTIR.

Krótką instrukcję obsługi spektrofotometru FTIR można znaleźć na stronach:

[http://www.uic.edu/classes/chem/clandrie/orgolabs/files/GenesII\\_IR.pdf](http://www.uic.edu/classes/chem/clandrie/orgolabs/files/GenesII_IR.pdf)

<http://www.chem.latech.edu/~upali/chem254/Fourier%20Transform%20Infrared%20Spectros copy.pdf>

<http://www.niu.edu/AnalyticalLab/ftir/Mattson%20Genesis%20FT%20operating%20instructions.pdf>

### Obliczenia

Odczytać absorbancję w maksimum pasma 810 cm<sup>-1</sup> z widm po każdym czasie napromieniania próbki,

Obliczyć stopień przereagowania wiązań podwójnych  $X_{C=C}$ :

$$X_{C=C}(\%) = \left(1 - \frac{A_t}{A_0}\right) 100\%$$

gdzie  $A_0$  – absorbancja pasma przed naświetlaniem próbki,  $A_t$  – absorbancja pasma po czasie  $t$  napromieniania,

Obliczyć liczbę nieprzereagowanych wiązań podwójnych  $\tau$ :

$$\tau = 100 - X_{C=C}(\%)$$

Szybkość fotopolimeryzacji  $R_p$  [%·s<sup>-1</sup>] wyznaczyć metodą najmniejszych kwadratów z nachylenia prostoliniowego odcinka na krzywej kinetycznej. Przedstawić równanie liniowej regresji. Współczynnik kierunkowy prostej określa szybkość fotopolimeryzacji  $R_p$ .

### Sprawozdanie

W sprawozdaniu należy podać wzór monomeru i polimeru. Dołączyć widmo folii nośnikowej HDPE i opisać główne pasma. Nałożyć widmo próbki nienaświetlanej i napromienianej maksymalnym czasem i wydrukować. Opisać poszczególne pasma absorpcyjne podając liczbę falowa i rodzaj drgania danej grupy.

Zestawić widma IR badanego układu w zakresie 840-780  $\text{cm}^{-1}$  z zaznaczeniem tendencji zmian absorpcji. Zakres 840-780  $\text{cm}^{-1}$  przedstawia zmiany absorpcji pasma pochodzącego od drgań grupy C=C.

Sporządzić wykres zależności stopnia przereagowania (%) od czasu reakcji (t) z zaznaczonym równaniem regresji dla prostoliniowego odcinka krzywej kinetycznej.

Wyniki pomiarów należy zestawić w tabeli:

Tabela. Parametry charakteryzujące kinetykę fotoinicjowanej polimeryzacji DPEPA w matrycy PMMA w obecności fotoinicjatora IRGACURE 184

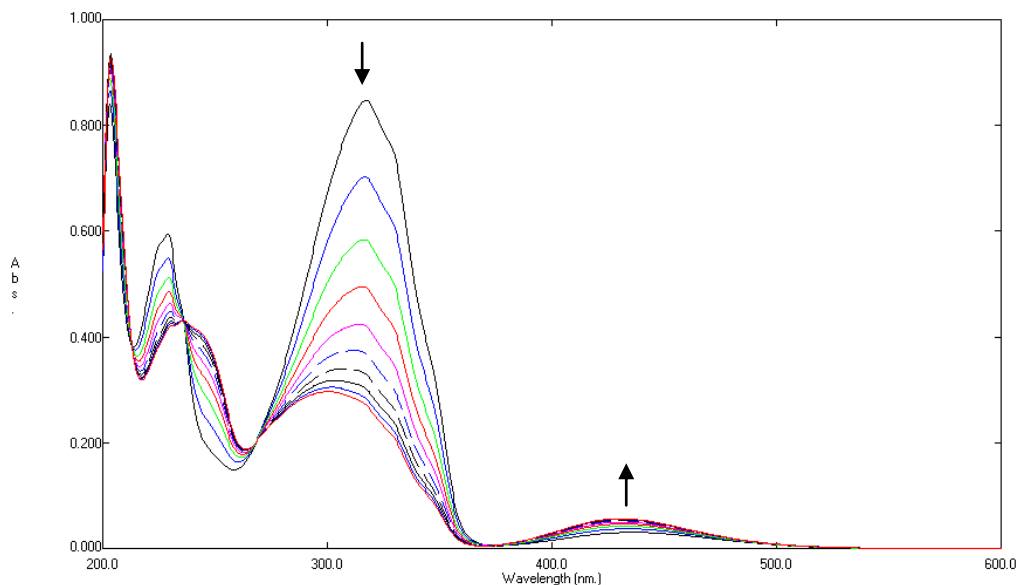
Lp.	Czas, [min]	Czas, [s]	Absorbancja pasma C=C	X <sub>C=C</sub> [%]	$\tau$ [%]
1	0	0			
2	1	60			
3	2				
4	4				
5	6				
6	11				
7	16				
8	21				
9	26				
10	41				
11	61				
12	81				

Krótko opisać zaobserwowane metodą FTIR zjawisko i wyciągnąć wnioski.

### Literatura

- H. Kaczmarek, Fotopolimeryzacja triakrylanu trimetylopropanu w matrycy polimerów liniowych, *Polimery*, 40 (1995) 333-340.
- H. Kaczmarek, D. Ołdak, A. Szalla, Networks of Photocrosslinked Poly(meth)acrylates in Linear Poly(vinyl chloride), *J. Appl. Polym. Sci.* 86 (2002) 3725-3734.
- H. Kaczmarek, C. Decker, Inetpenetrating Polymer Networks. I. Photopolymerization of Multiacrylates System, *J. Appl. Polym. Sci.* 54 (1994) 2147-2156.

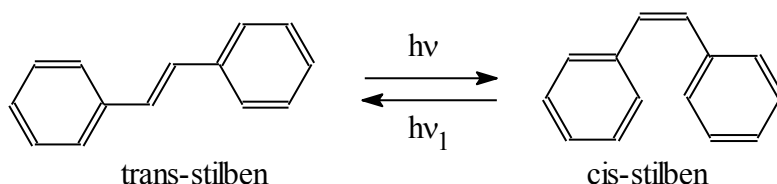




Rysunek 2. Zmiany w widmie absorpcyjnym diazobenzenu w roztworze metanolu poddanych działaniu lampy UV w czasie 0-630 s ( $c = 2.5 \cdot 10^{-5} \text{M}$ ).

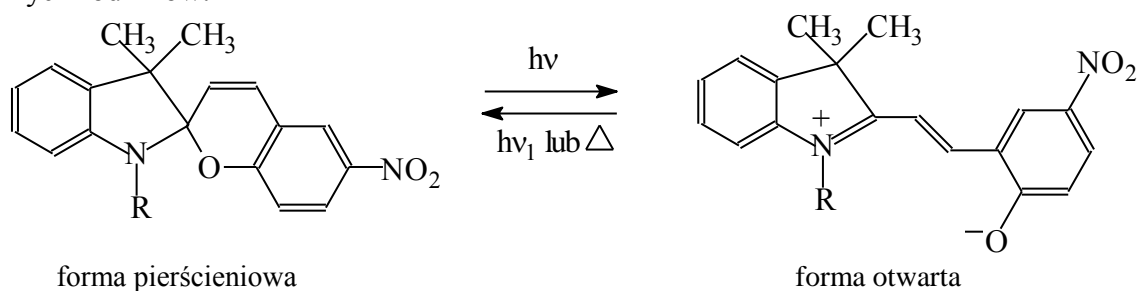
Dzięki zdolności do fotoizomeryzacji, azobenzeny, jego pochodne i polimery zawierające ugrupowania azobenzenowe są wykorzystywane do produkcji sensorów, aktynometrów, wyświetlaczy, przełączników molekularnych i innych urządzeń optoelektronicznych wrażliwych na działanie promieniowania elektromagnetycznego.

Związki na bazie stilbenu zawierają podwójne wiązanie C=C pomiędzy dwoma pierścieniami fenyłowymi i również występują w postaci dwóch izomerów: *trans* i *cis*. Bezpośrednia izomeryzacja stilbenu jest dobrze poznana i opisana w literaturze naukowej.



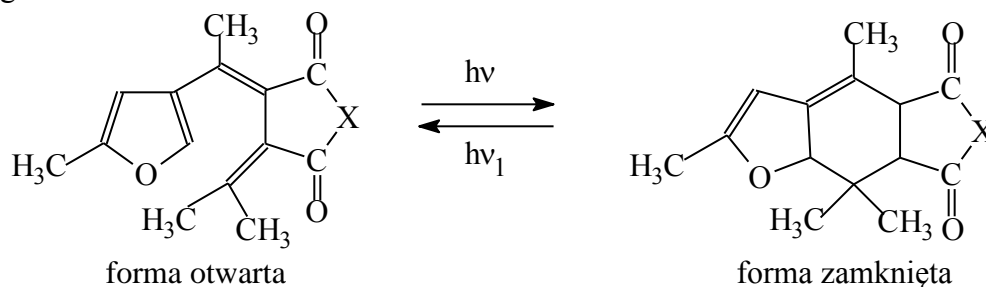
Właściwości fotochromowe wykazują też spiropirany i spirooxazyny. Są to związki organiczne zawierające w swojej budowie czwartorzędowe atomy węgla wspólne dla dwóch połączonych pierścieni (tzw. atomy *spiro*).

Fotoizomeryzacja spirozwiązków pod wpływem promieniowania 250-300 nm (w formie zawierającej zamknięte pierścienie są one bezbarwne) jest reakcją otwierania pierścienia z utworzeniem formy merocyjaniny o intensywnej barwie. Podczas tej przemiany zmienia się hybrydyzacja atomu węgla z  $sp^3$  na  $sp^2$ , a cząsteczka staje się płaska. Powrót do wyjściowego izomeru (forma leuco z zamkniętymi pierścieniami) zachodzi pod wpływem światła widzialnego lub ciepła. Takie związki ulegają degradacji pod wpływem tlenu i wolnych rodników.



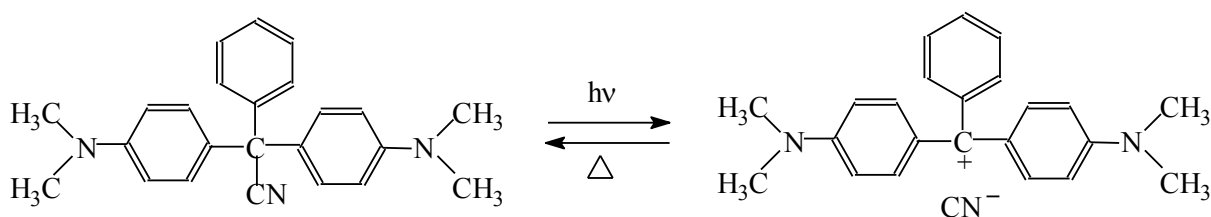
Innym typem związków fotochromowych są fulgidy (cykliczne bezwodniki kwasu dialkylidienobursztynowego) i fulgimidy. Pod wpływem promieniowania UV ulegają one odwracalnemu przejściu: cyklizacja  $\leftrightarrow$  otwieranie pierścienia, wskutek czego wiązanie  $\pi$  zamienia się w  $\sigma$ . Fulgidy i fulgimidy charakteryzują się podobnym przebiegiem tej odwracalnej reakcji i stabilnością termiczną zarówno w roztworach jak i w stanie stałym.

Fulgimidy wykazują większą odporność na degradację hydrolytyczną w porównaniu do fulgidów.



gdzie X = O (fulgid) lub NR (fulgimid).

W cyjankowych pochodnych triarylmetanów, wiązania C-CN ulegają heterolitycznemu pękaniu pod wpływem UV, co prowadzi do powstania anionu cyjankowego i kationu barwnikowego.



Polimery fotochromowe zawierają fotoczułe grupy w strukturze łańcucha lub w podstawnikach bocznych. Właściwości fotochromowe takich polimerów różnią się od właściwości małowcząsteczkowych związków tego typu. W polimerach pojawiają się przeszkody steryczne, zmienia się polarność fotoizomerów, a ruchliwość łańcuchów jest ograniczona ze względu na dużą masę cząsteczkową.

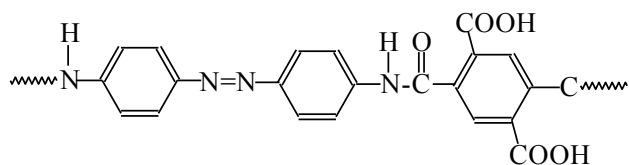
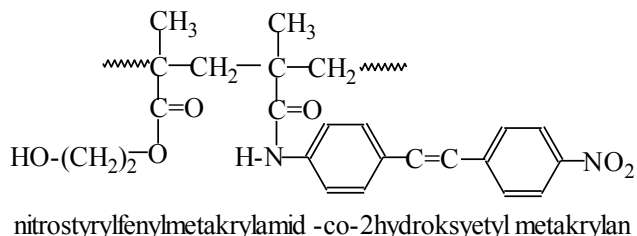
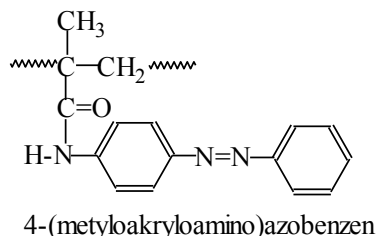
Inną możliwością otrzymania wielkocząsteczkowych materiałów fotochromowych jest fizyczna modyfikacja polimerów przez wprowadzanie dodatku fotoczułego związku organicznego o małej masie molowej. Taka kompozycja nazywana jest układem „gość-gospodarz”, gdzie gospodarzem jest polimer (składnik dominujący), w matrycy którego rozproszony jest związek fotoczuły, zwykle dodany w niewielkiej ilości.

W mieszaninie fizycznej, właściwości optyczne zależą od ilości i stopnia rozproszenia dodatku, od ich oddziaływań i temperatury. Poniżej temperatury zeszklenia ( $T_g$ ), ruchliwość łańcuchów polimerowych jest zahamowana, stąd zmiany konformacyjne są utrudnione i mniej prawdopodobne. Stan fizyczny układu również ma duży wpływ na przebieg procesów fotochromowych. Stwierdzono, że fotoizomeryzacja grup diazowych w stałym polistyrenie zachodziła 100 razy wolniej niż w roztworze.

Większość stosowanych polimerów fotochromowych zawiera ugrupowania diazowe, stilbenowe lub pierścienie spiropiranu, w których pod wpływem promieniowania UV zachodzą analogiczne przemiany jak w opisanych wyżej związkach małowcząsteczkowych. Polimery modyfikowane azobenzenem pod wpływem napromieniania ulegają zmianom konformacyjnym (rozciągnięcie łańcucha  $\leftrightarrow$  skłębienie). Prowadzi to do zmiany lepkości roztworów polimerowych i intensywności światła rozproszonego. W roztworach

polipeptydów modyfikowanych grupami azobenzenowymi lub spiropiranowymi, pod wpływem światła widzialnego zachodzi bardzo szybkie przejście kłębek → helisa. Reakcja powrotna helisa → kłębek jest znacznie wolniejsza. Inny przykład dużych zmian właściwości fizycznych wywołanych promieniowaniem UV prezentują hydrożele poliakryloamidowe zawierające cyjaninową pochodną trifenylometanu – ten układ fotochromowy ulega znacznemu pęcznieniu pod wpływem działania UV, a przechowywany w ciemności - wraca do swojej pierwotnej mniejszej objętości.

Przykłady polimerów i kopolimerów fotochromowych przedstawiono poniżej:



Szybki rozwój w dziedzinie polimerów fotochromowych doprowadził do wielu praktycznych zastosowań tych materiałów m.in. jako układów gromadzenia informacji (pamięci komputerowych), fotochromowych soczewek, szyb i okularów przeciwsłonecznych, selektywnych membran (o kontrolowanej przenikalności i przewodnictwie elektrycznym), fotoczułych protein i enzymów, których aktywność katalityczna może być regulowana działaniem światła.

## Literatura

- H. G. Heller, K. Kohn, C. Elliot, J. Whittall, Fulgides and Fulgimides for Practical Applications. Mol. Cryst. Liq. Cryst., 1994, 246, 79-86.
- R. Matsushima, H. Sakaguchi, Comparison of photochromic properties of fulgides and fulgimides. J. Photochem. Photobiol. A, Chemistry, 1997, 108, 239-245.
- M. L. Herz, Photochemical Ionization of the Triarylmethane Leuconitriles, J. Am. Chem. Soc. 1975, 97, 6777-6785.
- V. V. Jarikov, D. C. Neckers, Photochemistry and Photophysics of Triarylmethane Dye Leuconitriles, 2001, 66, 659-671.
- A. E. J. Wilson, Application of photochromic polymer films, Physics in Technology, 1984, 15, 232.
- V. D. Ermakova, V. D. Arsenov, M. I. Cherkashin, P. P. Kisilitsa, Photochromic Polymers, Russ. Chem. Rev. 1977, 46, 145.

## Ćwiczenie. Badanie fotoizomeryzacji azobenzenu

Celem ćwiczenia jest spektroskopowe badanie przebiegu izomeryzacji *trans-cis* azobenzenu (lub jego pochodnych) w roztworze wywołanej działaniem promieniowania UV.

### Odczynniki:

Azobenzen lub jego pochodne, metanol (rozpuszczalnik).

### Aparatura

Lampa fluorescencyjna ( $\lambda = 365\text{nm}$ ), elektroniczny radiometr HD 9021 (Delta OHM, Italy); waga analityczna, kolbki miarowe, pipety, kuwety kwarcowe 1 cm, spektrofotometr UV-VIS (krótka instrukcja obsługi jest umieszczona na końcu rozdziału).

### Wykonanie zadania

W kolbce o pojemności 50ml przygotować roztwór azobenzenu w metanolu ( $C_m = \text{ok. } 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$ ), a następnie rozcieńczyć roztwór do stężenia  $\sim 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$  w kolbce o pojemności 25 ml.

Napełnić kuwetę kwarcową przygotowanym rozcieńczonym roztworem (ok. 4 ml). Drugą kuwetę (odnośnik) napełnić metanolem.

Zarejestrować widmo absorpcji w zakresie 250-500 nm, odczytać długość fali i absorbancję w maksimum pasma.

Włączyć lampę (czas nagrzewania 10 min), zmierzyć natężenie promieniowania miernikiem elektronicznym.

Kuwetę z roztworem azobenzenu (szczelnie zamkniętą korkiem) poddać napromienianiu w pozycji poziomej stosując czasy od 1 do 10 min. Po każdej minucie napromieniania rejestrować widma UV-Vis.

Odczytać wartości absorbancji w maksimum (pasma 1 - przy długości ok. 320 nm) dla każdego czasu napromieniania, zaobserwować powstawanie nowego długofalowego pasma absorpcyjnego (pasma 2 - przy ok. 430 nm) i odczytać wartości absorbancji. Znaleźć punkty izobestyczne. Policzyc  $A_{\lambda(1)}/A_{\lambda(2)}$ .

Kuwetę z roztworem pozostawić w ciemności na 1 tydzień i na następnej pracowni zmierzyć ponownie widmo absorpcyjne. Porównać widmo z widmem wyjściowego roztworu (nienaświetlanego) i naświetlanego 10 min. Odczytać wartości absorbancji dla tych samych długości fal.

### Opracowanie wyników

Uzupełnić poniższą tabelę (podać dokładne stężenie roztworu, punkty izobestyczne).

Lp	Czas napromieniania, min	A(1)	A(2)	A(1) / A(2)
1	0			
2	1			
3	2			
...	...			
11	10			
Po 1 tygodniu				
12	-			

gdzie A(1) to absorbancja w maksimum pierwszego intensywnego (głównego) pasma przy  $\lambda(1)$ , a A(2) to absorbancja w maksimum drugiego (słabego) pasma przy  $\lambda(2)$ .

Wykreśl zależność A(1) i A(2) w funkcji czasu naświetlania.

Napisz równanie reakcji izomeryzacji *trans-cis* azobenzenu i przypisz pasma absorpcyjne odpowiednim przejściom elektronowym w izomerach. Sformułuj wnioski dotyczące obserwowanego zjawiska.

Podaj przykłady wykorzystania związków zawierających ugrupowania diazowe w praktyce.

## Literatura

- G. S. Kumar, D. C. Neckers, Chem. Rev. 1989, **89**, 1915.
- Praca zbiorowa pod red. J Pączkowskiego. Fotochemia polimerów. Teoria i zastosowania. Wyd. UMK 2003.
- R. Janik, S. Kucharski, Polimery, 2005, **50**, nr7/8, 570.
- J. Najbar, A. Turek, Fotochemia i spektroskopia optyczna. Ćwiczenia laboratoryjne. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2009.

## Krótką instrukcją obsługi spektrofotometru UV-Vis

Spektrofotometr UV-Vis (typ: UV-1601 PC, Shimadzu, Japan) jest aparatem dwuwiązkowym umożliwiającym rejestrowanie widma absorpcyjnego w zakresie 190-1100nm z rozdzielczością 2 nm.

Włącz spektrofotometr i komputer. Uruchom oprogramowanie UV-Vis. Sprawdź czy w czasie uruchamiania wszystkie testy przebiegły pozytywnie (wszystkie lampki kontrolne powinny zapalić się na zielono). Wstaw kuwetę z odnośnikiem i zarejestruj linię bazową. Napełnij kuwetę roztworem badanym i umieść w odpowiednim miejscu w komorze spektrofotometru. Zarejestruj widmo i zachowaj je nie tylko w kanale 0 ale i w pamięci komputera. Drugie widmo będzie automatycznie zapisane w kanale 1, a następne - w kolejnych. Jest możliwość zarejestrowania kolejno 10 widm ale zaleca się każdorazowo zapisać uzyskany wynik w pamięci komputera.

Więcej informacji na temat spektrofotometru UV-Vis można znaleźć na stronie: <http://www.labwrench.com/?equipment.view/equipmentNo/1044/Shimadzu/UV-1601-PC/>

Szczegółowa instrukcja obsługi aparatu znajduje się na stronie: <http://www.geminibv.nl/labware/shimadzu-uv-1601-spectrofotometer/shimadzu-uv1601-manual.pdf>



## Rozdział 13. Aktynometria

W celu określenia wydajności kwantowej reakcji fotochemicznej, trzeba wyznaczyć ilość przereagowanego substratu i pochłoniętych kwantów promieniowania. Ilość zaabsorbowanych fotonów wyraża wzór:

$$I_a(t) = I_0 \cdot x$$

gdzie  $I_a(t)$  określa intensywność promieniowania zaabsorbowanego w czasie  $t$ ,  $I_0$  jest intensywnością promieniowania padającego, a  $x$  ułamkiem zaabsorbowanego światła.

Natężenie promieniowania może być mierzone elektronicznymi urządzeniami wyposażonymi w fotoczule detektory lub za pomocą aktynometrów chemicznych.

Zgodnie z zaleceniami IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry tj. Międzynarodowej Unii Chemii Czystej i Stosowanej) aktynometr jest zdefiniowany jako układ chemiczny lub urządzenie fizyczne, dzięki któremu możliwe jest wyznaczenie całkowitej liczby fotonów promieniowania zaabsorbowanego w określonym czasie i określonej przestrzeni reaktora. Aktynometry chemiczne są aktywne w szerokim lub wąskim zakresie długości fal w zależności od użytego związku fotoczułego. Znane są aktynometry gazowe, ciekłe, stałe lub heterogeniczne. Urządzenia fizyczne takie jak bolometry, termostoty i fotodiody pozwalają na odczyt parametrów, które dają się bezpośrednio przeliczyć na liczbę kwantów.

Intensywność promieniowania zaabsorbowanego w aktynometrze chemicznym otrzymuje się w wyniku pomiaru zmiany stężenia zastosowanego związku fotoczułego:

$$\frac{d[A]}{dt} = -\frac{I_a \Phi_A}{V}$$

gdzie  $[A]$  jest stężeniem molowym związku ulegającego fotolizie w aktynometrze,  $\Phi_A$  – jest wydajnością kwantową,  $V$  – objętością roztworu w aktynometrze,  $I_a(t)$  – intensywność promieniowania zaabsorbowanego w czasie  $t$ .

Wydajność kwantowa związku chemicznego ( $\Phi_A$ ) użytego w aktynometrze musi być znana. Przez pomiar stężenia badanego związku (oznaczonego X) i substancji w aktynometrze (A), nieznana wartość ( $\Phi_X$ ) może być wyznaczona na podstawie stosunku:

$$\Phi_X / \Phi_A = N_X / N_A$$

gdzie  $N_X$  jest liczbą cząsteczek lub moli badanego związku, a  $N_A$  jest liczbą cząsteczek lub moli związku w aktynometrze po określonym czasie napromieniania. Obydwa związki muszą być naświetlane w identycznych warunkach.

Poprawne wyznaczenie wydajności kwantowej wymaga użycia promieniowania monochromatycznego. Stężenie badanych związków (polimerów) jest oznaczane klasycznymi metodami analitycznymi lub spektroskopowymi.

Intensywność promieniowania padającego jest zwykle wyrażana jako moc przypadająca na jednostkę powierzchni:  $W/m^2 = J/m^2 \cdot s^{-1}$  (rzadziej stosuje się liczbę *ensteinów* na  $m^2 \cdot s^{-1}$ ). *Einstein* jest jednostką fotochemiczną zdefiniowaną jako mol fotonów.

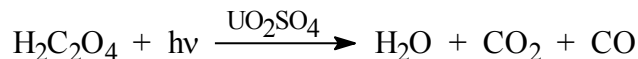
Aktynometria chemiczna pokrywa zakres długości fal od UV do 795 nm. Musi spełniać następujące wymagania:

- Wydajność kwantowa i zakres długości fal musi być ściśle określony,
- Układ musi być znany, prosty, bezpieczny i termostabilny,
- Oznaczanie produktu musi być standaryzowane i w miarę możliwości proste,
- Wyniki pomiarów muszą być powtarzalne,
- Związki używane w aktynometrze powinny być handlowo dostępne albo łatwe w syntezie.

Kilka przykładowych aktynometrów opisano poniżej:

### 1. Aktynometr szczawianowo-uranylowy

Ten aktynometr działa w zakresie 208-435 nm. Jony uranylowe ( $\text{UO}_2^{2+}$ ) działają jako fotosensybilizator w rozkładzie kwasu szczawowego:



Octan uranylu, który jest źródłem jonów uranylowych może być zastąpiony przez siarczan uranylu.

Średnia wydajność kwantowa powyższej reakcji wynosi ok. 0,5-0,6. Najwyższa fotoczułość tego układu jest obserwowana w zakresie 235-435 nm. Ilość kwasu szczawowego, który uległ fotolizie oznacza się metodą miareczkowania manganometrycznego.

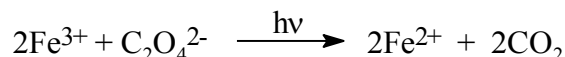
Zaletami tego aktynometru są:

- brak reakcji ciemnych,
- duży zakres absorpcji,
- reakcja zerowego rzędu,
- nieznaczny wpływ obcych elektrolitów,
- brak konieczności usuwania tlenu atmosferycznego,
- prosta analiza.

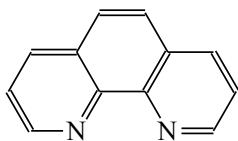
Sposób wyznaczanie natężenia promieniowania i szczegółowy opis przygotowania tego aktynometru zawarte są w części eksperymentalnej.

### 2. Aktynometr potasowo-żelazowo-szczawianowy (aktynometr Hatcharda-Parkera)

Do przygotowania tego popularnego aktynometru, stosuje się trihydrat szczawianu potasu i żelaza(III)  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , który rozpuszcza się w roztworze kwasu siarkowego. Pod wpływem promieniowania o stosunkowo dużym zakresie (254-578 nm) zachodzi reakcja redoks:



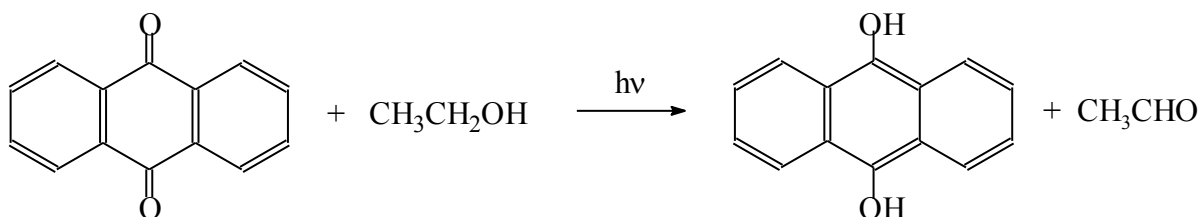
Wydajność kwantowa tej reakcji mieści się w zakresie 0.9-1.25 (wartość zależy od długości fali promieniowania). Zredukowane jony żelaza ( $\text{Fe}^{2+}$ ) tworzą czerwony kompleks z 1,10-fenantroliną,  $[\text{Fe}(\text{o-phenan})_3]^{2+}$ , wykazujący intensywną absorpcję przy 510 nm. Zatem produkt reakcji może być oznaczony spektrofotometrycznie.



ligand: o-fenantrolina

### 3. Aktynometr antrachinonowy

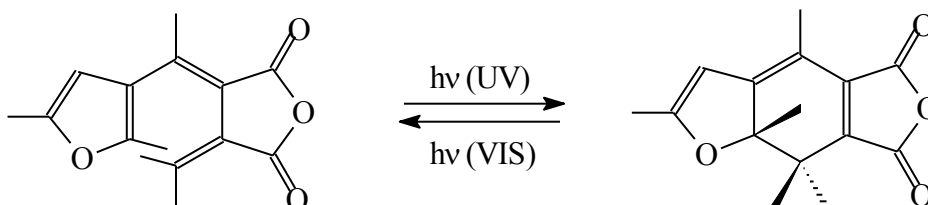
Ten aktynometr działa na podstawie fotoindukowanej reakcji redukcji antrachiononu do dihydroksyantracenu, która zachodzi w beztlenowym środowisku w roztworze etanolu:



W obecności tlenu ta reakcja jest odwracalna i niezależna zarówno od długości fali światła jak i natężenia promieniowania. Wydajność kwantowa równa się ok.1.

#### 4. Aktynometr fulgidowy

Fulgid jest cyklicznym bezwodnikiem, który ulega odwracalnej reakcji fotoizomeryzacji:



Ten aktynometr nazywany jest też aktynometrem fotochromowym. Ze względu na odwracalność reakcji układ może być wykorzystywany wielokrotnie.

Jego zaletą jest fotoczułość w szerokim zakresie promieniowania UV i VIS, a także stabilność fulgidu. Usuwanie tlenu nie jest konieczne.

Więcej informacji o innych typach aktynometrów chemicznych można znaleźć w opracowaniach cytowanych poniżej.

Należy dodać, że pracownia fotochemiczna w Katedrze Chemii i Fotochemii Polimerów wyposażona jest w dwa elektroniczne fotometry (radiometry):

1. IL1400A radiometer (International Light, USA)
2. HD 9021 radiometer (Delta, Italy) zawierający trzy sondy (do pomiaru natężenia z zakresu UVA, UVB i UVC).

Instrukcje obsługi dostępne są na stronach:

[http://www.intl-lighttech.com/products/light-measurement/meters/doc/ILT1400\\_Manual.pdf](http://www.intl-lighttech.com/products/light-measurement/meters/doc/ILT1400_Manual.pdf)

<http://www.deltaohm.com.br/pdf/manuali/Hd%209021/9021ing.pdf>

#### **Literatura**

- H.J. Kuhn, S.E. Braslavsky, R. Schmidt, Chemical Actinometry. IUPAC Technical Report. Pure Appl. Chem. 2004, 76, No 12, 2105-2146.
- J. F. Rabek, Experimental Methods in Photochemistry and Photophysics, Part 2, John Wiley & Sons, Chichester, 1982.
- W.G. Leighton, G.S. Forbes. Precision actinometry with uranyl oxalate. J. Am. Chem. Soc. 1930, 52, 3139-3152.
- D.R. Heincke, The micro-climate of fruit trees. I. Light measurements with uranyl oxalate actinometers. Can. J. Plant Sci. 1963, 43, 561-568.
- V. Wintgens, L.J. Johnston, J.C. Scaiano, Use of a photoreversible fulgide as an actinometer in one- and two- laser experiments. J. Am. Chem. Soc. 1988, 110 (2), 511-517.
- C.G. Hatchard, C. A. Parker, A New Sensitive Chemical Actinometer. II. Potassium Ferrioxalate as a Standard Chemical Actinometer, Proc. R. Soc. London A235, 1956, 518-536.
- K. L. Willet, R. A. Hites, Chemical Actinometry: Using o-Nitrobenzaldehyde to Measure Light Intensity in Photochemical Experiments, J. Chem. Educ. 2000, 77 (7) 900-902.
- J. Perkowski, M. Szadkowska-Nicze, Porównanie przebiegu fotolizy i fotoutleniania roztworów wodnych niejonowych i anionowych środków powierzchniowo czynnych, Prace Instytutu Elektrotechniki, Politechnika Łódzka, zeszyt 245, 2010, 168-182.

## Ćwiczenie. Wyznaczanie natężenia promieniowania UV za pomocą aktynometru uranylowo-szczawianowego

Celem ćwiczenia jest wyznaczenie natężenia promieniowania nadfioletowego za pomocą aktynometru uranylowo-szczawianowego. Jest to jedna z metod wyznaczania natężenia promieniowania. Podstawą tej metody jest rozkład kwasu szczawowego pod wpływem promieniowania UV wobec octanu uranylu jako katalizatora. Ilość rozłożonego kwasu szczawowego jest proporcjonalna do ilości pochłoniętej energii promieniowania UV, dopóki nie ulegnie rozkładowi 50% kwasu szczawowego. Oznaczenie stężenia kwasu szczawowego w próbce wykonuje się metodą manganometryczną.

### Aparatura

Niskociśnieniowa lampa rtęciowa, TUV-30W, Philips Holland; naczynka szklane, biureta, kolbki stożkowe, mieszadło magnetyczne, łaźnia wodna.

### Odczynniki

Roztwór wodny kwasu szczawowego  $c \sim 0,05$  M, roztwór wodny octanu uranylu  $c \sim 0,01$  M, roztwór wodny manganianu (VII) potasu  $c \sim 0,02$  M, kwas siarkowy (VI) rozcieńczony w stosunku 1:4.

**Uwaga! Zachowaj ostrożność przy rozcieńczaniu kwasu. Okulary i rękawice ochronne obowiązkowe!**

### Wykonanie zadania

Przygotowanie odczynników

- roztwór 0,01M  $\text{UO}_2(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (odczynnik przygotowany):

1,0607g  $\text{UO}_2(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  rozpuszczono w wodzie destylowanej w kolbie na 250 cm<sup>3</sup>. Tak przygotowany roztwór był przechowywany w ciemnym miejscu owinięty dodatkowo folią aluminiową.

**Uwaga! Z octanem uranylu pracować bardzo ostrożnie i w rękawiczkach, zlewki wylewać do przeznaczonego do tego celu naczynia.**

- roztwór 0,05 M  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (odczynnik przygotowany):

1,5779 g  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  rozpuszczono w wodzie destylowanej w kolbie miarowej na 250 cm<sup>3</sup>.

- roztwór 0,02 M  $\text{KMnO}_4$ .

- roztwór przygotowany w ogólnie przyjęty sposób i oznaczono jego stężenie za pomocą  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Przechowywano w ciemnej butli.

Autorzy metody uważają, że poprawne wyniki uzyskuje się, jeżeli grubość warstwy napromienianego roztworu jest od 2 do 3 cm, a stosunek molowy  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 : \text{UO}_2(\text{OCOCH}_3)_2 = 5 : 1$ . Do pomiarów wykorzystać naczynka wagowe. Do napromieniania odmierzyć 10 cm<sup>3</sup> roztworu A + 10 cm<sup>3</sup> roztworu B, wówczas grubość warstwy napromienianego roztworu wynosi 2,5cm. Przy tej grubości warstwy i długości fali  $\lambda < 333$  nm absorpcja promieniowania jest całkowita.

Przed rozpoczęciem napromieniania roztworu włączyć lampę na ok. 30 min.

Naczynko z badanym roztworem ustawić w pewnej odległości od palnika lampy, w takim położeniu, żeby płaszczyzna pionowa przechodząca przez środek palnika przechodziła przez środek naczynka z roztworem. Naczynko powinno znajdować się w jednakowej odległości od obu końców palnika. Roztwór podczas napromieniania powinien być mieszany cały czas,

dzięki czemu rozkład kwasu szczawowego jest wprost proporcjonalny do czasu napromieniania.

#### Obliczenia

Intensywność promieniowania (I) jest wyrażona wzorem:

$$I = \frac{A}{\Delta t \cdot S}$$

gdzie: A – ilość energii pochłoniętej przez roztwór,  
 $\Delta t$  – czas napromieniania [min],  
S - powierzchnia napromieniania roztworu [cm<sup>2</sup>]

$$A = \frac{q \cdot h \cdot c}{\lambda}$$

gdzie: q – ilość kwantów promieniowania pochłonięta przez roztwór  
h – 6,624 · 10<sup>-34</sup> J·sek – stała Plancka  
c – 2,998 · 10<sup>10</sup> cm/sek  
 $\lambda$  – 2,54 · 10<sup>-5</sup> cm – długość fali promieniowania

$$I = \frac{q \cdot h \cdot c}{\lambda \cdot \Delta t \cdot S} \quad \text{i} \quad q = \frac{N \cdot m}{\Phi}$$

gdzie: N – 6,024 · 10<sup>23</sup> - liczba Avogadro  
m – liczba moli kwasu szczawowego rozłożona pod wpływem promieniowania  
 $\Phi$  – wydajność kwantowa – liczba cząsteczek kwasu szczawowego ulegających rozkładowi pod wpływem absorpcji jednego kwantu promieniowania.  
Dla promieniowania o długości fali  $\lambda = 254$  nm,  $\Phi = 0,602$

$$I = \frac{N \cdot h \cdot c \cdot m}{\lambda \cdot \Phi \cdot \Delta t \cdot S}$$

Po podstawieniu wielkości stałych:

$$I = 7.824 \cdot 10^5 \cdot m / \Delta t \cdot S \text{ [J/(cm}^2 \cdot \text{min)]}$$

Liczbę moli rozłożonego kwasu szczawowego oznaczyć manganometrycznie. Naświetlony roztwór przenieść ilościowo do erlenmeyerki, naczynko przepłukać 5 razy wodą destylowaną z tryskawki. Roztwór w erlenmeyerce zakwasić 3 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1:4) i miareczkować na gorąco roztworem manganianu (VII) potasu o znanym stężeniu. Wykonać również ślepe próby.

#### Opracowanie wyników

Zapisać równania reakcji zachodzącej w aktynometrze uranylowo-szczawianowym.

Przedstawić obliczenia z analizy miareczkowej.

Zapisać równanie reakcji utleniania i redukcji: jony manganianu (VII) + kwas szczawowy.

Zestawić wyniki w tabeli.

Podać:

v – objętość roztworu KMnO<sub>4</sub> [cm<sup>3</sup>] zużyta na zmiareczkowanie napromienianego roztworu,  
v<sub>0</sub> - objętość roztworu KMnO<sub>4</sub> [cm<sup>3</sup>] zużyta na zmiareczkowanie ślepej próby (średnia z 2 miareczkowań),  
m – liczba moli kwasu szczawowego rozłożona pod wpływem promieniowania.

Tabela. Wyniki oznaczania natężenia promieniowania lampy UV za pomocą aktynometru uranylowo-szczawianowego

Czas napromieniania [min]	V [cm <sup>3</sup> ]	m	Natężenie promieniowania [J/min·cm <sup>2</sup> ]
15			
20			
25			
30			
Średnia wartość natężenia promieniowania			

Sformułuj wnioski.

### Literatura

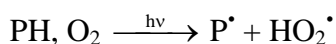
- W. G. Leighton, G. S. Forbes, J. Am. Chem. Soc. 52 (1930) 3139.
- G. S. Forbes, L. J. Heidt, J. Am. Chem. Soc. 56 (1934) 2363.
- L. J. Heidt, G. S. Forbes, J. Am. Chem. Soc. 56 (1934) 2365.
- Fotochemia polimerów. Teoria i zastosowanie, praca zbiorowa, red. Pączkowski J., Wydawnictwo Uniwersytetu Mikołaja Kopernika, Toruń 2003.
- Z. Stasicka, Procesy fotochemiczne w środowisku, Wydawnictwo Uniwersytetu Jagiellońskiego, Kraków 2001.
- S. Paszyc, Podstawy fotochemii, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1992.
- P. Suppan, Chemia i światło, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1997.

## Rozdział 14. Fotodegradacja polimerów

Promieniowanie UV wywołuje reakcje fotochemiczne w polimerach. Pękanie łańcuchów, utlenianie, sieciowanie oraz inne specyficzne reakcje charakterystyczne dla danego polimeru lub grupy polimerów są reakcjami fotochemicznymi. Degradację rozumie się jako reakcje pękania łańcuchów polimerowych. Ten proces ma miejsce zarówno w obecności jak i w nieobecności tlenu. W obecności tlenu, oprócz degradacji, zachodzi również utlenianie polimeru. Ogólnie przyjmuje się, że proces fotodegradacji utleniającej składa się z trzech etapów:

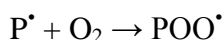
1. Inicjowanie, w którym powstają wolne rodniki.
2. Propagacja, w którym wolne rodniki reagują z tlenem tworząc rodniki alkoksyłowe i nadtlenkowe oraz wtórne reakcje wolnych rodników.
3. Terminacja, w którym wolne rodniki reagują ze sobą kończąc reakcje fotochemiczne w polimerze.

Proces inicjowania rozpoczyna się w wyniku absorpcji kwantu promieniowania przez grupy chromoforowe obecne w strukturze polimeru lub stanowiące defekty strukturalne, albo przez związki chemiczne, które nie są związane z polimerem a stanowią zanieczyszczenia, zdolne do absorpcji promieniowania:

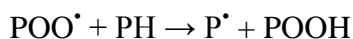


PH – polimer,  $P^\bullet$  - rodnik polimerowy (makrorodnik),  $HO_2^\bullet$  - rodnik wodoronadtlenkowy.

Etap propagacji obejmuje reakcje makrorodników z tlenem atmosferycznym z utworzeniem makrorodnika nadtlenkowego ( $POO^\bullet$ ):

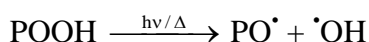


Te makrorodniki nadtlenkowe ( $POO^\bullet$ ) są w stanie oderwać atom wodoru z cząsteczki polimeru i w wyniku takiej reakcji powstaje rodnik polimerowy ( $P^\bullet$ ) i polimer z grupą wodoronadtlenkową ( $POOH$ ):

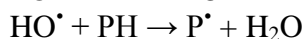
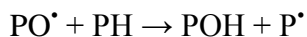


Trzeciorzędowe atomy węgla łatwiej ulegają reakcji oderwania atomu wodoru niż drugorzędowe lub pierwszorzędowe atomy węgla.

Grupy wodoronadtlenkowe w łańcuchu polimerowym mogą ulegać fotolizie lub termolizie:

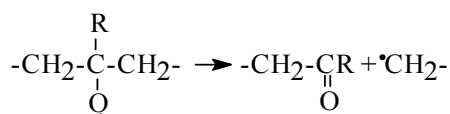


Powstałe w powyższej reakcji rodniki alkoksyłowe ( $PO^\bullet$ ) i rodniki wodorotlenowe ( $\bullet OH$ ) mogą oderwać atom wodoru z polimeru (PH) z utworzeniem kolejnych rodników polimerowych ( $P^\bullet$ ):



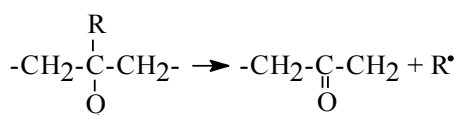
Rodniki alkoksyłowe ( $PO^\bullet$ ) uczestniczą w wielu reakcjach:

a) pękanie wiązania w pozycji  $\beta$  do rodnika:

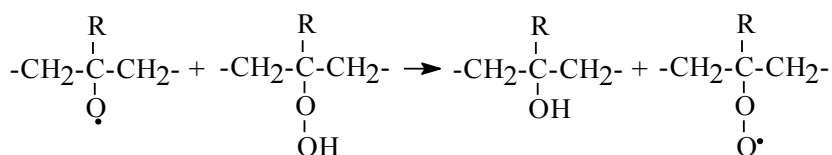


W tej reakcji, w wyniku fragmentacji łańcucha polimerowego, powstają produkty zawierające na końcu łańcucha grupy karbonyłowe oraz rodniki polimerowe.

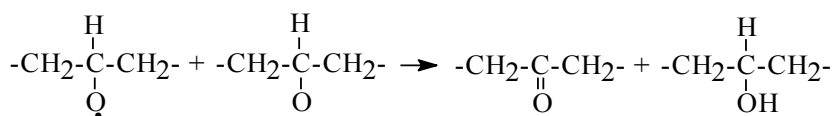
b) utworzenie grupy ketonowej w łańcuchu polimerowym:



c) rozkład grup wodoronadtlenkowych spowodowany rodnikiem alkoksylowym:

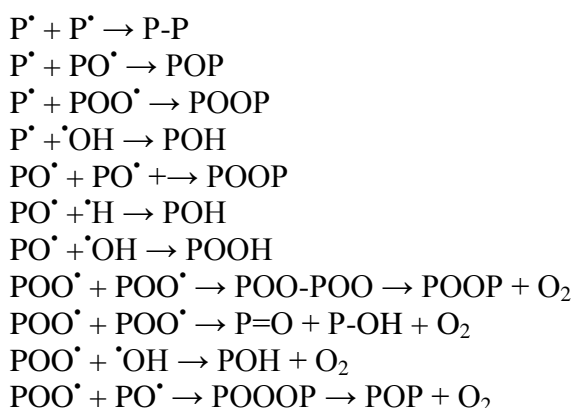


d) reakcja między dwoma rodnikami alkoksylowymi prowadząca do utworzenia produktów z grupami karbonyłowymi lub wodorotlenowymi:



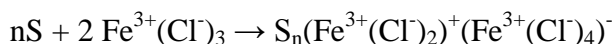
Grupy karbonylowe są zdolne do absorpcji promieniowania UV i mogą ulegać reakcjom Norrish'a I lub II.

Reakcje terminacji kończą fotodegradację utleniającą polimeru. Rodniki polimerowe, jak również rodniki małowcząstkowe, mogą reagować ze sobą i tworzyć często usieciowane struktury:



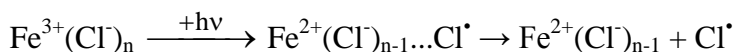
W trakcie napromieniania polimerów powstają związki małowcząstkowe i produkty gazowe, które opuszczają układ.

Wpływ soli metali przejściowych na przebieg reakcji fotochemicznych w polimerach zależy od rodzaju polimeru i rodzaju metalu. Sole metali przejściowych mogą przyspieszać lub hamować procesy fotochemiczne w polimerach. Chlorek żelaza (III), rozpuszczony w acetonitrylu, występuje w formie jonów  $\text{FeCl}_4^-$ , co zostało potwierdzone metodą spektroskopii UV-Vis. Te jony tworzą się zgodnie z reakcją:



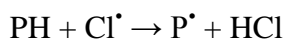
gdzie S oznacza rozpuszczalnik

Pod wpływem napromieniania UV jony  $\text{FeCl}_4^-$  ulegają fotolizie:





W tej reakcji powstają reaktywne atomy chloru, które są w stanie oderwać atom wodoru od cząsteczki polimeru z utworzeniem rodnika polimerowego ( $P^{\bullet}$ ), mogącego brać udział w wielu reakcjach przyczyniając się do degradacji polimeru:



Ponadto sole nieorganiczne mogą brać udział w wielu innych reakcjach fotochemicznych.

W czasie napromieniania roztworu polimeru zmienia się ciężar cząsteczkowy polimeru wskutek reakcji pękania łańcuchów. Do badań fotodegradacji polimeru często stosuje się metody wiskozymetryczne. Wielkością otrzymywaną z tych pomiarów pośrednio jest graniczna liczna lepkościowa  $[\eta]$  zwana też lepkością istotną, która dostarcza informacji o degradacji polimeru. Przeprowadzając pomiary wiskozymetryczne otrzymujemy stosunek lepkości  $\eta_{rel}$ , inaczej lepkość względną, czyli lepkość roztworu polimeru  $\eta$  do lepkości rozpuszczalnika  $\eta_0$ :

$$\eta_{rel} = \eta/\eta_0 = (dt)/(d_0t_0)$$

gdzie:  $d$ -gęstość roztworu polimeru,  $d_0$ -gęstość rozpuszczalnika.

W przypadku rozcieńczonych roztworów polimerów, a tylko takimi się posługujemy, gęstość roztworu polimeru nie różni się znacząco od gęstości rozpuszczalnika. W praktyce pomiary lepkościowe sprowadzają się do pomiarów czasu wypływu roztworu polimeru  $t$  do czasu wypływu czystego rozpuszczalnika  $t_0$ :

$$\eta_{rel} = t/t_0.$$

Następnie oblicza się lepkość specyficzną  $\eta_{sp}$  ( $\eta_{sp} = \eta_{rel} - 1$ ). Jest wiele równań służących do wyznaczenia granicznej liczby lepkościowej, włączając również metody jednego punktu. Metodą jednego punktu wyznaczenia GLL jest równanie Solomona i Ciuta:

$$[\eta] = \frac{\sqrt{2}}{c} (\eta_{sp} - \ln \eta_{rel})^{1/2}$$

gdzie:  $c$ -stężenie roztworu polimeru [ $g/cm^3$ ].

Pomiary wiskozymetryczne przeprowadza się w zmodyfikowanym wiskozymetrze Ubbelohde'a. Roztwór polimeru można napromieniać bezpośrednio w takim wiskozymetrze, ponieważ zbiornik, w którym znajduje się badany roztwór, wykonany jest ze szkła kwarcowego. Na rysunku 3 przedstawiony jest przykładowy wiskozymetr kwarcowy.



Rysunek 3. Wiskozymetr do badań fotochemicznych.

### Ćwiczenie. Fotodegradacja poli(tlenku etylenu) w roztworze

**Cel:** Celem ćwiczenia jest wyznaczenie granicznej liczby lepkościowej (GLL) roztworu poli(tlenku etylenu) (PEO) w acetonitrylu i poli(tlenku etylenu) z dodatkiem chlorku żelaza (III) po naświetlaniu roztworów promieniowaniem UV oraz określenie wpływu chlorku żelaza (III) na reakcje przebiegające w PEO. Wzór PEO:  $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n$ .

**Aparatura:** niskociśnieniowa lampa rtęciowa TUV 30 W, wiskozymetry kwarcowe.

**Odczynniki:** PEO  $M_w = 100\ 000$ ; 1% (m/v) roztwór PEO w acetonitrylu i roztwór PEO z dodatkiem 1%  $\text{FeCl}_3$ .

**Bezpieczeństwo:** Należy chronić oczy i skórę przed promieniowaniem UV stosując odpowiednie okulary, maski i rękawice.

#### Wykonanie zadania:

- 1) Przygotować 1% (m/v) roztwór PEO w acetonitrylu w kolbie na  $50\ \text{cm}^3$ .
- 2) Przygotować roztwór PEO w acetonitrylu z dodatkiem  $\text{FeCl}_3$  w kolbie na  $25\ \text{cm}^3$ . (skład roztworu: 0,01%  $\text{FeCl}_3$  + 0,99% PEO w  $25\ \text{cm}^3$ ); odważyć odpowiednią ilość  $\text{FeCl}_3$  (0,0025g) i odmierzyć odpowiednią ilość przygotowanego w punkcie 1 roztworu PEO (0,2475g, znajduje się w  $24,75\ \text{cm}^3$  roztworu). Wykonać odpowiednie obliczenia w zależności od ilości odważonych substancji, tak żeby zachować skład roztworu: 0,01%  $\text{FeCl}_3$ :0,99% PEO .

Umieścić w wiskozymetrze  $16\ \text{cm}^3$  roztworu 1 przesączonego przez lejek Schotta G-2. W drugim wiskozymetrze umieścić  $16\ \text{cm}^3$  roztworu 2 przesączonego przez lejek Schotta G-2. Wiskozymetry termostatować 10 min w  $20^\circ\text{C}$ . Zmierzyć czasy wypływu roztworów przez kapilarę wiskozymetru, wykonać ok. 4 pomiary, które mogą się różnić najwyżej o 0,1 s.

Następnie roztwory w wiskozymetrach naświetlić niskociśnieniową lampą rtęciową 15 min. Odległość od lampy powinna wynosić 3,5 – 4 cm. Za każdym razem należy umieszczać wiskozymetry w tym samym położeniu. Po naświetlaniu wiskozymetry umieścić w termostacie na 10 min. i ponownie zmierzyć czasy wypływu roztworów przez kapilarę. Wykonać pomiary dla czasów naświetlania 15 min., 30 min., 60 min.

Po zakończeniu zadania umyć wiskozymetry acetonitrylem i zmierzyć czasy wypływu czystego rozpuszczalnika przesączonego przez lejek Schotta G2.

### Opracowanie wyników:

- a) W oparciu o zmierzone czasy wypływu roztworów i rozpuszczalnika wyznaczyć GLL roztworu PEO i PEO z dodatkiem FeCl<sub>3</sub> przed naświetlaniem i po różnych czasach naświetlania korzystając z równania Solomona-Ciuty [1, 2]:

$$[\eta] = \frac{\sqrt{2}}{c} (\eta_{sp} - \ln \eta_{rel})^{1/2}$$

gdzie  $\eta_{sp}$  i  $\eta_{rel}$  są lepkością specyficzną i względną, a c jest stężeniem roztworu polimeru w g/cm<sup>3</sup>.

Wyniki zestawień w tabelce:

Czas napromieniania [min.]	GLL PEO	GLL PEO+FeCl <sub>3</sub>
0		
15		
30		
60		

- b) Na podstawie uzyskanych wyników zaproponować przebieg reakcji fotochemicznych zachodzących w poli(tlenku etylenu) pod wpływem naświetlania UV oraz określić wpływ FeCl<sub>3</sub> na te reakcje.

### Literatura:

1. J. F. Rabek, Polymer Photodegradation. Mechanisms and experimental methods. Chapman & Hall, London Glasgow Weinheim New York Tokyo Melbourne Madras, 1995.
2. Praca zbiorowa pod red. J. Pączkowskiego, Fotochemia polimerów. Teoria i zastosowanie, Wydawnictwo UMK, Toruń, 2003.
3. L. Huppenthal, Roztwory polimerów, Wydawnictwo Naukowe UMK, Toruń, 2008
4. H. Kaczmarek, Efekty przyspieszania fotochemicznego rozkładu polimerów przez substancje mało- i wielkocząsteczkowe, Uniwersytet M. Kopernika, Toruń, 1998.
5. J. F. Rabek, J. Lucki, B. J. Qu, W. F. Shi, Macromolecules, 24 (1991) 836-843.
6. G. F. Solomon, I. Z. Ciuta, J. Appl. Polym. Sci., 6 (1962) 683-686.
7. K. K. Chee, J. Appl. Polym. Sci., 34 (1987) 891-899.
8. W. N. Cwietkow, Struktura makrocząsteczek w roztworach, WNT, Warszawa, 1968.

## Rozdział 15. Wpływ promieniowania UV na właściwości powierzchniowe polimerów

Swobodna energia powierzchniowa (SFE) równa jest liczbowo pracy jaka jest potrzebna do utworzenia nowej jednostki powierzchni podczas rozdziału dwóch faz znajdujących się w równowadze w odwracalnym procesie izotermicznym. Jednostką swobodnej energii powierzchniowej jest  $\text{mJ/m}^2$ . Często zamiennie stosuje się pojęcie napięcia powierzchniowego, którego jednostką jest  $\text{mN/m}$ , siła działająca na jednostkę długości. Związek między napięciem powierzchniowym i swobodną energią powierzchniową jest następujący:  $\text{mJ/m}^2 = \text{mN/m}$ . Swobodna energia powierzchniowa ciał stałych, w tym także polimerów, może być wyznaczona jedynie metodami pośrednimi, np. poprzez pomiary kąta zwilżania dwiema lub trzema cieczami pomiarowymi różniącymi się polarnością.

Wyznaczenie swobodnej energii powierzchniowej opiera się na równaniu Young'a:

$$\sigma_{SV} = \sigma_{SL} + \sigma_{LV}\cos\Theta_Y$$

gdzie:  $\sigma_{SV}$  – międzyfazowe napięcie powierzchniowe na granicy faz: ciało stałe – para nasycona cieczy

$\sigma_{SL}$  – międzyfazowe napięcie powierzchniowe na granicy faz: ciało stałe - ciecz

$\sigma_{LV}$  – międzyfazowe napięcie powierzchniowe na granicy faz: ciecz – para nasycona cieczy (dla cieczy jest to napięcie powierzchniowe)

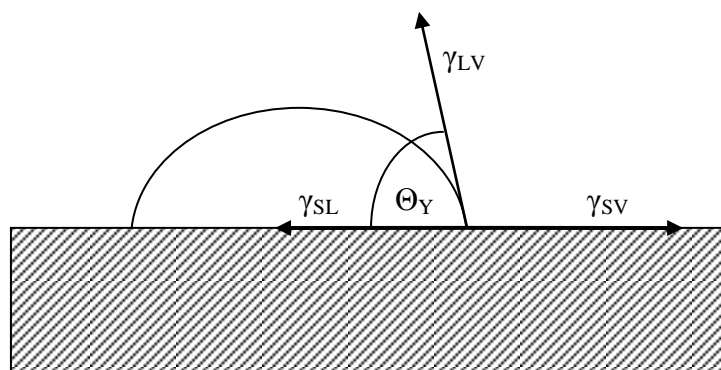
$\Theta_Y$  – równowagowy kąt zwilżania lub kąt Young'a, utworzony przez styczną do powierzchni kropli cieczy w punkcie styku trzech faz: stałej, ciekłej, gazowej.

Równanie Young'a można również wyrazić następująco:

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV}\cos\Theta_Y$$

gdzie:  $\gamma$  odnosi się do swobodnej energii powierzchniowej.

Równanie Young'a można przedstawić w postaci graficznej:



Rysunek 4. Kropla cieczy na powierzchni ciała stałego.

Żeby uzyskać zadowalające wyniki badań kąta zwilżania, badana powierzchnia musi być sztywna, nieruchoma, o małej chropowatości powierzchni, jednorodna i pozbawiona zanieczyszczeń. Ponieważ trudno jest spełnić wszystkie te warunki, więc może to być przyczyną powstawania błędów podczas pomiarów i odchylenia od równowagowego kąta zwilżania.

Do celów obliczeniowych stosuje się równanie Younga w prostszej postaci:

$$\gamma_s = \gamma_{sL} + \gamma_L \cos \Theta$$

gdzie:  $\gamma_s$  – swobodna energia powierzchniowa polimeru w próżni,  
 $\gamma_L$  – swobodna energia powierzchniowa cieczy pomiarowej,  
 $\Theta$  – kąt zwilżania badanej powierzchni rzeczywistej.

Powierzchnie hydrofobowe charakteryzują się dużymi wartościami kąta zwilżania, natomiast powierzchnie hydrofilowe mają małe kąty zwilżania.

Wartość swobodnej energii powierzchniowej ( $\gamma_s$ ) jest obliczana na podstawie kątów zwilżania wyznaczonych dwiema cieczami pomiarowymi, różniącymi się polarnością. Jedną z metod wyznaczania swobodnej energii powierzchniowej jest metoda Owensa-Wendta, w której przyjmuje się, że swobodna energia powierzchniowa dzieli się na dwie składowe: dyspersyjną ( $\gamma_s^d$ ) i polarną ( $\gamma_s^p$ ):

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p$$

Całkowita swobodna energia powierzchniowa ciał stałych zależy od oddziaływań międzycząsteczkowych różnego typu, takich jak oddziaływania dyspersyjne (van der Waalsa) i polarne, włączając oddziaływania kwasowo-zasadowe, i jest sumą wszystkich tych składników.

Taki podział i opis swobodnej energii powierzchniowej doprowadził do następującego równania:

$$\gamma_{sL} = \gamma_s + \gamma_L - 2(\gamma_s^d \gamma_L^d)^{0,5} - 2(\gamma_s^p \gamma_L^p)^{0,5}$$

gdzie: indeks  $s$  odnosi się powierzchni polimeru,  
 indeks  $L$  odnosi się do cieczy pomiarowej.

Z połączenia powyższego równania i prostszej formy równania Younga otrzymujemy następującą zależność:

$$\frac{\gamma_L(1 + \cos \Theta)}{2} = (\gamma_s^d \gamma_L^d)^{0,5} + (\gamma_s^p \gamma_L^p)^{0,5}$$

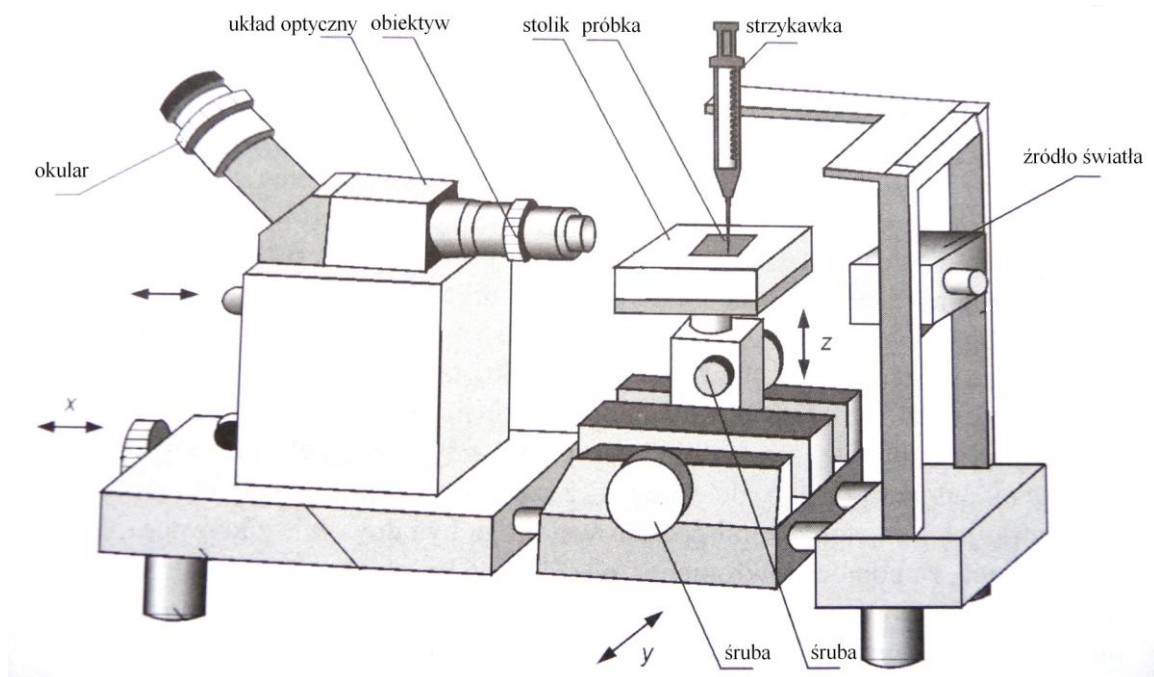
Z tego równania można wyznaczyć  $\gamma_s$  jeśli znane są wartości  $\gamma_L^d$  i  $\gamma_L^p$  dwóch cieczy pomiarowych. Zwykle jedna z cieczy ma dużą wartość  $\gamma_L^p$  i małą wartość  $\gamma_L^d$  (np. woda), a druga - małą wartość  $\gamma_L^p$  i dużą wartość  $\gamma_L^d$  (np. diiodometan). W ten sposób otrzymujemy układ równań, gdzie  $\Theta_1$  odnosi się do kąta zwilżania wodą, a  $\Theta_2$  - do kąta zwilżania diiodometanem:

$$(\gamma_s^d)^{0,5} + 1,53 (\gamma_s^p)^{0,5} = 7,80 (1 + \cos \Theta_1)$$

$$(\gamma_s^d)^{0,5} + 0,22 (\gamma_s^p)^{0,5} = 3,65 (1 + \cos \Theta_2)$$

Ostatecznie otrzymujemy swobodną energię powierzchniową  $\gamma_s$ , która jest sumą  $\gamma_s^p$  i  $\gamma_s^d$ .

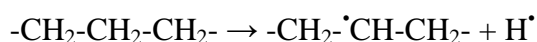
Urządzeniem służącym do pomiarów kąta zwilżania jest goniometr. Na rysunku 5 przedstawiony jest schemat takiego urządzenia. Nowe aparaty są wyposażone w kamerę video i oprogramowanie, umożliwiające zarejestrowanie i zanalizowanie obrazu kropli cieczy pomiarowej na powierzchni ciała stałego. Ponadto nowe aparaty posiadają automatyczny system dozowania cieczy pomiarowej.



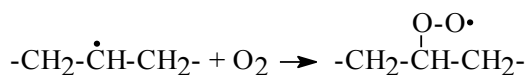
Rysunek 5. Goniometr do pomiarów kąta zwilżania.

Pomiary kąta zwilżania są wykorzystywane do oceny zmian swobodnej energii powierzchniowej polimerów poddanych działaniu różnych czynników chemicznych lub fizycznych. Jednym z takich czynników fizycznych przyczyniających się do zmian na powierzchniach polimerów jest promieniowanie UV, które powoduje degradację, utlenianie, sieciowanie polimerów. Zmiany polarności powierzchni polimerów spowodowane reakcjami fotoutleniania mogą być badane za pomocą goniometru. Polimerem, na przykładzie którego można przedstawić te reakcje jest polietylen (PE), o wzorze  $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$ . Polietylen nie powinien absorbować promieniowania UV, ponieważ nie posiada grup, które mogą absorbować promieniowanie powyżej 200 nm. Jednak polimer ten ulega fotodegradacji utleniającej z powodu obecności wewnętrznych i zewnętrznych zanieczyszczeń, posiadających grupy chromoforowe zdolne do absorpcji promieniowania UV i zainicjowania przemian fotochemicznych.

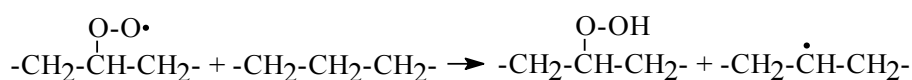
W pierwszym etapie, inicjowania, tworzą się wolne rodniki:



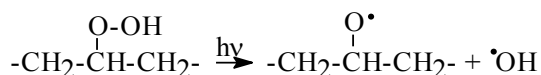
Następny etap to propagacja obejmująca różnorodne reakcje, przede wszystkim reakcje rodników polimerowych z tlenem, w wyniku których powstają makrorodniki nadtlenkowe:



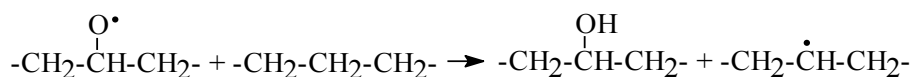
Makrorodniki nadtlenkowe mogą oderwać atom wodoru z tej samej lub sąsiedniej makrocząsteczki i utworzyć produkty z grupami wodoronadtlenkowymi oraz rodniki polimerowe:



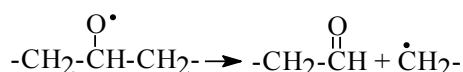
Rodniki polimerowe biorą udział w kolejnych reakcjach utleniania, a grupy wodoronadtlenkowe ulegają fotolizie:



Obydwa rodniki biorą udział w wielu reakcjach, np. oderwania atomu wodoru od tej samej lub innej makrocząsteczki, z utworzeniem produktów zawierających grupy wodorotlenowe:

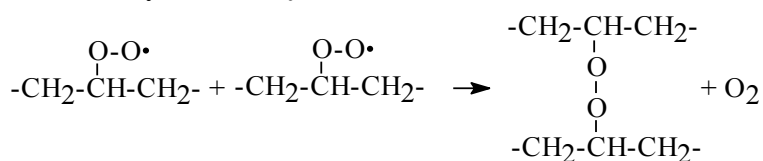


Rodniki alkoksyłowe mogą również ulegać reakcji rozerwania wiązania w położeniu β do rodnika z utworzeniem produktów zawierających grupy karbonyłowe oraz kolejnych makrorodników:

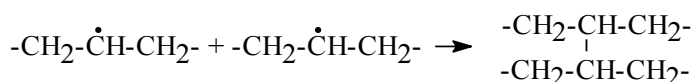


Wszystkie rodniki i makrorodniki mogą uczestniczyć w wielu kolejnych reakcjach powodując degradację, utlenianie, rozgałęzianie łańcucha i sieciowanie polimeru.

Etap terminacji jest ostatnim etapem fotodegradacji utleniającej polimerów. Rodniki powstałe w wyniku napromieniania polimeru łączą się ze sobą tworząc nieaktywne produkty. W obecności tlenu zakańczanie zachodzi głównie wskutek reakcji makrorodników nadtlennokowych ze sobą:



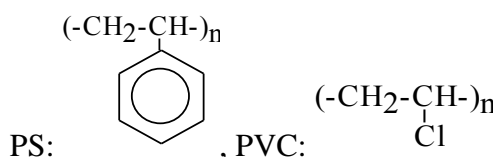
Przy braku tlenu nie powstają makrorodniki nadtlennokowe i alkoksyłowe, a obecne są tylko rodniki polimerowe, więc w etapie terminacji rodniki polimerowe łączą się ze sobą kończąc fotochemiczne procesy:



Promieniowanie UV przyczynia się do zmniejszenia ciężarów cząsteczkowych polimeru, zwiększenia polidispersyjności, tworzenia usieciowanych struktur i różnorodnych produktów zawierających grupy utlenione, takie jak: aldehydowe, ketonowe, kwasowe, estrowe, nadtlennki. Te grupy polarne wpływają na właściwości powierzchniowe polimerów.

### Ćwiczenie. Wpływ promieniowania UV na właściwości powierzchniowe folii polimerowej

**Cel:** Ocena zmian polarności folii z polistyrenu (PS) lub poli(chlorku winylu) (PVC) poddanej działaniu promieniowania UV. Wzory polimerów:



**Aparatura:** Skomputeryzowany aparat do pomiaru kąta zwilżania DSA 10 (Krüss, Niemcy), niskociśnieniowa lampa rtęciowa TUV 30 W, płytki szklane.

**Odczynniki:** Folia z PS lub PVC, metanol, woda zdejonizowana, diiodometan. taśma samoprzylepna.

**Bezpieczeństwo:** Należy chronić oczy i skórę przed promieniowaniem UV stosując odpowiednie okulary, maski i rękawice.

### **Wykonanie zadania:**

Folię polimerową umieścić na płytce szklanej i umocować jej brzegi za pomocą taśmy, tak żeby folia była dobrze naciągnięta, bez pofałdowań. Przygotować dwie identyczne próbki, przy czym należy zwrócić uwagę, żeby strona filmu polimerowego poddania napromienianiu była dla obu próbek ta sama. Powierzchnię folii przemyć metanolem w celu usunięcia zanieczyszczeń. Minimalna nawet obecność zanieczyszczeń, takich jak np. tłuszcz osadzony choćby monomolekularną warstwą na powierzchni, może zupełnie zniekształcić wynik pomiaru. Należy zwrócić uwagę, żeby metanol nie dostał się między folię a płytkę szklaną.

Jedną próbkę umieścić pod lampą UV na 1,5h. Drugą próbkę przeznaczyć do badania kąta zwilżania cieczami pomiarowymi.

Zmierzyć kąt zwilżania wodą zdejonizowaną (lub gliceryną) (ok. 10 kropli) i diiodometanem (ok. 10 kropli) dla próbki nienaświetlanej postępując zgodnie z instrukcją obsługi aparatu. Za wynik przyjmuje się średnią arytmetyczną wszystkich oznaczeń, po odrzuceniu wyników skrajnie różniących się. Powierzchnię folii po pomiarze kąta zwilżania jedną cieczą osuszyć bibułą. Następnie zmierzyć kąt zwilżania stosując drugą ciecz pomiarową, czyli diiodometan. Krople cieczy należy umieszczać w nowym, czystym miejscu na folii polimerowej. Po pomiarze powierzchnię folii osuszyć bibułą.

Obliczyć swobodną energię powierzchniową, jej składową polarną i dyspersyjną metodą Owensa-Wendta.

Wykonać pomiar kąta zwilżania wodą i diiodometanem dla próbki poddanej działaniu promieniowania UV postępując zgodnie z instrukcją obsługi aparatu. Obliczyć swobodną energię powierzchniową i jej składowe metodą Owensa-Wendta.






Porównać wyniki otrzymane przed i po naświetlaniu. Podać przyczyny zaobserwowanych zmian polarności folii polimerowej. Narysować wzór badanego polimeru i zaproponować mechanizm reakcji zachodzących na powierzchni, których skutki były obserwowane podczas pomiarów kąta zwilżania.

### **Literatura:**

1. Żenkiewicz M., Adhezja i modyfikowanie warstwy wierzchniej tworzyw wielkocząsteczkowych, WNT, Warszawa, 2000.
2. Dutkiewicz E. T., Physicochemistry of the surface, WNT, Warszawa, 1998.
3. Rabek J. F., Mechanisms of Photophysical Processes and Photochemical Reactions in Polymers, John Wiley & Sons, Chichester New York Brisbane Toronto Singapore, 1987.
4. Pigoń K., Ruziewicz Z., Chemia fizyczna cz. 1, PWN, Warszawa, 1986.
5. Wróbel A. M., Kryszewski M., Polymer, 1978, **19**, 900.
6. Rabek J. F., Sanetra A. K., Polimery, 1988, **33**, 404.
7. Yasuda H. Sharma A. K., J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 1981, **19**, 1285.
8. Hansen R. H., at all, J. Polym. Sci., Pt A., 1965, **3**, 2205.
9. Yasuda H., Macromol. Sci. Chem. A, 1976, **10**, 383.
10. Garbassi F., Morra M., Occhiello E., Polymer Surfaces from Physics to Technology, John Wiley and Sons, Chichester, 2000.



## Instrukcja obsługi aparatu do pomiaru kąta zwilżania z analizą kształtu kropli

1. Włącz komputer, a następnie aparat pomiarowy DSA10 Control Unit.
2. Uruchom program DSA.
3. Wybierz „File”, a następnie Open FG-Window lub wciśnij ikonę .
4. Wybierz ikonę , żeby obserwować na żywo igłę. „Żywy obraz” pojawia się na monitorze, powinno być białe okno.
5. Pojawia się okno „DSA Device Control Panel”, w którym należy wybrać opcję „Dosing” i wybrać strzykawkę S1. Następnie, jeśli strzykawka jest pusta należy ją napelnić cieczą wybierając opcję „Refill” i „Refill now”. Cieczą, która ma być użyta do pomiaru jest woda zdejonizowana lub gliceryna. Objętość cieczy 3  $\mu$ l.
6. W submenu „Option/Drop Type” wybierz opcję „Sessile Drop”.
7. W submenu „Option Subtype” wybierz właściwy kierunek kropli.  
Dla kropli, która spoczywa na poziomej płaszczyźnie należy wybrać „Normal Sessile Drop”.
8. Próbkę badanego polimeru umieść na stoliku (można zmieniać położenie stolika w poziomie i pionie za pomocą pokręteł przy tym stoliku).
9. Wprowadź igłę na obraz monitora. W menu “DSA Device Control Panel” wybierz opcję “N-pos” i za pomocą klawiatury (strzałki góra – dół) ustaw igłę w odległości ok. 1,5 średnicy igły od powierzchni badanej próbki.
10. Umieść obraz igły na środku obrazu monitora.
11. Wybierz „Option/Drop Info”. Pojawia się okno menu, w którym zawarte są rozmaite dane np. gęstość cieczy („Densities”, „Drop Phase” i „Embedding Phase”) oraz średnica igły (Diameter of the needle [mm]). Wprowadź odpowiednie dane (temperatura, gęstość cieczy pomiarowej: Densities, Drop Phase – gęstości cieczy pomiarowych znajdują na oddzielnej kartce, która leży przy aparacie).
12. W menu “DSA Device Control Panel” wybierz opcję „Dosing” i wytwórz kroplę o objętości 3  $\mu$ l wybierając zieloną strzałkę w górę. Informacja o objętości kropli pomiarowej (liq. vol [ $\mu$ ml]) znajduje się w oknie po prawej stronie, powinna być wpisana objętość - 3  $\mu$ l). Kroplę należy posadzić na próbce, nie zrzucić. Następnie podnieś igłę tak, żeby nie była widoczna na ekranie. Wybierz N-Pos i za pomocą strzałek z klawiatury podnieś igłę.
13. Użyj „Focusing Assistant”, by sprawdzić ostrość obrazu wciskając ikonę .  
Na ekranie pojawia się okno, w którym zwiększająca się ostrość obrazu wskazywana jest największą możliwą liczbą.  
Ustaw odległość między soczewkami a kroplą tak, by liczba w oknie była jak największa. Regulowanie odległości i ostrości przeprowadza się pokrętłami na kamerze. W przypadku informacji „na”, popraw ostrość lub zmień powiększenie.
14. Wciśnij ikonę , by zapamiętać obraz kropli.
15. Umieść linię podstawową (niebieska pozioma linia) na granicy próbki i cieczy wciskając odpowiednie strzałki z klawiatury.
16. By wykonać obliczenie kąta zwilżania należy wybrać metodę TANGENT 1<sup>(\*)</sup> z submenu „Profile/Contact Angle Using”. Obliczenia mogą być również wykonane poprzez wciśnięcie ikony .

17. Wyniki pomiarów kąta zwilżania pojawiają w oddzielnym oknie „Result-window”. Jeśli okno to nie jest widocznie na ekranie można je otworzyć wybierając „File”, a następnie opcję „Open Result-window”. Wyniki pomiarów łącznie z gęstością badanej cieczy i innymi parametrami kropli mogą być wyświetlane przez wciśnięcie ikony



18. Powtórz pomiar dla następnej kropli uprzednio „odmrażając” obraz przez kliknięcie

ikony z kamerą . Punkty 9-17.

19. Zapisz uzyskane wyniki do pamięci:

File, Save as

Na dysku D wybierz ścieżkę „Studenci” i nadaj nazwę swojemu plikowi.

20. Po zakończeniu pomiarów wydrukuj tabelkę wynikami.

21. Następnie należy wykonać pomiary kąta zwilżania dijdometanem. W związku z czym należy wybrać w menu „File” opcję „New result-window”, w którym będą zbierane wyniki pomiarów kąta zwilżania dijdometanem.

22. W oknie „DSA Device Control Panel” należy wybrać opcję „Dosing” i strzykawkę S2. Następnie, jeśli strzykawka jest pusta należy napełnić ją cieczą wybierając opcję „Refil” i „Refil now”. Objętość kropli dijdometanu 2  $\mu$ l.

23. Następnie należy powtórzyć zadania opisane w punktach od 8 do 20.

24. Dysponując wynikami pomiarów kąta zwilżania wodą/gliceryną i dijdometanem można obliczyć swobodną energię powierzchniową i jej składowe.

25. W menu „File” wybrać „Surface energy calculation” lub ikonę 

26. W otwartym oknie „Surface energy calculation” kliknąć prawym przyciskiem myszy i wybrać „Add”, otworzy się okno „Test liquid data...”, w którym wybrać „Browse In database...”. Wybrać badaną ciecz (woda/gliceryna) (Water - Busscher/ Glicerol-Busscher) i kliknąć na nią dwa razy lewym przyciskiem myszy. Dane dotyczące tej cieczy zostaną automatycznie wstawione w oknie „Test liquid data...”. W miejscu „Contact angle” wpisać zmierzoną wartość kąta zwilżania i potwierdzić przyciskiem „OK”. Dane pojawią się w oknie „Surface energy calculation”.

27. Powtórzyć działania w punkcie 26 wybierając drugą ciecz pomiarową: dijdometan (Busscher).

28. Gdy w oknie „Surface energy calculation” są dane obu cieczy pomiarowych, prawym przyciskiem myszy wybrać „Method”, a dalej „Owens-Wendt”. Gdy jest już ustalona metoda, prawym przyciskiem wybrać „Calculation”. Pojawi się nowe okno z danymi: swobodna energia powierzchniowa IFT (s), składowa polarna swobodnej energii powierzchniowej IFT (s,P) i, składowa dyspersyjna swobodnej energii powierzchniowej IFT (s,D). Spisać te dane. Jednostką swobodnej energii powierzchniowej jest  $\text{mJ/m}^2$ .

### (\* Metoda obliczeń „TANGENT 1”

Metoda ta wykorzystuje równanie przekroju stożkowego dla profilu kropli. Pochodna tego równania w punkcie przecięcia z podstawą daje nachylenie stycznej (tangens) w punkcie kontaktu trójfazowego, a stąd wartość kąta zwilżania.

## Rozdział 16. Obliczanie energii wzbudzenia w modyfikatorach polimerów pod wpływem promieniowania UV

### Cel ćwiczenia

Metody chemii obliczeniowej są obecnie jednym ze standardowych narzędzi stosowanych w chemii eksperymentalnej, gdzie używa się ich zarówno do interpretacji otrzymanych wyników jak i do przewidywania właściwości syntetyzowanych substancji. Rosnąca popularność metod obliczeniowych wśród eksperymentatorów skutkuje pojawieniem się programów pozwalających na graficzną obsługę pakietów obliczeniowych. Dzięki temu do efektywnego prowadzenia obliczeń nie jest konieczna dogłębna znajomość chemii kwantowej, ani znajomość obsługi systemu operacyjnego Linux, czy też jakiegokolwiek języka programowania.

Jednym z wielu dostępnych programów do wizualizacji cząsteczek jest program Gabedit. Został on wybrany ze względu na oferowaną możliwość tworzenia plików wsadowych do wielu pakietów obliczeniowych oraz możliwość graficznej prezentacji otrzymanych rezultatów (m.in.: widma UV-Vis, IR, orbitale molekularne, gęstość elektronowa). Istotną zaletą jest też możliwość użycia programu Gabedit na platformie Windows.

Ćwiczenie ma na celu przygotowanie studentów do wykorzystywania możliwości metod obliczeniowych przy pomocy programu Gabedit. W trakcie ćwiczeń student zapozna się ze sposobem konfiguracji programu, koniecznym do prowadzenia obliczeń na zdalnym klastrze obliczeniowym. Pozna sposoby budowania struktury cząsteczki, generowania plików wsadowych do pakietu obliczeniowego Gaussian oraz uzyskiwania potrzebnych informacji z plików wynikowych.

Zakładana jest znajomość przez studenta podstawowych pojęć z zakresu chemii kwantowej, zdobytych na wykładzie kursowym.

### Pierwsze logowanie

Podczas pierwszego logowania należy skonfigurować system w sposób umożliwiający efektywną pracę w przyszłości. Część wskazanych operacji nie jest niezbędna, lecz ich wykonanie spowoduje, że praca będzie zdecydowanie łatwiejsza, a system bardziej przyjazny. Ćwiczenia będą prowadzone na dwóch komputerach:

- lokalnym (pknk\_numer) – desktopie znajdującym się w pracowni; na nim będą przygotowywane i analizowane wszystkie pliki,
- zdalnym (boron.chem.umk.pl) – serwerze obliczeniowym znajdującym się w serwerowni; na nim będą prowadzone obliczenia.

Dane umożliwiające logowanie, czyli loginy oraz hasła zostaną podane na pracowni. Konta na tych komputerach muszą być skonfigurowane tak, aby komunikacja między nimi nie wymagała ciągłego podawania haseł. Możemy to uzyskać korzystając z tzw. klucza, który należy stworzyć na komputerze lokalnym i umieścić w odpowiednim miejscu na komputerze zdalnym. Ponadto warto ustawić zakładki umożliwiające graficzne łączenie z serwerem boron, dzięki czemu ewentualną pracę na plikach zdalnego konta będzie można prowadzić za pomocą narzędzi graficznych.

Po pierwszym zalogowaniu się na komputer lokalny należy:

- a) utworzyć klucz, za pomocą którego dostęp do konta na komputerze boron będzie odbywał się bez podawania haseł. W tym celu należy otworzyć terminal tekstowy (zakładka: *Programy/Aplikacje/Terminal*), wpisać w nim polecenie:

```
ssh-keygen
```

i zatwierdzić poprzez wciśnięcie przycisku enter, a następnie zgadzać się na domyślne opcje.

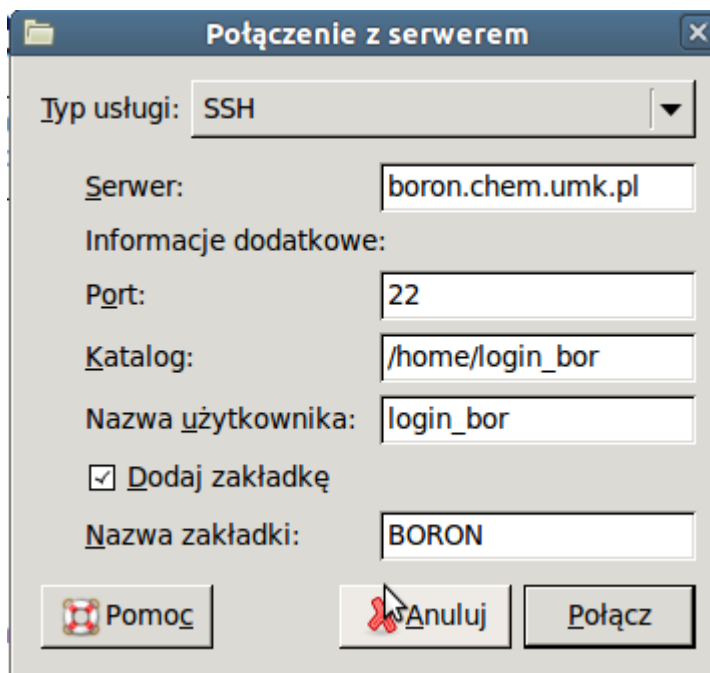
Klucz publiczny znajduje się w pliku: `/home/login_loc/.ssh/id_rsa.pub`

- b) zalogować się na koncie zdalnym za pomocą wydanego w terminalu polecenia:

```
ssh login_bor@boron.chem.umk.pl
```

`login_bor` oznacza tu nazwę użytkownika na serwerze boron. Po zatwierdzeniu enterem zgadzamy się na dodanie hosta boron do zaufanych komputerów, podajemy hasło, a następnie zgadzamy się na domyślne opcje przy generowaniu klucza na boronie. Po wykonaniu tych czynności należy się wylogować (komenda: `exit`).

- c) otworzyć graficzne połączenie z komputerem boron. W tym celu należy kliknąć zakładkę: *Miejsca/Połącz z serwerem* i uzupełnić pola w sposób wskazany na poniższym obrazku.



Po zatwierdzeniu należy podać hasło i zaznaczyć opcję: *Zapamiętanie hasła do wylogowania* i ponownie zatwierdzić. W wyniku tych operacji zostanie otworzone okno menedżera plików Nautilus.

- d) przenieść klucz publiczny z komputera lokalnego na boron. Podany schemat postępowania będzie wykorzystywał program Nautilus oraz edytor tekstu gedit. Aktywujemy okno menedżera plików i w zakładce: *Widok* zaznaczamy *Wyświetlanie ukrytych plików*. Menedżer plików pozwala nam na prace zarówno z plikami komputera lokalnego jak i zdalnego. Aby uniknąć problemów należy przed wykonywaniem operacji na plikach sprawdzać, na którym komputerze obecnie

pracujemy. Wchodzimy do katalogu domowego na komputerze **lokalnym**, znajdujemy katalog: `.ssh`, a w nim plik `id_rsa.pub`. Klikamy na ikonę pliku `id_rsa.pub`, co spowoduje otworenie go w edytorze `gedit`. Kopiujemy zawartość pliku (`Ctrl+C`) i wracamy do menedżera plików. Przechodzimy do katalogu domowego na **boronie** klikając na znajdujący się po lewej stronie okna menedżera napis: *sftp dla login\_bor na boron.chem.umk.pl*. Tam znajdujemy katalog `.ssh`. Klikamy na ikonę pliku `authorized_keys`. Pojawi się informacja o tym, że plik ma nieznaną rozszerzenie. Klikamy *Wybór programu*, zaznaczamy: *Edytor tekstu* i zatwierdzamy. Gdy plik zostanie otwarty w programie `gedit`, ustawiamy kursor myszki na końcu pliku i wklejamy do niego zawartość bufora `Ctrl+V`. Należy uważać, żeby wklejenie klucza z komputera lokalnego nie zepsuło struktury pliku, dlatego właśnie najlepiej wstawiać nowy klucz na końcu pliku.

Zapisujemy plik i zamykamy edytor.

- e) ponownie zalogować się na konto na boronie (`ssh login_bor@boron.chem.umk.pl`). Jeżeli zalogowanie nastąpi bez pytania o hasło, to wszystko przebiegło pomyślnie. W przeciwnym wypadku należy poprosić prowadzącego o pomoc.

### Praca na komputerze lokalnym

Praca na komputerze lokalnym będzie odbywała się głównie z wykorzystaniem interfejsów graficznych, lecz czasami wygodniejsze będzie użycie terminala. Stąd warto poznać kilka poleceń, takich jak:

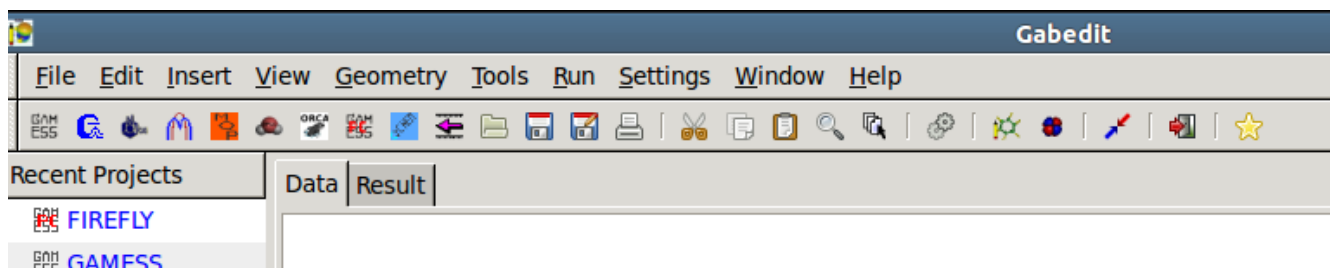
- a) `cd adres` – przejdź do katalogu `adres`
- b) `cp zrodlo przeznaczenie` – skopiuj `zrodlo` na `przeznaczenie`
- c) `mv zrodlo przeznaczenie` – przenieś `zrodlo` na `przeznaczenie` (używane często do zmiany nazwy pliku)
- d) `rm adres` – usuwa plik `adres`
- e) `ls` - wyświetla zawartość bieżącego katalogu

### Przykładowe zadanie: Widmo UV-Vis aniliny

Zadanie to ma na celu przedstawienie sposobu prowadzenia obliczeń widma absorpcyjnego aniliny przy pomocy programu `Gabedit` i pakietu obliczeniowego `Gaussian`. Obliczenia będą składały się z dwóch etapów: optymalizacja geometrii z charakterystyką punktu stacjonarnego i wyznaczenia przejść elektronowych w geometrii optymalnej. Obliczenia będą prowadzone z wykorzystaniem metody DFT (funkcjonał `B3LYP`), w bazie `6-31G(d)`.

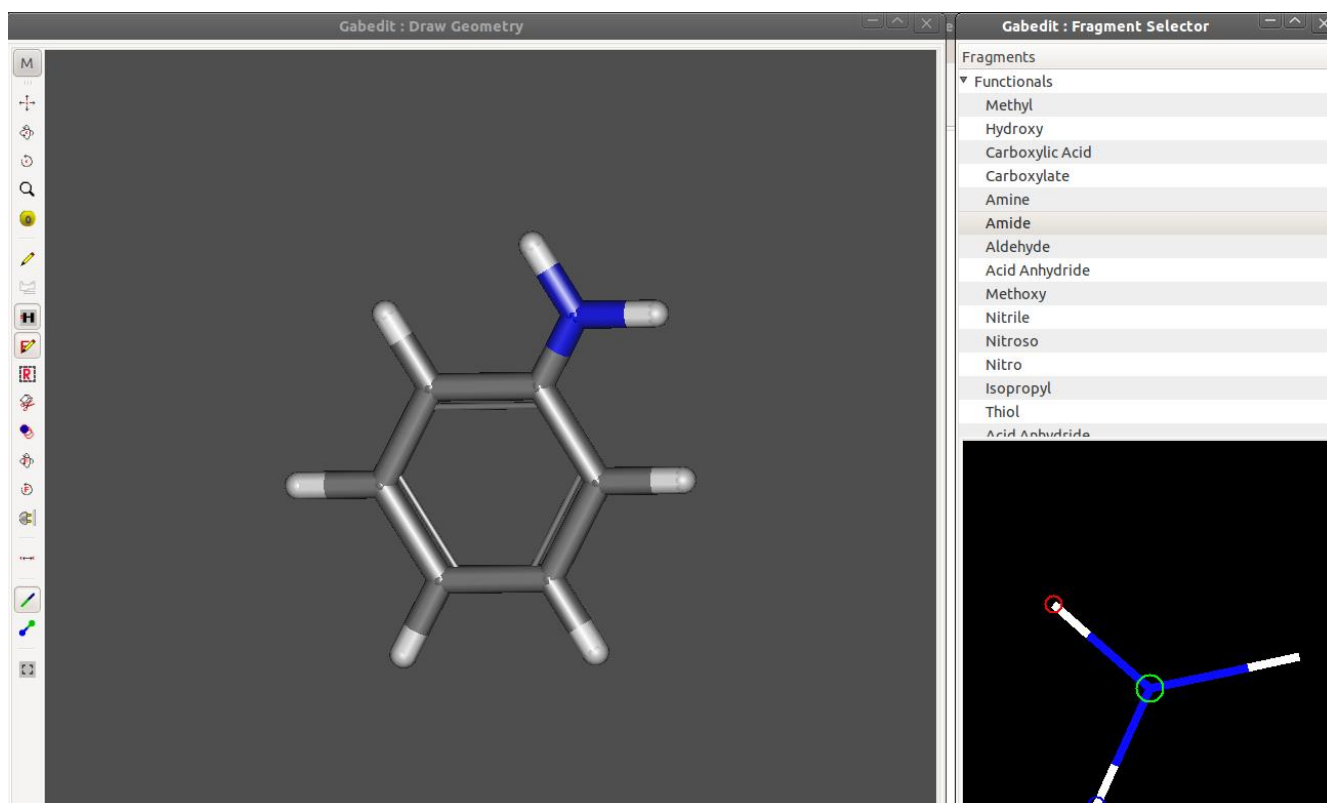
**Uwaga:** zanim przejdziemy do pracy, należy utworzyć katalog: `anilina`, w którym będziemy przechowywać wszystkie pliki dla tego zadania.

Uruchamiamy program `Gabedit` korzystając z zakładki: *Programy/Naukowe/Gabedit QC-GUI*, bądź wydając w terminalu polecenie `gabedit`. Przy pierwszym uruchomieniu programu pojawią się okna pozwalające na ustawienie parametrów takich jak katalog programu, kolory atomów, rodzaje czcionek. Akceptujemy wartości pojawiające się domyślnie. Potrzebne zmiany zostaną dokonane później. Po zatwierdzeniu domyślnych opcji, pojawi się okno `gabedita`:

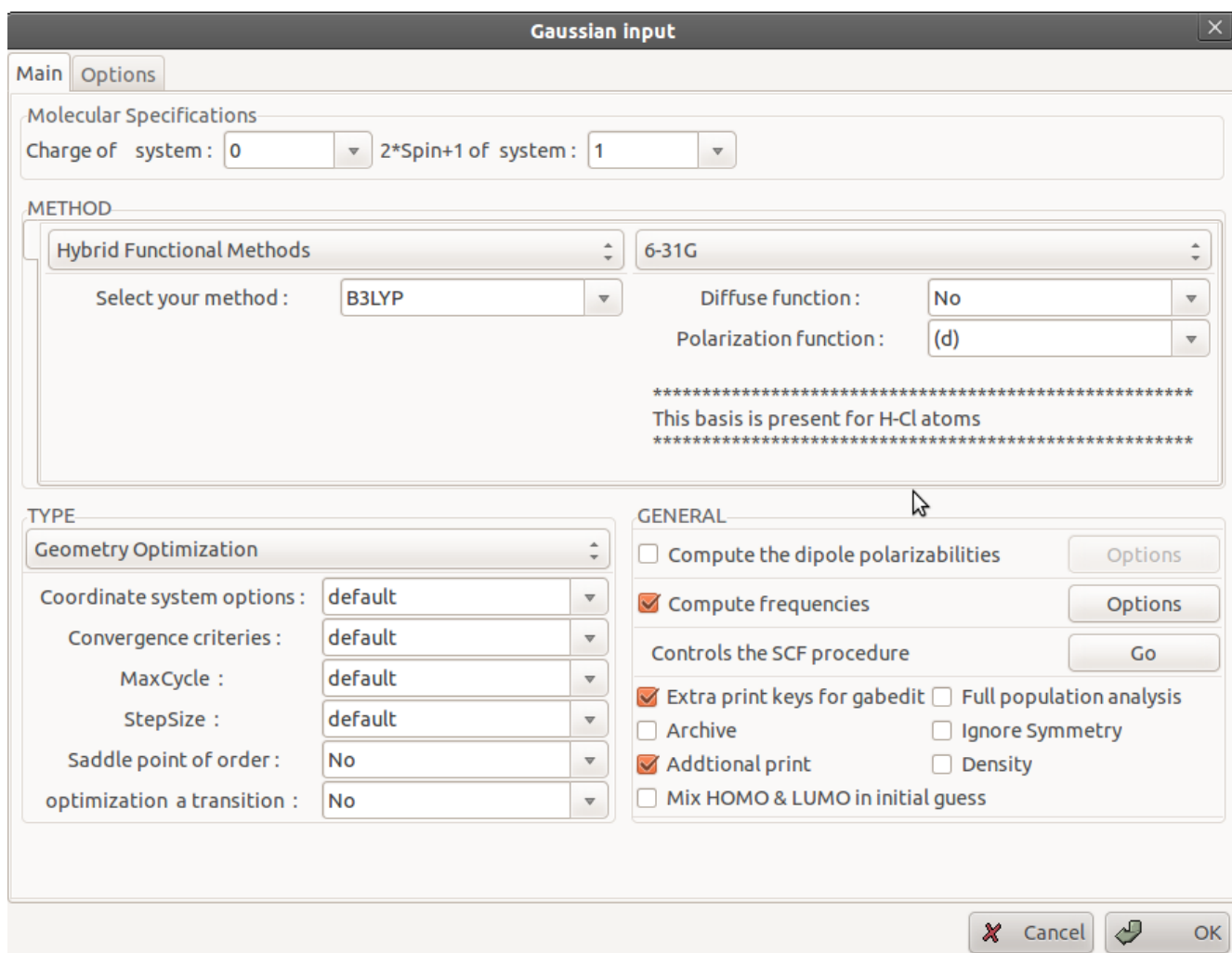


Klikając *Settings/Preferences* otworzymy okno, w którym będziemy mieli możliwość ustawienia domyślnego protokołu sieciowego oraz systemu kolejowania na zdalnym komputerze. Po kliknięciu zakładki *Network* wybieramy protokół *ssh*. Następnie w zakładce *Batch* ustawiamy typ kolejki *PBS*. Zatwierdzamy wciskając przycisk: *Save&Apply&Close*

Aby przeprowadzić optymalizację geometrii aniliny potrzebujemy geometrii wstępnej (w postaci tablicy współrzędnych xyz bądź macierzy Z). Możemy ją utworzyć korzystając z edytora geometrii dostępnego w programie Gabedit. Edytor geometrii otwieramy klikając w oknie głównym zakładkę *Geometry/Draw*. Kliknięcie prawym przyciskiem myszy w polu edytora powoduje wyświetlenie się paska menu, w którym należy wybrać opcję: *Add/Add a fragment*. Wyświetli się wówczas kolejne okno (*Fragment Selector*), w którym możemy wybrać elementy budujące interesujące nas molekuly. Aby zbudować cząsteczkę aniliny zaznaczamy w oknie *Fragment Selector* zakładkę: *Rings/Benzene*, klikamy lewym przyciskiem myszy w oknie: *Draw Geometry*, następnie w *Fragment Selector* wybieramy *Functionals/Amide* (optymalizacja geometrii doprowadzi do struktury z piramidalną grupą  $\text{NH}_2$ ) i w polu *Draw Geometry* klikamy lewym przyciskiem myszy na jeden z atomów wodoru benzenu (zostanie on podmieniony na grupę  $\text{NH}_2$ ):



Mając narysowaną geometrię, możemy zamknąć okna edytora (struktura cząsteczki zostanie zapamiętana) i przejść do wygenerowania pliku wsadowego do pakietu Gaussian. W tym celu w oknie głównym Gabedita klikamy: *File/New/Gaussian input* i w pojawiającym się oknie ustawiamy opcje jak na poniższym rysunku:



Oznacza to, że będziemy prowadzić optymalizację geometrii za pomocą metody DFT z użyciem funkcjonału B3LYP w bazie 6-31G z funkcjami polaryzacyjnymi *d* na atomach węgla i azotu. Dodatkowo policzymy częstości drgań harmonicznnych, aby zweryfikować, czy otrzymany punkt stacjonarny jest minimum, czy punktem siodłowym. Po zatwierdzeniu wyboru w oknie głównym gabedita pojawi się plik wsadowy:

The screenshot shows the Gabedit software interface. The main window displays the following input file content:

```

NoName Unknown
#P B3LYP/6-31G(d)
# Opt
# freq
# Ginput IOP(6/7=3) Test
# Units(Ang, Deg)

Input file generated by gabedit...

0      1
C      0      XC1      YC1      ZC1
C      0      XC2      YC2      ZC2
C      0      XC3      YC3      ZC3
C      0      XC4      YC4      ZC4
C      0      XC5      YC5      ZC5
C      0      XC6      YC6      ZC6
H      0      XH7      YH7      ZH7
H      0      XH8      YH8      ZH8
H      0      XH9      YH9      ZH9
H      0      XH10     YH10     ZH10
H      0      XH11     YH11     ZH11
N      0      XN12     YN12     ZN12
H      0      XH13     YH13     ZH13
H      0      XH14     YH14     ZH14

```

Aby efektywnie używać możliwości komputerów, na których będą prowadzone obliczenia, należy na początku inputu dodać dwie linie:

```
%mem=6800mb
```

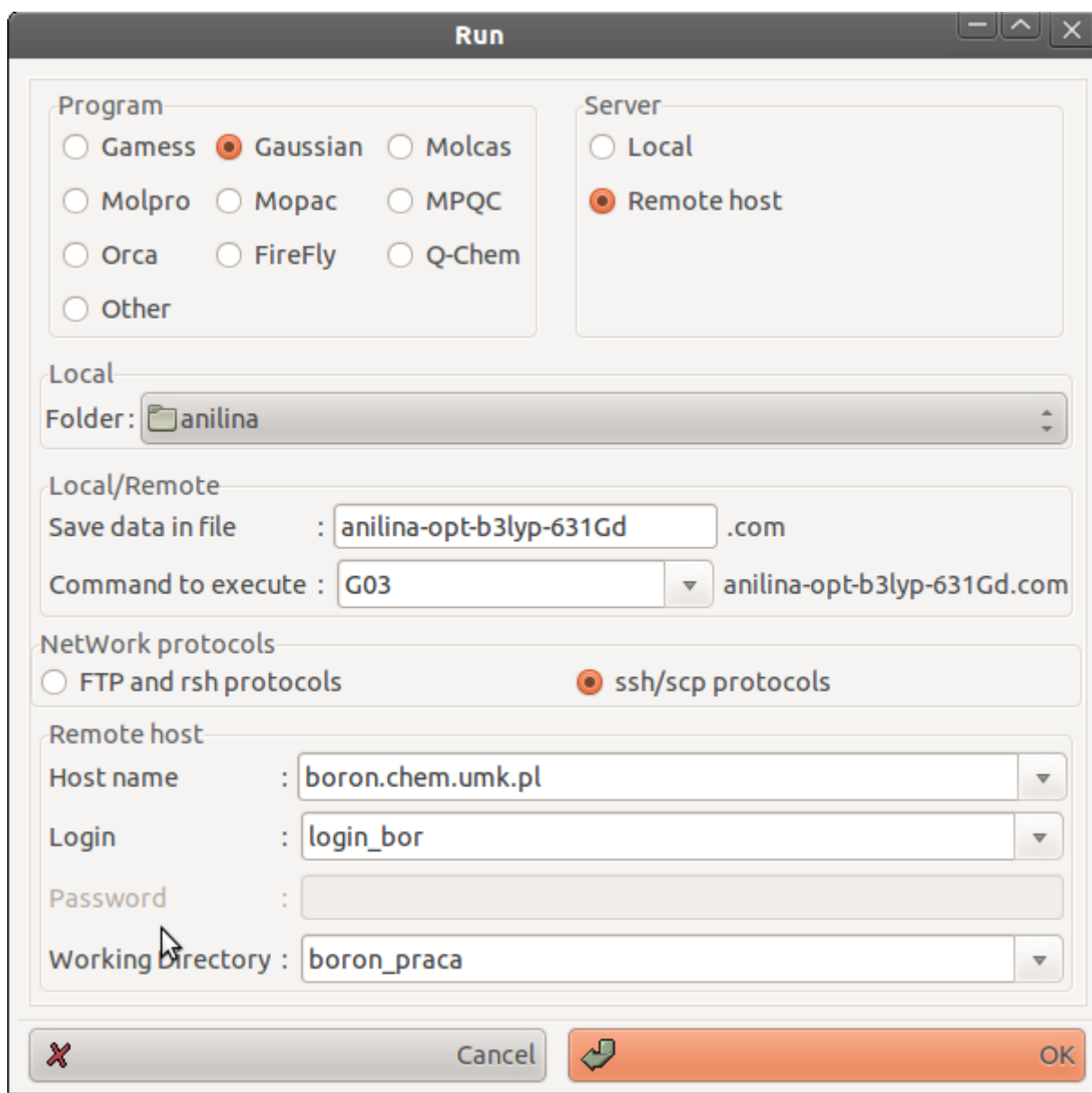
```
%nproc=4
```

Pozostaje już tylko zapisać plik (File/Save As) w katalogu anilina pod nazwą:

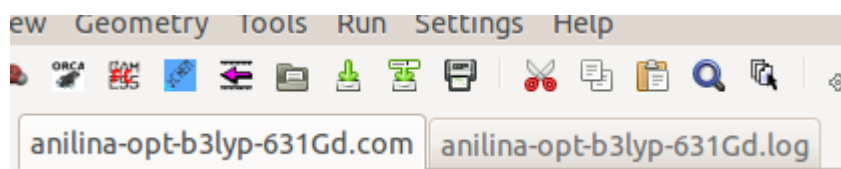
```
anilina-opt-b3ly-631Gd.com
```

Kolejnym etapem jest uruchomienie obliczeń. W tym celu klikamy: *Run/Run a Computational Chemistry Program* i wypełniamy okno, tak jak na poniższym rysunku:

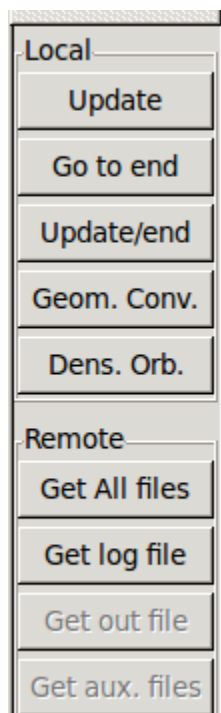




Po zatwierdzeniu plik wsadowy zostanie przesłany na serwer boron, do katalogu boron\_praca i tam zostanie uruchomiony skrypt, który umieści nasze zadanie w kolejce. Status naszego zadania możemy sprawdzić korzystając z *Tools/Batch/Remote/User remote batch jobs*. Gdy nasze zadanie zacznie się wykonywać przechodzimy do zakładki anilina-opt-b3ly-631Gd. log, w której znajdować się będzie plik wynikowy o tej nazwie:

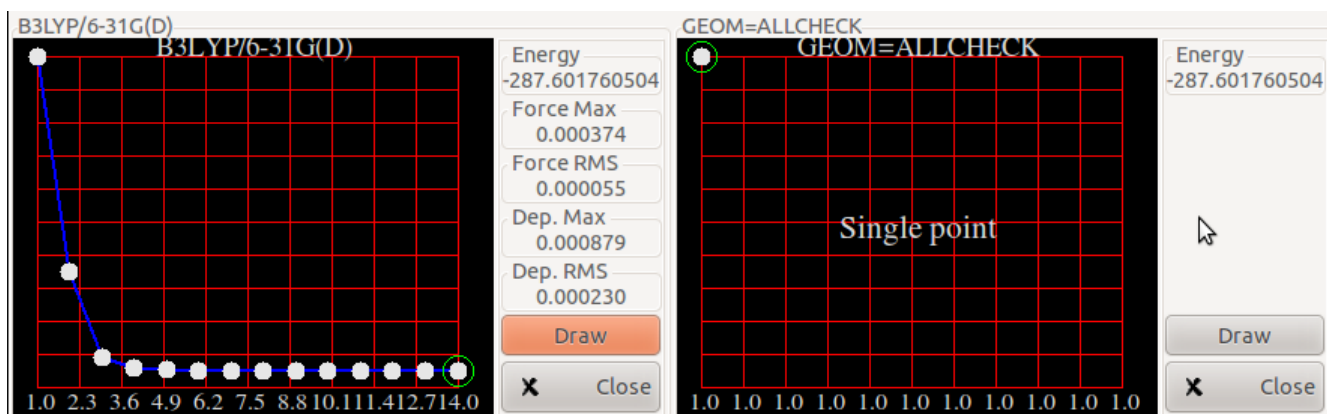


Po prawej stronie okna położone są dwa obszary *Local* i *Remote*:

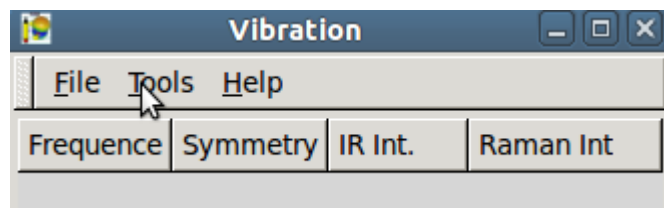


Jak sama nazwa wskazuje, *Local* daje możliwości przeglądania pliku znajdującego się na komputerze lokalnym, zaś *Remote* pozwala na kopiowanie plików z katalogu roboczego (boron\_praca) na komputerze zdalnym do katalogu anilina na komputerze lokalnym.

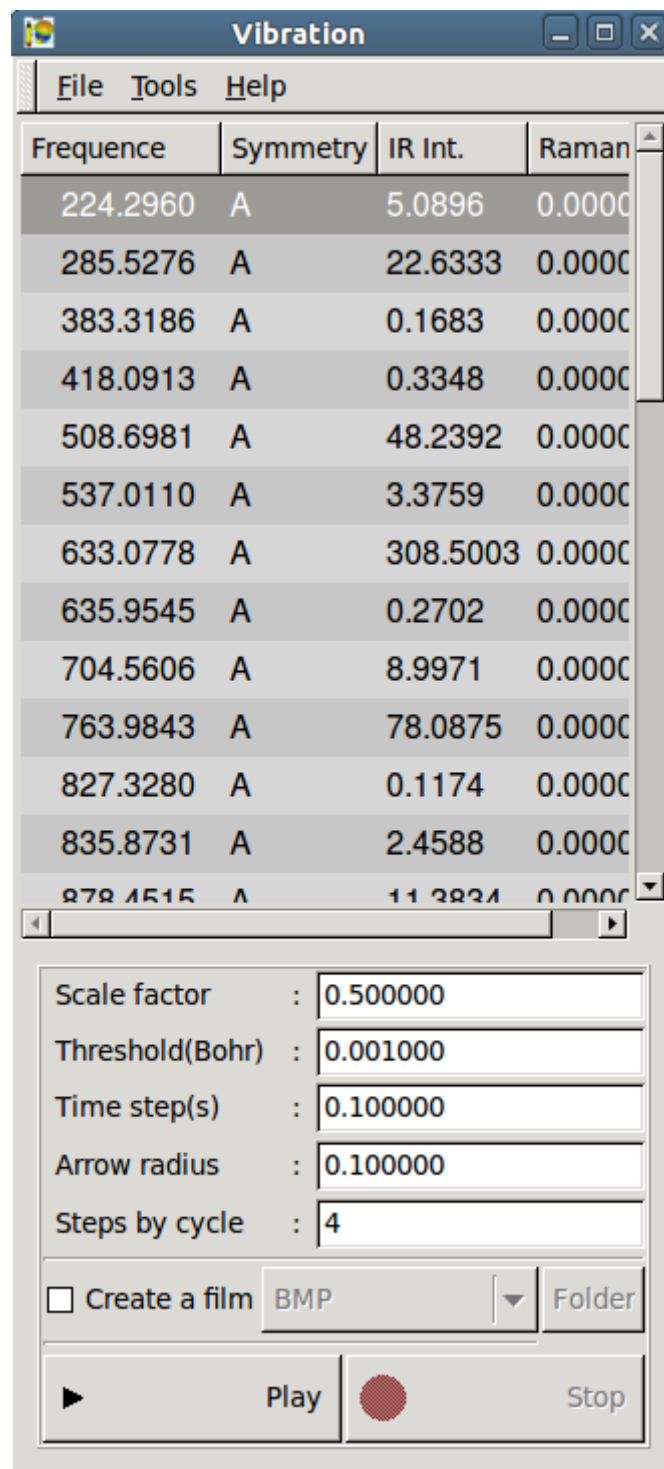
Zaraz po uruchomieniu obliczeń warto sprawdzić, czy na końcu pliku wyjściowego nie znajdują się informacje o błędach. Obliczenia w zadanym przybliżeniu będą trwały około 10 minut. Warto co jakiś czas kopiować na komputer lokalny aktualny plik wynikowy, dzięki czemu możemy kontrolować obliczenia. Przycisk *Geom. Conv.* wyświetla wykres zależności energii cząsteczki od numeru iteracji:



W prezentowanym tu przypadku widać, że potrzebne było 14 iteracji, aby uzbieźnić optymalizację. Klikając przycisk *Draw* możemy zobaczyć uzbieźnioną geometrię aniliny. W celu sprawdzenia charakteru punktu stacjonarnego należy wyszukać w pliku wyjściowym ciąg znaków "NImag". Jeżeli przypisana jest mu wartość 0, to mamy do czynienia z minimum, gdy jest większy oznacza to, że znaleźliśmy punkt siodłowy rzędu wartości NImag. Charakter punktu stacjonarnego możemy również sprawdzić odszukując częstości drgań molekuly. W tym celu w polu *Local* klikamy *Dens. Orb.* Pojawi się wówczas okno: *Orbital/Density/Vibration*, w którym otwieramy menu (prawy przycisk myszy) a w nim wybieramy *Animation/Vibration*. Dzięki tym operacjom wyświetli się okno *Vibration*:

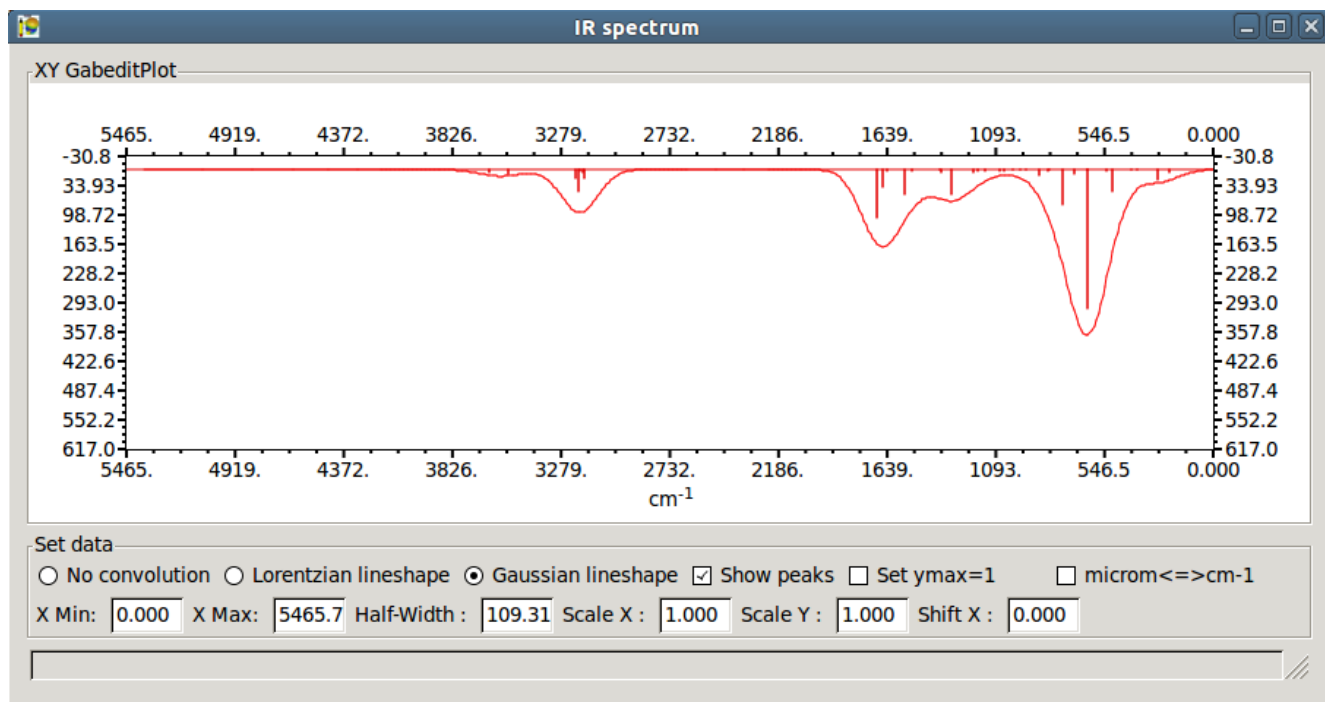


W nim otwieramy plik: anilina-opt-b3ly-631Gd.log (*File/Read/Read a Gaussian output file*)

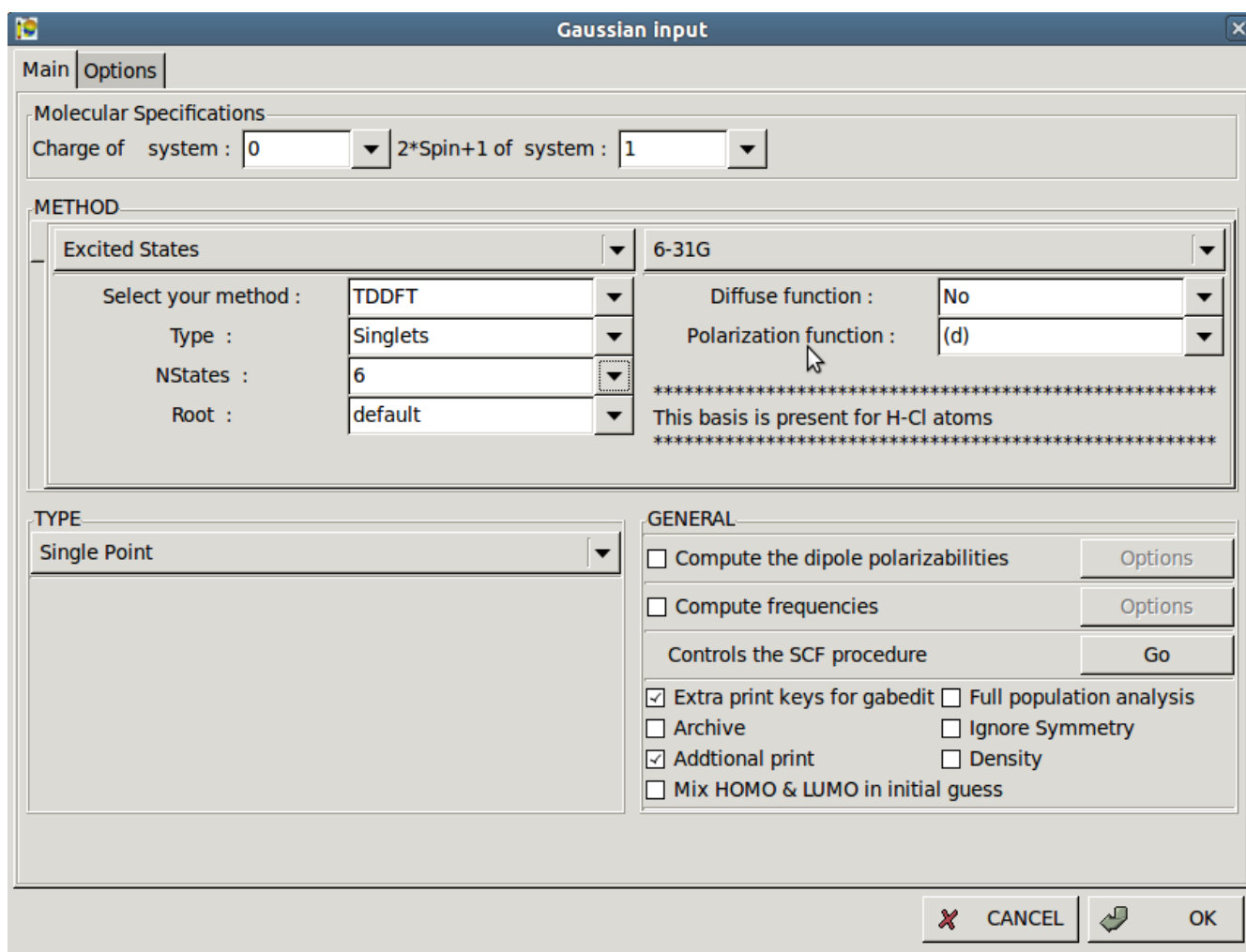


W naszym przypadku najmniejsza wartość częstości drgań wynosi:  $224\text{cm}^{-1}$ , czyli jest dodatnia, a tym samym znaleziony przez nas punkt stacjonarny odpowiada minimum na powierzchni energii potencjalnej. Klikając na wybrane częstości i przycisk Play, możemy zadane drgania obejrzeć.

Program Gabedit pozwala też na zobrazowanie widma IR. Aby je otrzymać wystarczy w oknie głównym Gabedit kliknąć zakładkę: *Tools/IR spectrum* i otworzyć ponownie plik z częstościami. Operacje te prowadzą do otworzenia się okna z wyliczonym widmem:



Sprawdziwszy, że otrzymana przez nas struktura odpowiada minimum na powierzchni energii potencjalnej, możemy przejść do obliczeń widma UV-Vis. Dla porządku warto zamknąć wszystkie okna poza oknem głównym Gabedita. Ponownie wyświetlamy zoptymalizowaną strukturę aniliny i w oknie głównym klikamy *File/New/Gaussian input* i tym razem ustawiamy:



Wybór ten oznacza, że będziemy prowadzić obliczenia dla stanów wzbudzonych używając czasowo-zależnego DFT z funkcjonalem B3LYP przy uwzględnieniu sześciu stanów singletowych. Dodajemy do pliku linie ustalające udostępnioną pamięć i liczbę procesorów, zapisujemy plik pod nazwą anilina-uv-b3ly-631Gd.com i uruchamiamy obliczenia. Po skończeniu obliczeń (około 3 minut) możemy w pliku wynikowym znaleźć informacje o tym jakie orbitale molekularne mają największy wkład w przejścia elektronowe:

```
Excited State 1: Singlet-A      4.9162 eV  252.19 nm  f=0.0323
    24 -> 27      -0.29323
    25 -> 26       0.63218
```

This state for optimization and/or second-order correction.

Total Energy, E(RPA) = -287.421092337

Copying the excited state density for this state as the 1-particle RhoCI density.

```
Excited State 2: Singlet-A      5.7783 eV  214.57 nm  f=0.1375
    24 -> 26       0.27997
    25 -> 27       0.59071
```

Excited State	3:	Singlet-A	6.5434 eV	189.48 nm	f=0.0176
	24 ->	26	-0.18497		
	25 ->	28	0.66879		
Excited State	4:	Singlet-A	6.7649 eV	183.28 nm	f=0.1487
	23 ->	26	0.33203		
	24 ->	27	0.54822		
	25 ->	26	0.17351		
Excited State	5:	Singlet-A	6.9989 eV	177.15 nm	f=0.5286
	23 ->	27	-0.14204		
	24 ->	26	0.52340		
	25 ->	27	-0.22015		
	25 ->	28	0.17710		
	25 ->	29	-0.10430		
Excited State	6:	Singlet-A	7.1967 eV	172.28 nm	f=0.0193
	25 ->	29	0.69300		

Intensywność przejścia determinowana jest wartością siły oscylatora  $f$ , zatem najbardziej intensywnym przejściem będzie:

Excited State	5:	Singlet-A	6.9989 eV	177.15 nm	f=0.5286
	23 ->	27	-0.14204		
	24 ->	26	0.52340		
	25 ->	27	-0.22015		
	25 ->	28	0.17710		
	25 ->	29	-0.10430		

W przejściu tym największą rolę będą odgrywały orbitale oznaczone numerami 24 (HOMO-1) i 26 (LUMO). Korzystając z funkcjonalności Gabedita możemy obejrzeć zarówno kształty orbitali biorących udział w przejściu, jak i samo widmo.

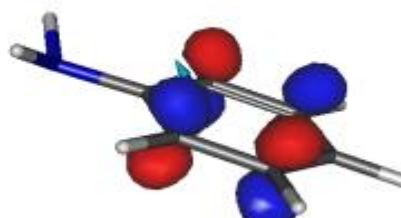
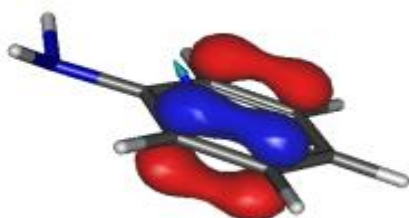
Aby obejrzeć orbitale należy kliknąć przycisk *Dens. Orb* w polu *Local*. W nowo otwartym oknie rozwijamy menu i wybieramy: *Orbitals/Read geometry and orbitals from Gaussian log file*, zaznaczamy plik *anilina-uv-b3ly-631Gd.log*. Wyświetli się wówczas okno *Orbitals*:

Alpha Orbitals				Beta Orbitals		
Nr	Energy	Occ.	Sym.	Atom	Type	Coeff.
25	-0.198140	1.000000	A	C[1]	S	+0.000910
26	0.009200	0.000000	A	C[1]	S	+0.000620
27	0.023840	0.000000	A	C[1]	Px	+0.005590
28	0.082010	0.000000	A	C[1]	Py	-0.001750
29	0.103310	0.000000	A	C[1]	Pz	-0.218830
30	0.124230	0.000000	A	C[1]	S	-0.017150
31	0.163720	0.000000	A	C[1]	Px	-0.004540
32	0.166320	0.000000	A	C[1]	Py	-0.016470
33	0.176540	0.000000	A	C[1]	Pz	-0.174570
34	0.195270	0.000000	A	C[1]	Dx2	+0.001270
35	0.195720	0.000000	A	C[1]	Dy2	-0.000770
36	0.266260	0.000000	A	C[1]	Dz2	+0.000200
37	0.312950	0.000000	A	C[1]	Dxy	-0.000490
38	0.266260	0.000000	A	C[1]	Dxz	+0.007240
39	0.326200	0.000000	A	C[1]	Dyz	-0.008390
40	0.356670	0.000000	A	C[2]	S	-0.004940
41	0.350100	0.000000	A	C[2]	S	+0.015560
42	0.477090	0.000000	A	C[2]	Px	-0.024280
43	0.532820	0.000000	A	C[2]	Py	-0.000090
44	0.542180	0.000000	A	C[2]	Pz	-0.232350
45	0.558480	0.000000	A	C[2]	S	-0.013410
46	0.558480	0.000000	A	C[2]	Px	+0.044320

Filter : 0.0

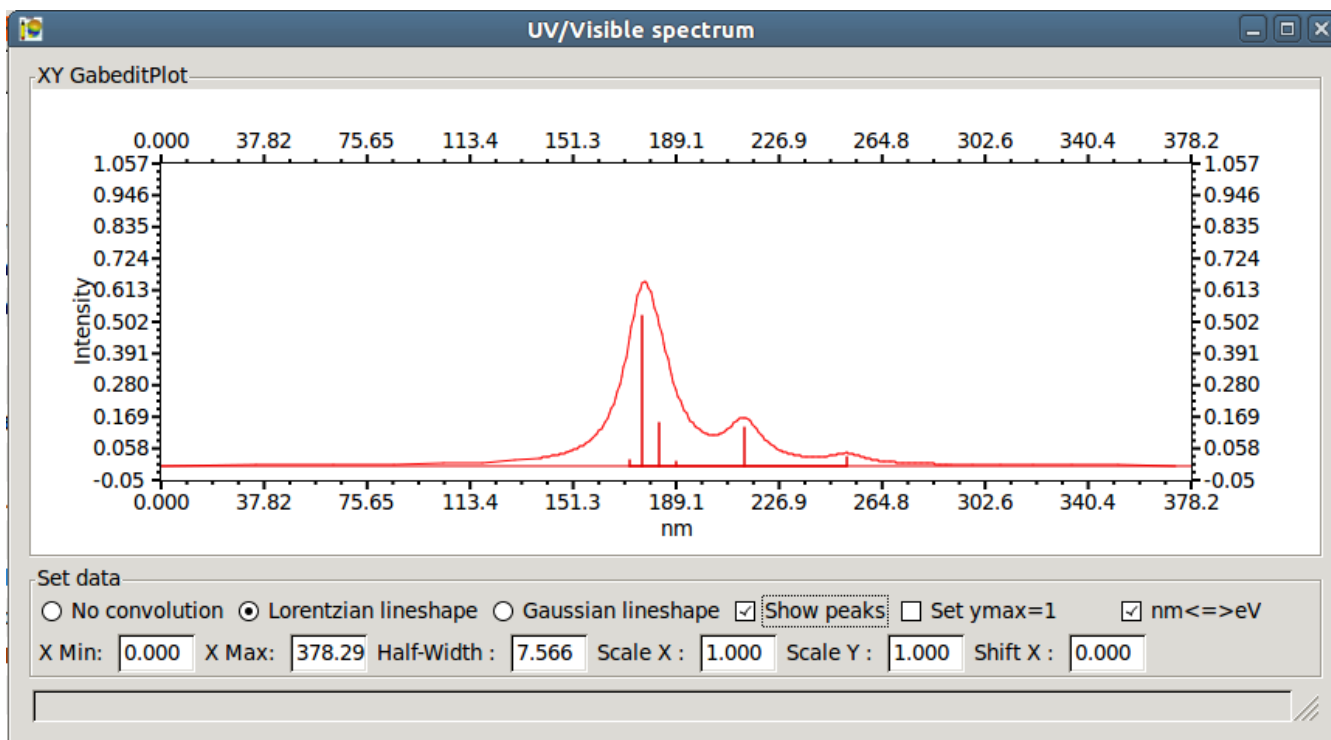
Close Cut MO Coef. DOS Alpha DOS Beta DOS All OK

Następnie zaznaczamy interesujący nas orbital i zatwierdzamy (zgadzając się następnie na proponowane przez program wartości parametrów). Poniżej pokazane są kształty orbitali molekularnych oznaczonych numerami 24 i 26:



Kształty orbitali wskazują, że przejście przy 177nm jest typu  $\pi \rightarrow \pi^*$ .

W celu obejrzenia widma UV-Vis, w oknie głównym programu Gabedit klikamy *Tools/UV spectrum/Read energies and intensities form Gaussian output file*. Po zaznaczeniu pliku anilina-uv-b3ly-631Gd. log pojawi nam się wyliczone widmo UV-Vis:



## Ćwiczenia do samodzielnego wykonania

### Zadanie 1. Widmo UV-Vis uracylu

Używając funkcjonałów PBE1PBE i B3LYP oraz dwóch baz funkcyjnych wybranych z grupy: 3-21G, 6-31G, 6-31G(d) i 6-311G(d,p) wyznacz widma UV dla ketonowej struktury uracylu. Obliczenia wykonaj zarówno w fazie gazowej jak i środowisku wodnym. Rozpuszczalnik uwzględniamy poprzez dodanie do opcji Gaussiana frazy: SCRF(solvent=water). Pamiętaj, że przed obliczeniami stanów wzbudzonych geometria cząsteczki powinna zostać zoptymalizowana, a charakter punktu stacjonarnego potwierdzony. Wyniki otrzymane dla trzech pierwszych istotnych przejść elektronowych przedstaw w tabeli:

Baza: .....

Funkcjonał	Rozpuszczalnik	$\lambda$	f
B3LYP	brak		
PBE1PBE	brak		
B3LYP	woda		
PBE1PBE	woda		



## Zadanie 2. Widmo UV-Vis diazobenzenu

Używając funkcjonałów PBE1PBE i B3LYP oraz dwóch baz funkcyjnych wybranych z grupy: 3-21G, 6-31G, 6-31G(d) oraz 6-311G(d,p) wyznacz widma UV-Vis dla formy cis i trans diazobenzenu. Obliczenia wykonaj zarówno w fazie gazowej jak i w metanolu (SCRF(solvent=methanol)). Pamiętaj, że przed obliczeniami stanów wzbudzonych geometria cząsteczki powinna zostać zoptymalizowana, a charakter punktu stacjonarnego potwierdzony. Wyniki otrzymane dla trzech pierwszych istotnych przejść elektronowych przedstaw w tabeli:

Przejście charakterystyczna dla formy: ..... Baza: .....

Funkcjonał	Rozpuszczalnik	$\lambda$	f
B3LYP	brak		
PBE1PBE	brak		
B3LYP	woda		
PBE1PBE	woda		

## Literatura

- 1) Christopher J. Cramer, Essentials of Computational Chemistry, 2<sup>nd</sup> Edition, Wiley, Chichester, 2004.
- 2) Errol G. Lewars, Computational Chemistry: Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics, 2nd Edition, Springer, Dodrecht, 2011.
- 3) Jerzy Leszczynski (Editor), Handbook of Computational Chemistry, Springer, Dodrecht, 2012.
- 4) Frank Jensen, Introduction to Computational Chemistry, 2nd Edition, Wiley, Chichester, 2006.

## Rozwiązania do zadań obliczeniowych:

### Zadanie 1

Przejście elektronowe dla około: 230nm

#### Baza: 3-21G

Funkcjonał	Rozpuszczalnik	$\lambda$	f
B3LYP	brak	231.81	0.0939
PBE1PBE	brak	224.75	0.1136
B3LYP	woda	234.33	0.1308
PBE1PBE	woda	227.56	0.1524

#### Baza: 6-31G

Funkcjonał	Rozpuszczalnik	$\lambda$	f
B3LYP	brak	239.65	0.1018
PBE1PBE	brak	232.21	0.1213
B3LYP	woda	242.56	0.1446
PBE1PBE	woda	235.53	0.1666

#### Baza: 6-31G(d)

Funkcjonał	Rozpuszczalnik	$\lambda$	f
B3LYP	brak	233.64	0.1156
PBE1PBE	brak	227.13	0.1338
B3LYP	woda	236.83	0.1556
PBE1PBE	woda	230.54	0.1753

#### Baza: 6-311G(d,p)

Funkcjonał	Rozpuszczalnik	$\lambda$	f
B3LYP	brak	234.24	0.1229
PBE1PBE	brak	227.89	0.1409
B3LYP	woda	237.52	0.1650
PBE1PBE	woda	231.33	0.1844

Przejście elektronowe dla około: 200nm

Baza: 3-21G

Funkcjonał	Rozpuszczalnik	$\lambda$	f
B3LYP	brak	208.86	0.0505
PBE1PBE	brak	201.10	0.0481
B3LYP	woda	204.50	0.0605
PBE1PBE	woda	196.74	0.0611

Baza: 6-31G

Funkcjonał	Rozpuszczalnik	$\lambda$	f
B3LYP	brak	212.44	0.0519
PBE1PBE	brak	204.30	0.0518
B3LYP	woda	207.13	0.0739
PBE1PBE	woda	199.19	0.0795

Baza: 6-31G(d)

Funkcjonał	Rozpuszczalnik	$\lambda$	f
B3LYP	brak	207.02	0.0422
PBE1PBE	brak	199.26	0.0400
B3LYP	woda	201.96	0.0603
PBE1PBE	woda	194.43	0.0614

Baza: 6-311G(d,p)

Funkcjonał	Rozpuszczalnik	$\lambda$	f
B3LYP	brak	207.06	0.0382
PBE1PBE	brak	199.34	0.0363
B3LYP	woda	201.70	0.0573
PBE1PBE	woda	194.26	0.0583

Przejście elektronowe dla około: 190nm

**Baza: 3-21G**

Funkcjonał	Rozpuszczalnik	$\lambda$	f
B3LYP	brak	182.62	0.1084
PBE1PBE	brak	176.88	0.1191
B3LYP	woda	185.16	0.1376
PBE1PBE	woda	179.53	0.1499

**Baza: 6-31G**

Funkcjonał	Rozpuszczalnik	$\lambda$	f
B3LYP	brak	190.84	0.1181
PBE1PBE	brak	184.81	0.1295
B3LYP	woda	194.10	0.1457
PBE1PBE	woda	188.24	0.1568

**Baza: 6-31G(d)**

Funkcjonał	Rozpuszczalnik	$\lambda$	f
B3LYP	brak	185.69	0.1058
PBE1PBE	brak	180.07	0.1171
B3LYP	woda	189.15	0.1353
PBE1PBE	woda	183.64	0.1478

**Baza: 6-311G(d,p)**

Funkcjonał	Rozpuszczalnik	$\lambda$	f
B3LYP	brak	185.62	0.1020
PBE1PBE	brak	179.95	0.1177
B3LYP	woda	189.16	0.1418
PBE1PBE	woda	183.69	0.1558

## Zadanie 2

Przejście charakterystyczne dla formy trans diazobenzenu:

### Baza: 3-21G

Funkcjonał	Rozpuszczalnik	$\lambda$	f
B3LYP	brak	320.98	0.7865
PBE1PBE	brak	311.81	0.8122
B3LYP	metanol	333.32	0.8989
PBE1PBE	metanol	323.33	0.9232

### Baza: 6-31G

Funkcjonał	Rozpuszczalnik	$\lambda$	f
B3LYP	brak	328.00	0.7812
PBE1PBE	brak	317.31	0.8095
B3LYP	metanol	342.88	0.8952
PBE1PBE	metanol	331.04	0.9218

### Baza: 6-31G(d)

Funkcjonał	Rozpuszczalnik	$\lambda$	f
B3LYP	brak	328.76	0.7733
PBE1PBE	brak	318.58	0.7970
B3LYP	metanol	342.56	0.8874
PBE1PBE	metanol	331.32	0.9100

### Baza: 6-311G(d,p)

Funkcjonał	Rozpuszczalnik	$\lambda$	f
B3LYP	brak	329.85	0.7707
PBE1PBE	brak	319.81	0.7928
B3LYP	metanol	343.54	0.8872
PBE1PBE	metanol	332.47	0.9084

Przejście charakterystyczne dla formy cis diazobenzenu:

**Baza: 3-21G**

Funkcjonał	Rozpuszczalnik	$\lambda$	f
B3LYP	brak	527.23	0.0316
PBE1PBE	brak	518.76	0.0293
B3LYP	metanol	510.28	0.0414
PBE1PBE	metanol	501.60	0.0383

**Baza: 6-31G**

Funkcjonał	Rozpuszczalnik	$\lambda$	f
B3LYP	brak	531.63	0.0352
PBE1PBE	brak	521.85	0.0326
B3LYP	metanol	514.74	0.0485
PBE1PBE	metanol	505.30	0.0444

**Baza: 6-31G(d)**

Funkcjonał	Rozpuszczalnik	$\lambda$	f
B3LYP	brak	481.26	0.0378
PBE1PBE	brak	473.43	0.0344
B3LYP	metanol	473.24	0.0518
PBE1PBE	metanol	464.18	0.0464

**Baza: 6-311G(d,p)**

Funkcjonał	Rozpuszczalnik	$\lambda$	f
B3LYP	brak	485.24	0.0358
PBE1PBE	brak	475.85	0.0328
B3LYP	metanol	475.35	0.0488
PBE1PBE	metanol	465.16	0.0441

## Spis treści

Wstęp.....	2
------------	---

### CZĘŚĆ I. PRZEWODZĄCE MATERIAŁY POLIMEROWE

1. Charakterystyka prądowo-napięciowa Poli(3-alkilotiofenu-3-AT).....	3
2. Domieszkowanie akceptorowe Poli (3-alkilotiofenów).....	7
3. Wyznaczanie termicznej energii aktywacji Poli(3-alkilotiofenów).....	12
4. Luminescencja polimerów elektroaktywnych.....	17
5. Elektropolimeryzacja polipirolu.....	21
6. Elektrochemiczne pokrywanie powierzchni metalu poli(aniliną).....	27
7. Charakterystyka rozładowania ogniwa galwanicznego.....	33
8. Badanie właściwości bariery Schottky'ego – wyznaczanie współczynników równania Richardson'a.....	37
9. Współczynniki równania Tafela dla stali pokrytej polianilinową powłoką antykorozyjną .	44

### CZĘŚĆ II. FOTOCZUŁE MATERIAŁY POLIMEROWE

10. Wprowadzenie do fotochemii.....	51
11. Fotopolimeryzacja.....	52
12. Fotochromowe materiały polimerowe.....	59
13. Aktynometria.....	65
14. Fotodegradacja polimerów.....	71
15. Wpływ promieniowania UV na właściwości powierzchniowe polimerów.....	76
16. Obliczanie energii wzbudzenia w modyfikatorach polimerów pod wpływem promieniowania UV.....	83