

Univerzita Palackého v Olomouci

Přírodovědecká fakulta

Katedra fyzikální chemie



DIPLOMOVÁ PRÁCE

Povaha vazby C-F u fluorovaných grafenů

Autor:	Bc. Dagmar Matochová
Studijní program:	N1407 Chemie
Studijní obor:	1407T007-00 Materiálová chemie
Forma studia:	Prezenční
Vedoucí práce:	doc. RNDr. Miroslav Medved', Ph.D.
Termín odevzdání práce:	květen 2017

Vysoká škola: Univerzita Palackého v Olomouci Fakulta: Přírodovědecká
Katedra: Katedra fyzikální chemie Školní rok: 2015/2016

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

Jméno: Bc. Dagmar Matochová
Studijní obor: Materiálová chemie
Název práce: Povaha vazby C-F u fluorovaných grafenů
česky:
anglicky: The Nature of C-F Bond in Fluorinated Graphenes

Zásady pro vypracování:

1. Studium uvedené odborné literatury, seznámení se se vstupy a výstupy vybraného kvantově-chemického programu
2. Vypracování literární rešerše o vazbě C-F obecně a pro případ fluorovaných derivátů
3. Navržení struktur fluorovaných grafenů, které obsahují různé typy C-F vazby (adsorpce atomů F v různých konfiguracích na povrch a hrany grafenu)
4. Vizualizace a interpretace výsledků a srovnání s dostupnými teoretickými a experimentálními daty
5. Vypracování diplomové práce
6. Příprava a prezentace multimediální prezentace diplomové práce

Rozsah grafických prací: podle potřeby

Rozsah původní zprávy: 40-70 stran

- Seznam odborné literatury:
- Sholl, D., Steckel, J.A.; Density Functional Theory: A Practical Introduction. Wiley, 2009
 - Kittel, Ch.; Úvod do fyziky pevných látek. Academia, Praha 1985
 - Zhou, S., Sherpa, S. D., Hess, W. D., Bongiorno, A.; Chemical Bonding of Partially Fluorinated Graphene. *J. Phys. Chem. C* 118, 26402, 2014.
 - Dubecký, M., Otyepková, E., Lazar, P., Karlický, F., Petr, M., Čépe, K., Banáš, P., Zbořil, R., Otyepka, M., Reactivity of Fluorographene: A Facile Way Toward Graphene Derivatives, *J. Phys. Chem. Lett.* 6, 1430, 2015
 - Manuály použitých kvantově-chemických programů a další časopisecká sdělení nalezená při vlastní literární rešerši

Vedoucí diplomové práce: doc. RNDr. Miroslav Medved', Ph.D.

Datum zadání diplomové práce: 30. 9. 2016

Termín odevzdání diplomové práce: duben 2017



.....
podpis studenta



.....
podpis školitele



.....
podpis vedoucího katedry

Prohlašuji, že jsem předloženou diplomovou práci vypracovala samostatně pod vedením doc. RNDr. Miroslava Medveďa, Ph.D. a že jsem použila zdrojů, které cituji a uvádím v seznamu použitých pramenů.

V Olomouci dne.....

.....

vlastnoruční podpis

Poděkování

Na tomto místě bych chtěla poděkovat vedoucímu mé diplomové práce doc. RNDr. Miroslavu Medveděvi, Ph.D. za cenné rady a za čas, který nad mojí prací strávil. Chtěla bych také poděkovat Mgr. Františku Karlickému, Ph.D., který byl ze začátku mým školitelem a z velké části mi s prací pomáhal. V neposlední řadě bych chtěla poděkovat také prof. RNDr. Michalu Otyepkovi, Ph.D., který s námi prací často konzultoval, za dobré rady a připomínky.

Tato práce je součástí projektu IGA_PrF_2017_028.

Bibliografická identifikace:

Jméno a příjmení autora	Bc. Dagmar Matochová
Název práce	Povaha vazby C-F u fluorovaných grafenů
Typ práce	Diplomová
Pracoviště	Katedra fyzikální chemie
Vedoucí práce	doc. RNDr. Miroslav Medved', Ph.D.
Rok obhajoby práce	2017
Abstrakt	<p>Fluorované deriváty grafenu slibují mnohé uplatnění v elektronických aplikacích, proto je potřebné blíže pochopit stabilitu těchto materiálů, k čemuž jsme využili metod teorie funkcionálu hustoty. V první části byla studována povaha vazby C-F v různých konfiguracích atomů fluoru chemisorbovaných na grafen. Jedná se o velice komplexní problém, kde působí zároveň mnoho faktorů. Prvním faktorem ovlivňujícím disociační energii C-F vazby se ukázala být míra deformace materiálu způsobená navázáním atomu fluoru na grafen a následnou změnou hybridizace atomu uhlíku. Druhým faktorem je pak snaha materiálu udržovat co nejvíce C-C vazeb konjugovaných, proto jsou slabší ty vazby C-F, které více narušují konjugaci materiálu.</p> <p>Druhá část práce se zaměřuje na reakční mechanismy, kterými by mohla probíhat reakce fluorografenu s hydroxidem sodným. Jsou prozkoumány dva reakční mechanismy, a to S_N1 a S_N2. Mechanismus S_N1 se ukázal jako nepravděpodobný kvůli reakční bariéře okolo $100 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. S_N2 mechanismus se jeví pravděpodobnější, reakční bariéra je zde přibližně $30 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$.</p>
Klíčová slova	Fluorografen, grafen, C-F vazba, reaktivita fluorovaných grafenů, mechanismus defluorace, S_N1 , S_N2
Počet stran	74
Jazyk	Český

Bibliographical identification:

Autor's first name and surname	Bc. Dagmar Matochová
Title	The Nature of C-F Bond in Fluorinated Graphenes
Type of thesis	Master
Department	Department of Physical Chemistry
Supervisor	Doc. RNDr. Miroslav Medved', Ph.D.
The year of presentation	2017
Abstract	<p>Fluorinated graphenes could be very useful for various applications in electronics, therefore we need to understand their stability and reactivity. We used methods of density functional theory to investigate these aspects. Firstly, we studied the nature of C-F bond. We computed bond dissociation energies of C-F bonds of fluorinated graphenes in various configurations. Our results show that it is a very complex problem. The strength of a C-F bond depends on several factors. Firstly, there is the deformation of a graphene plane due to the change of hybridization of carbon atom after bonding of fluorine atom. The second factor is the conjugation of graphene C-C bonds. Those C-F bonds that interrupt the conjugation more are weaker.</p> <p>Secondly, we investigated possible reaction mechanisms of the defluorination of fluorographene due to the presence of sodium hydroxide. Two reaction mechanisms are discussed, namely S_N1 and S_N2. The S_N1 mechanism is improbable because of a high reaction barrier around $100 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. S_N2 looks more plausible because of the smaller reaction barrier around $30 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$.</p>
Keywords	Fluorographene, graphene, C-F bond, reactivity of fluorinated graphenes, mechanism of defluorination, S_N1 , S_N2
Number of pages	74
Language	Czech

Obsah

1. Úvod	1
2. Teoretická část	2
2.1 Vlastnosti grafenu a jeho derivátů	2
2.1.1 Povaha vazby C-F ve fluorovaných derivátech grafenu	4
2.1.1.1 Mechanismus fluorace grafenu.....	5
2.1.1.2 Studium fluorovaných derivátů grafenu XPS metodou	7
2.1.1.3 Studium fluorovaných derivátů grafenu FTIR metodou	9
2.1.1.4 Studium fluorovaných derivátů grafenu Ramanovou spektroskopií	12
2.1.1.5 Studium fluorovaných derivátů grafenu XRD metodou.....	14
2.1.1.6 Studium fluorovaných derivátů grafenu NMR metodou	15
2.1.1.7 Studium termální stability fluorovaných grafenů	16
2.2 Povaha vazby C-F v organických molekulách	17
2.3 Prostorové uspořádání organických molekul.....	19
2.4 Reakce halogenderivátů organických molekul.....	20
2.4.1 Reakce perfluorovaných uhlovodíků.....	21
2.5 Charakteristiky aromatických uhlovodíků.....	22
2.5.1 Reaktivita halogenaromátů	23
2.6 Reaktivita fluorovaných derivátů grafenu.....	24
2.6.1 Možné mechanismy reakcí fluorovaných derivátů grafenu.....	25
3. Metodologická část	27
3.1 Metody kvantové chemie	27
3.1.1 <i>Ab initio</i> metody	27
3.1.1.1 Hamiltonův operátor.....	27
3.1.1.2 Vlnová funkce	28
3.1.1.3 Hledání řešení Schrödingerovy rovnice – Hartree-Fockova metoda	28
3.1.1.4 Elektronová korelace.....	31
3.1.1.5 Møller-Plessetova poruchová teorie (MPx)	32

3.1.1.6	Metoda vázaných klastrů (coupled clusters, CC)	33
3.1.2	Teorie funkcionálu hustoty	34
3.1.2.1	Elektronová hustota	34
3.1.2.2	První Hohenbergův-Kohnův teorém	35
3.1.2.3	Druhý Hohenbergův-Kohnův teorém.....	36
3.1.2.4	Kohnův-Shamův přístup	36
3.1.2.5	Aproximace lokální hustoty.....	39
3.1.2.6	Zobecněná gradientní aproximace.....	39
3.1.2.7	Hybridní funkcionály	41
3.1.3	Řešení pro molekulu	42
3.1.3.1	LCAO přístup.....	42
3.1.3.2	Bázové funkce	43
3.1.4	Řešení pro krystal.....	44
3.1.4.1	Blochův teorém	44
3.1.4.2	LCAO CO metoda.....	46
3.1.4.3	Báze rovinných vln	47
3.2	Použitá metodologie	47
3.2.1	Použité funkcionály	47
3.2.1.1	PBE-D2 funkcionál	47
3.2.1.2	ω B97X-D funkcionál	48
3.2.2	Nastavení parametrů výpočtů v programu VASP.....	50
3.2.2.1	Počet k-bodů v první Brillouinově zóně	50
3.2.2.2	Počet rovinných vln v bázi.....	50
3.2.3	Nastavení parametrů výpočtu v programu GAUSSIAN	51
3.2.3.1	Výběr báze.....	52
3.2.3.2	Výběr funkcionálu	53
3.2.3.3	Výběr modelu fluorografenu.....	54
4.	Praktická část	56

4.1	Povaha vazby C-F ve fluorovaných grafenech.....	56
4.1.1	Variabilita disociačních energií C-F vazeb	57
4.1.2	Variabilita délek C-F vazeb	62
4.2	Mechanismy reakcí fluorovaných grafenů.....	64
4.2.1	S_N2 reakce fluorografenu s hydroxidovým aniontem	64
4.2.2	S_N1 reakce fluorografenu s hydroxidovým aniontem	67
5.	Závěr.....	69
6.	Summary	70
7.	Reference	71
8.	Dodatky	75
8.1	Obrázková příloha	75
8.2	Statistické zpracování dat získaných z výpočtů povahy C-F vazby programem SPSS .	79

1. Úvod

Grafen byl poprvé připraven v roce 2004. Okamžitě přilákal pozornost vědců pro své nevěšdní elektrické, mechanické a optické vlastnosti. Grafen je polovodič s nulovým zakázaným pásem, což jej bohužel činí nevhodným pro mnohé aplikace v elektronice. Ukázalo se ale, že je možné chemickou funkcionalizací zakázaný pás grafenu rozšířit. Proto se dnes studují deriváty grafenu.

Fluorografen (plně fluorovaný grafen) byl připraven v roce 2010. Jedná se o materiál s velkou šířkou zakázaného pásu využitelný v elektronických aplikacích jako 2D izolant. Nejdříve byl považován za velice stabilní. Svou stabilitou byl dokonce přirovnáván k teflonu. Další studie však ukázaly, že tomu tak není. Fluorografen podléhá substituci a reduktivní defluoraci žháním v plynném H_2 nebo hydrazinu. Je stabilní do teploty přibližně 400 K, při vyšší teplotě dochází k desorpci většiny navázaných atomů fluoru.

Po přidání hydroxidu sodného do opalescenčního koloidu fluorografenu v acetonu byla pozorována změna barvy na šedohnědou. Ramanovo spektrum a XPS spektrum ukázaly, že produktem této reakce je grafen oxid. V reálně připraveném fluorografenu jsou přítomny defekty a nepravidelnosti. Právě tato místa jsou náchylnější k substitučním reakcím. Zůstává otázkou, jakým reakčním mechanismem reakce proběhla, na kterých místech fluorografenu byla reakce iniciována a zda dojde k úplné defluoraci materiálu či se reakce po několika krocích zastaví. Cílem práce proto je zjistit, jakým reakčním mechanismem defluorace proběhla.

Pro svou velkou šířku zakázaného pásu je fluorografen nevhodný pro mnoho elektronických aplikací. Proto se dále studují fluorované grafeny s menší koncentrací atomů fluoru. Jsou sice méně stabilní než fluorografen, ale zato mají vhodnější šířku zakázaného pásu. Vlastnosti těchto materiálů závisí na stupni zaplnění atomy fluoru, proto se uvažuje o tom, že by bylo možné fluorací jemně ladit šířku zakázaného pásu. Pro využití v aplikacích je však nutné znát stabilitu těchto materiálů.

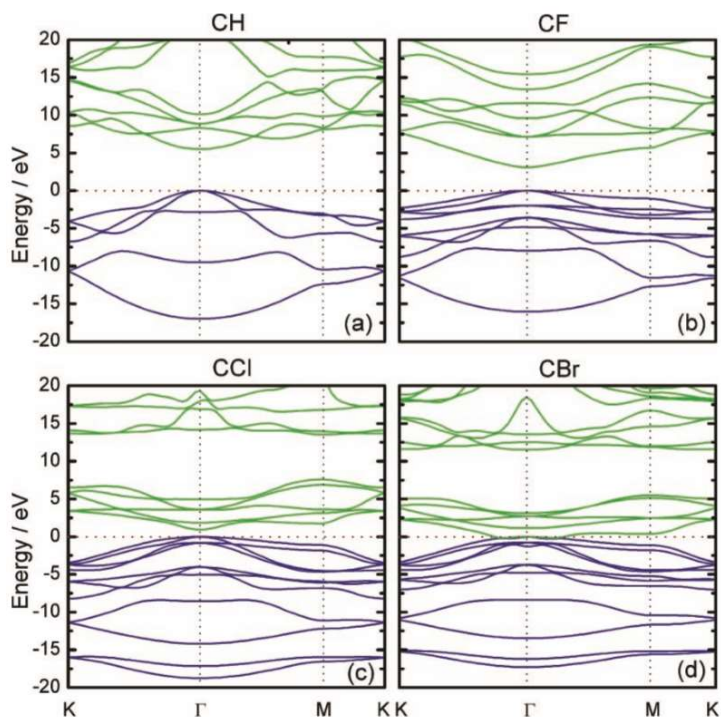
Vlastnosti vazby C-F ve fluorovaných grafenech závisí na stupni fluorace a na konfiguraci materiálu. Některé vazby C-F jsou náchylnější k reakcím než jiné. Jedná se o velice komplexní problém, který zůstává neprostudován. Navázáním atomu fluoru se navíc aktivují atomy uhlíku okolo k tvorbě kovalentní vazby s dalšími substituenty. Mohlo by proto být využito substitučních reakcí na slabších vazbách nebo navázání dalších substituentů na uhlíky okolo C-F vazby k tvorbě dalších derivátů grafenu s definovanou strukturou. Proto jsme si určili za cíl práce zjistit, čím je ovlivněna povaha vazby C-F. Pochopením aspektů, na kterých závisí vlastnosti C-F vazby, bychom získali cenný nástroj k posuzování stability různou měrou fluorovaných grafenů.

2. Teoretická část

2.1 Vlastnosti grafenu a jeho derivátů

Grafen je alotropní modifikace uhlíku. Jedná se o jeden atom silnou vrstvu uhlíkových atomů vázaných v sp^2 hybridizaci do hexagonální mřížky. [1] Díky planární struktuře jsou všechny atomy v grafenu přístupné k reakci z obou stran, díky čemuž se jedná o nejreaktivnější formu uhlíku. Grafen se pyšní mnoha zajímavými vlastnostmi, jako je vysoká mechanická pevnost, velká plocha povrchu, nepropustnost pro plyny a vysoká termální a elektrická vodivost. [2] Díky těmto výjimečným vlastnostem nalézá grafen uplatnění v mnoha aplikacích. [3]

Grafen je polovodič s nulovým zakázaným pásem [4], což ho činí nevhodným pro mnohé aplikace v elektronice. [3] Bylo zjištěno, že funkcionalizací grafenu se zakázaný pás rozšiřuje a získáváme materiály s různou vodivostí. Plně hydrogenovaný grafen (grafan [5]) má šířku zakázaného pásu 4,9 až 5,5 eV a u plně fluorovaného grafenu (fluorografenu [6-8]) byla šířka zakázaného pásu odhadnuta na 3,1 eV až 7,5 eV. (tabulka 1) [8-12] Chlorografen byl předpovězen zatím pouze teoreticky a jeho zakázaný pás byl spočítán na 0,9 až 5,2 eV (záleží na použité výpočetní metodě). [8, 11] Bromovaný grafen má téměř nulový zakázaný pás nebo pouze 86 meV [8, 13] a navázáním atomů jódu na grafen se zakázaný pás nezmění [14] (obrázek 1).

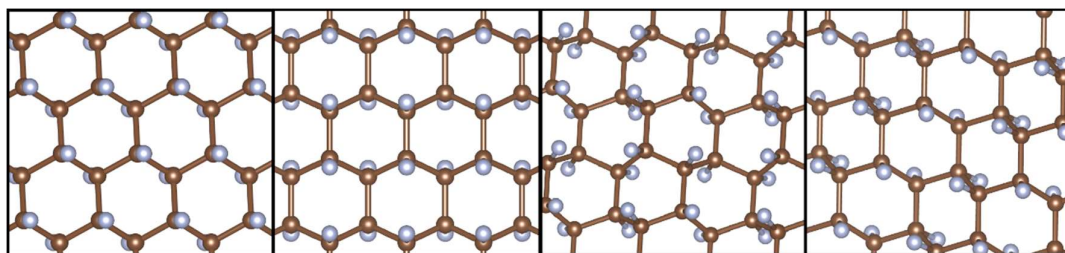


Obrázek 1: Pásová struktura a) hydrogenovaného b) fluorovaného c) chlorovaného a d) bromovaného grafenu. Spočítáno BLYP funkcíálem a s LANL2DZ bází. (převzato z práce Zbořila et al. [8])

Tabulka 1: Šířka zakázaného pásu fluorografenu v závislosti na použité metodě.

metoda	šířka zakázaného pásu	reference
DFT/BLYP	3,08 eV	[8]
DFT/PBE	3,2 eV	[9]
GW	7,42 eV	[9]
Exp/PL	3,65 až 3,80 eV	[10]
DFT/PBE	3,1 eV	[11]
DFT/HSE06	5,1 eV	[11]
GW ₀ , G ₀ W ₀	7,3 až 7,5 eV	[11]
BSE-G ₀ W ₀ (optické spektrum)	5,4 a 3,8 eV	[11]
DFT/PBE	3,12 eV	[12]

Fluorografen je zatím jediným připraveným stechiometrickým halogenderivátem grafenu C₁F₁. Poprvé byl připraven v roce 2010 chemickou a mechanickou exfoliací fluoridu grafitu. [6-8] Jsou známy čtyři konfigurace fluorografenu – chair, boat, zigzag a armchair, z nichž první uvedená je považována za nejstabilnější, i když mezi jednotlivými konfiguracemi je jen malý energetický rozdíl (obrázek 2). Konfigurace se také liší vlastnostmi jako například vazebnou energií, chemickou aktivitou, stabilitou či šířkou zakázaného pásu. [15, 16] Fluorací grafenu se také mění velikost elementární buňky. Mřížková konstanta grafenu je 0,246 nm, fluorovaných derivátů 0,246 až 0,248 nm a fluorografenu 0,261 nm. [17, 18]



Obrázek 2: Konfigurace fluorografenu – zleva doprava: chair, boat, armchair, zigzag.

Fluorografen je velice stabilní materiál. Má vyšší termální stabilitu než grafen, oxidy grafenu nebo fluorid grafitu, proto byl původně přirovnáván k teflonu [6], ale pozdější studie ukázaly, že fluorografen podléhá substituci a reduktivní defluoraci žháním v plynném H₂ nebo hydrazinu. [7, 19, 20] Defluorace také probíhá přidáním jodidu draselného do koloidu fluorografenu, vzniká nestabilní grafen jodid, který se spontánně rozpadá na molekulární jod a čistý grafen. [8] Fluorografen vydrží beze změn teploty přibližně do 400 K, dalším zahříváním dochází k desorpci většiny navázaných atomů fluorů, i když některé zůstávají navázané až do 800 K. [21]

Jelikož je fluorografen izolant se širokým zakázaným pásem, přitáhly velkou pozornost fluorované deriváty grafenu s nižší koncentrací atomů fluoru, které by mohly být vhodnější pro elektronické aplikace. Navázáním atomů fluoru na grafen dochází k otevírání zakázaného pásu díky umístění původně π delokalizovaných elektronů do vazeb C-F, přičemž zakázaný pás závisí na koncentraci navázaných atomů fluoru. Bylo zjištěno, že při 75 % pokrytí grafenu fluorem je zakázaný pás užší než u fluorografenu, a to 2,87 eV. [22] Robinson et al. [7] zjistil, že při fluoraci grafenu plyným XeF_2 jen z jedné strany dostaneme materiál s 25 % zaplněním fluorem, který má o šest řádů vyšší odpor než čistý grafen a zakázaný pás šíře 2,93 eV. V jiné práci zjistili u tohoto materiálu zakázaný pás 2,68 eV. [23] Bližší prozkoumání ukázalo, že pokud je na grafenu chemisorbován lichý počet F, jedná se o vodič. Pokud však sudý počet F, rozšiřuje se zakázaný pás se vzrůstajícím počtem F. [22] Je tedy možné různým stupněm fluorace grafenu ladit šířku zakázaného pásu materiálu.

2.1.1 Povaha vazby C-F ve fluorovaných derivátech grafenu

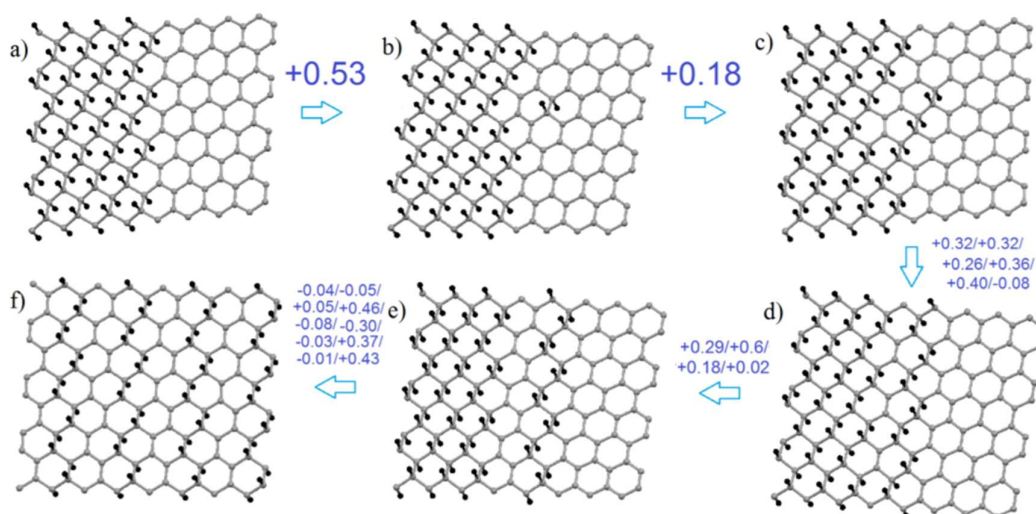
C-F vazba ve fluorovaných derivátech grafenu byla zkoumána jak experimentálně, tak teoreticky. V literatuře se objevují dva pohledy. Jeden názor říká, že fluor může s grafenem reagovat za vzniku kovalentní C-F vazby, při čemž atom uhlíku přechází do sp^3 hybridizace, nebo za vzniku semi-iontové vazby, kdy si atom uhlíku zachovává sp^2 hybridizaci. [24, 25]

Druhý názor tvrdí, že vazba C-F je vždy kovalentní a rozdílné vlastnosti materiálu záleží na změně konjugace mezi C-C a C-F vazbami v materiálu během fluorace. [17] S podobným názorem přichází Claves [26], který tvrdí, že rozdělování povahy C-F vazby na kovalentní, iontovou a nějaký přechodný stav mezi nimi (semi-iontovou) je nesmyslné. C-F vazba je podle něj ve fluorovaných uhlíkových nanostrukturách vždy kovalentní a její oslabení se objevuje díky počáteční deformační energii uhlíkové struktury a postupnému navazování atomů fluoru.

S počtem navázaných atomů fluoru se také zkracuje délka C-F vazby. Vazba jediného atomu fluoru na grafenu je silně polární (v některých zdrojích se vžil název semi-iontová), délky 1,61 Å, zatímco ve fluorografenu je vazba kovalentní, délky 1,38 Å. [22, 25] Také vazba C-C se navázáním fluorů mění. S větším počtem fluorů se vazba C-C prodlužuje, což značí přechod atomu uhlíku z sp^2 na sp^3 hybridizaci. V grafenu je vazba C-C dlouhá 1,48 Å, zatímco ve fluorografenu je dlouhá 1,55 Å, což je srovnatelné s vazbou v diamantu 1,54 Å, kde je atom uhlíku v sp^3 hybridizaci. Mezi atomy uhlíku bez navázaných atomů fluoru se udržuje konjugace. [17, 27] C-C vazba ve fluorografenu se také prodlužuje díky repulzi adsorbovaných atomů fluoru. [18] Regiony se zachovanou konjugací zeslabují kovalenci blízkých C-F vazeb. Závisí také na velikosti konjugovaných oblastí. Čím větší jsou, tím je vazba C-F delší a iontovější. [28]

2.1.1.1 Mechanismus fluorace grafenu

Boukhvalov [27] zkoumal pomocí DFT GGA-PBE funkcionálu krok po kroku fluoraci grafenu. Zjistil, že se atomy fluoru preferenčně navazují do řad tak, aby sousedící atomy fluoru v pozici ortho i para byly navázány v pozici trans. Energeticky výhodnější je prodlužovat tyto řady než novou řadu začít. Zjistil také, že je velmi obtížné dosáhnout 100 % zaplnění atomy fluoru. Za nejvýhodnější označil strukturu, kde je jediná řada atomů uhlíku bez navázaných atomů fluoru, zatímco na všech ostatních atomech uhlíků jsou navázané atomy fluoru. V práci je také podrobně prozkoumáno, nakolik energeticky náročné by bylo získat z širokých fluorovaných pruhů strukturu, kde by se střídala fluorovaná a nefluorovaná řada atomů uhlíku (obrázek 3). Vyšlo najevo, že záleží na energetické bariéře jednotlivých kroků. Nejnáročnější je první krok (0,53 eV) – posunutí jednoho páru atomů fluoru z plně fluorované oblasti. Další kroky jsou snazší, některé dokonce exotermické. Díky těmto nízkým energetickým bariérám by k přeskupením mohlo docházet i při pokojové teplotě.



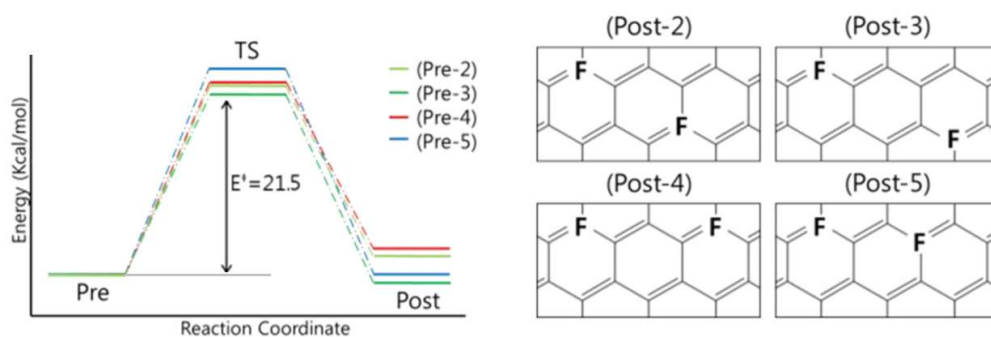
Obrázek 3: Postupná změna struktury grafenu s 50 % zaplněním atomy fluoru získané pomocí DFT GGA-PBE funkcionálu, kterou ve své práci uvedl Boukhvalov. [27] Čísla udávají energetickou náročnost jednotlivých kroků v jednotkách eV.

Zhou et al. [25] potvrdil pomocí DFT výpočtů (GGA funkcionálem s Grimmeho korekcí pro disperzní interakce), že atomy fluoru se budou preferenčně vázat do pozice ortho trans a tvořit tak postupně fluorované ostrůvky na jinak čistém grafenu. Při fluoraci jen z jedné strany grafenu je však nejvýhodnější pozice para cis, což vede k 25 % zaplnění grafenu atomy fluoru.

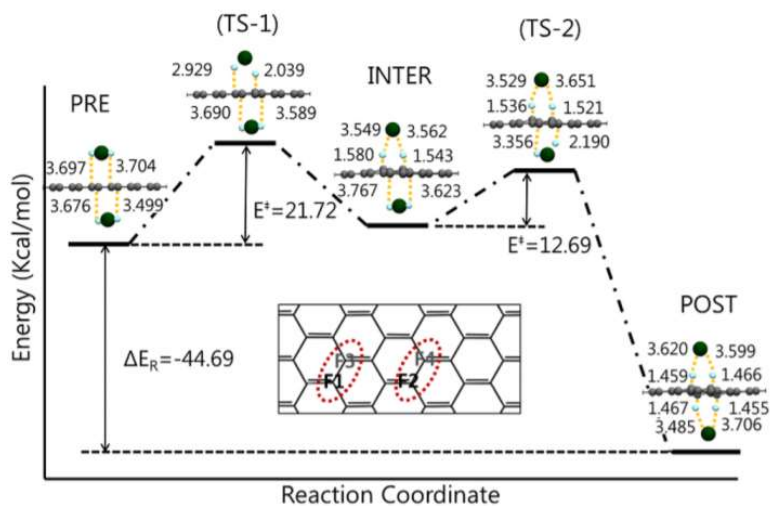
Lee et al. [29] studoval pomocí DFT GGA-PBE funkcionálu v periodických okrajových podmínkách fluoraci grafenu krok po kroku. Za fluorační činidlo si vybral XeF_2 . Zjistil, že při fluoraci z jedné strany dosáhneme pokrytí maximálně 25 %. Dochází k navázání dvou atomů fluoru zároveň a jejich výsledná pozice závisí na natočení molekuly XeF_2 . Energetická bariéra je pro různé natočení molekuly XeF_2 téměř stejná ($21,5 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$), liší se maximálně

o $1,6 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ (obrázek 4). Navázání dalších atomů fluoru z téže strany už brání vyšší bariéry. Nejmenší bariéra ($24,7 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) je při navázání dalších atomů fluoru do pozice para s původními atomy fluoru. Navázání do pozice ortho je nejvíce energeticky bráněno ($38,1 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$), ale vzniklý produkt je druhý nejstabilnější. Naopak navázání do pozice meta vede na velice nestabilní produkt, a navíc má vysokou reakční bariéru.

Při fluoraci z obou stran je možné dosáhnout až 100 % zaplnění atomy fluoru. Reakce však prochází přes dva tranzitní stavy oddělené metastabilním intermediátem (obrázek 5). Nejdříve se naváží dva atomy fluoru z jedné strany (reakční bariéra $21,7 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$), až poté se naváží druhé dva atomy fluoru z opačné strany do pozic ortho (reakční bariéra $12,7 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$). Může také dojít k navázání atomů fluoru z opačné strany do pozic para, pak už ale není možné dosáhnout 100 % zaplnění. [29]



Obrázek 4: Reakční koordináta fluorace grafenu pomocí XeF_2 . Pro výpočet byl použit DFT GGA-PBE funkcionál v periodických okrajových podmínkách. Hodnoty jsou v jednotkách $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. (převzato z práce Lee et al. [29])



Obrázek 5: Reakční koordináta fluorace grafenu z obou stran pomocí XeF_2 . Pro výpočet byl použit DFT GGA-PBE funkcionál v periodických okrajových podmínkách. Hodnoty jsou v jednotkách $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. (převzato z práce Lee et al. [29])

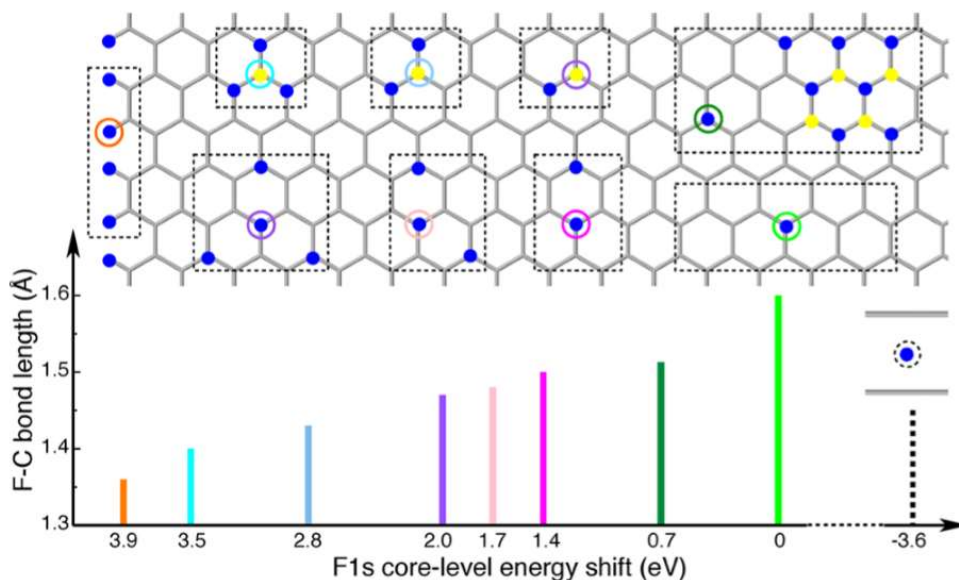
Parmentier et al. [28] zkoumal fluoraci grafenu experimentálně pomocí NMR, XPS a dalších metod a potvrdil, že při fluoraci se další atomy fluoru budou vázat na atomy uhlíku, na jejichž sousedním atomu uhlíku už fluorace proběhla. Navázané atomy fluoru totiž přitahují záporný náboj, na atomech uhlíku sousedících s C-F vazbou vzniká parciální kladný náboj, tudíž jsou vhodnější pro navázání dalších atomů fluoru. Proto se při fluoraci grafenu nejprve tvoří plně fluorované části a nedochází nejdříve k homogennímu rozmístění atomů fluoru po grafenu.

2.1.1.2 *Studium fluorovaných derivátů grafenu XPS metodou*

Experimentálně lze zjistit kovalentnost či iontovost vazby pomocí metody XPS (rentgenová fotoelektronová spektroskopie), kterou získáme hodnotu ionizační energie $1s$ orbitalu. Ze změny této energie vzhledem k referenční hodnotě můžeme usuzovat, jestli je atom vázán kovalentní nebo iontovou vazbou. Jako referenční hodnota pro uhlík se používá ionizační energie C $1s$ orbitalu grafitu 284,4 eV, kde jsou kovalentní vazby. Pokud je atom uhlíku vázán k elektronegativnějšímu partneru, má parciální kladný náboj, elektrony jsou k jádru vázány silněji, proto je i ionizační energie C $1s$ orbitalu vyšší. Hodnota ionizační energie pro C $1s$ orbital grafenu se v různých zdrojích liší v závislosti na způsobu přípravy materiálu od 283,9 do 284,8 eV. Ionizační energii lze také získat výpočetně, zde záleží na použité metodě. Jako nejvhodnější se ukázal PBE funkcionál, který dává výsledek nejbližší experimentální hodnotě, a to 283,8 eV. [30]

Zhou et al. [25] ve své studii podrobně zkoumal povahu C-F vazby fluorovaných derivátů grafenu s různou koncentrací adsorbovaných atomů fluoru. V práci jsou porovnána jak výpočetní data (získaná GGA funkcionálem s Grimmeho korekcí pro disperzní interakce), tak experimentální data získaná metodou XPS. Bylo zjištěno, že ionizační energie F $1s$ orbitalu je lepším indikátorem než ionizační energie C $1s$ orbitalu. Ionizační energie F $1s$ orbitalu samotného atomu fluoru chemisorbovaného na grafen je uprostřed mezi ionizačními energiemi F $1s$ orbitalu atomu fluoru kovalentně navázaného na okraj grafenu (posun 3,9 eV; obrázek 6) a aniontu fluoru mezi vrstvami grafenu (posun -3,6 eV). Z toho vyplývá, že v případě samotného atomu fluoru na grafenu je oprávněné považovat vazbu za semi-iontovou. Dalším zkoumaným systémem byl grafen se 25 % zaplněním atomy fluoru z jedné strany, atomy fluoru jsou zde navzájem v pozici para. Z možných konfigurací s atomy fluoru na jedné straně grafenu je totiž právě tato nejstabilnější. Hodnota ionizační energie F $1s$ orbitalu tohoto systému (posun 2,0 eV) je uprostřed mezi hodnotami ionizačních energií F $1s$ orbitalu samotného atomu fluoru na grafenu a atomu fluoru na okraji grafenu, takže ji můžeme považovat spíše za kovalentní než za iontovou. Fluorografen má ionizační energii F $1s$ orbitalu srovnatelnou s ionizační energií F $1s$ orbitalu atomu fluoru na okraji grafenu, jedná se zde proto o kovalentní vazbu. Z porovnání s délkami vazeb C-F vyšlo, že čím je vazba kratší, tím je kovalentnější a čím

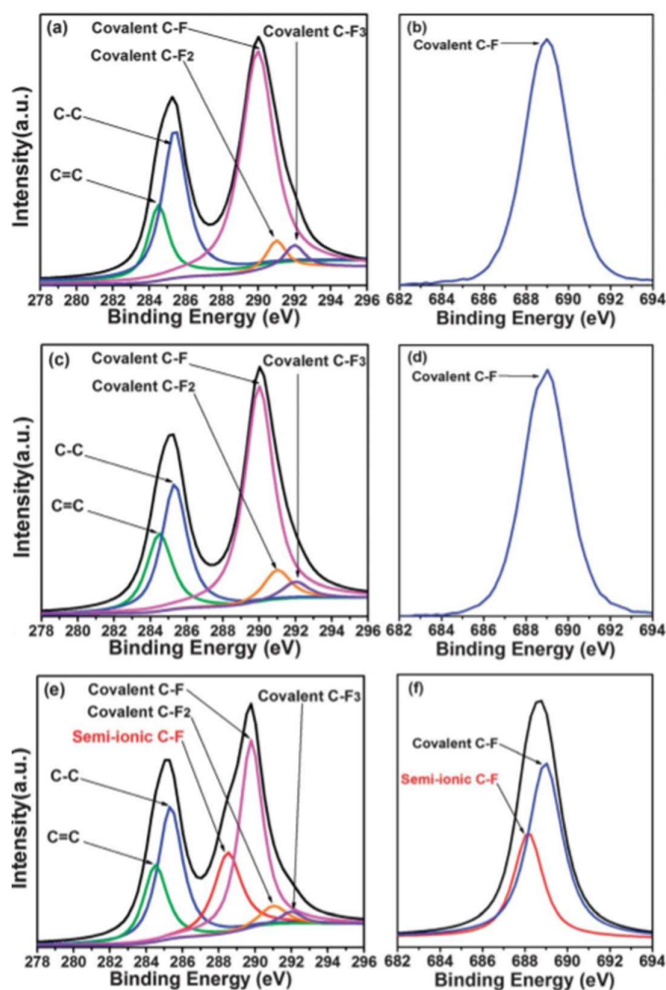
je naopak delší, tím je iontovější (obrázek 6). V experimentálně naměřeném XPS spektru jsou zřejmé tři možné povahy vazby C-F, a to pro $C_{32}F$ semi-iontová, pro fluorografen kovalentní a pro C_4F mezi semi-iontovou a kovalentní, což potvrzuje výpočetně získaná data.



Obrázek 6: Porovnání délky C-F vazby a změny F 1s energie. Data byla získána GGA funkcíonálem s Grimmeho korekcí pro disperzní interakce. (převzato z práce Zhou et al. [25])

Wang et al. [31] na rozdíl od předchozího článku pozoroval relativně výrazný posun C 1s ionizační energie během fluorace z 284,6 eV u grafenu na 287,5 eV ve fluorovaném grafenu. Tuto energii přisoudil atomu uhlíku ve vazbě s atomem fluoru. Z posunu ionizační energie F 1s z 685,5 eV na 687,5 eV je zřejmá změna charakteru C-F vazby ze semi-iontové na kovalentní.

Sun et al. [32] naměřil XPS spektra fluorovaného grafitu a fluorografenu připraveného solvotermální exfoliací v acetonitrilu (FG-1) a v chloroformu (FG-2). C 1s spektra i zde ukazují změnu ionizační energie a sestávají z několika píků. Ty při 285,3 a 284,5 eV patří sp^3 C-C vazbě a sp^2 C=C vazbě. Ostatní tři píky při 289,0; 291,0 a 292,0 eV byly přiřčeny postupně kovalentní C-F, C-F₂ a C-F₃ vazbě. Jediný rozdíl je v C 1s spektru FG-2, kde se objevuje pík při 288,4 eV, který patří semi-iontové C-F vazbě. Toto potvrzují také F 1s spektra, kde se jediné u FG-2 objevují píky při 688,4 a 690,0 eV patřící postupně semi-iontové a kovalentní C-F vazbě. Vznik semi-iontové vazby u FG-2 byl vysvětlen tím, že fluorografen a chloroform tvoří C-F...H vodíkové můstky, které acetonitril netvoří (obrázek 7).



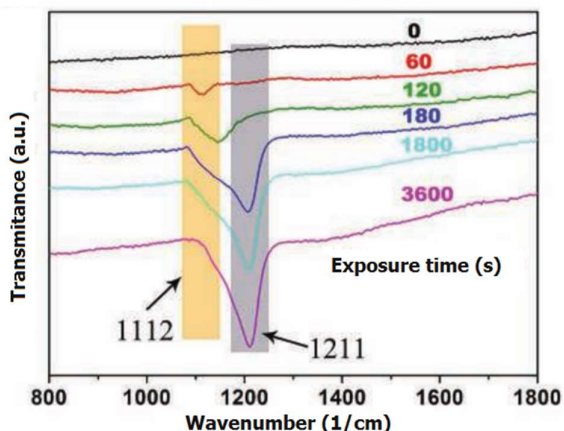
Obrázek 7: XPS spektrum a) C 1s a b) F 1s fluorovaného grafitu, c) C 1s a d) F 1s fluorografenu připraveného v acetonitrilu a e) C 1s a f) F 1s fluorografenu připraveného v chloroformu. (převzato z práce Sun et al. [32])

2.1.1.3 Studium fluorovaných derivátů grafenu FTIR metodou

Metoda FTIR (infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací) je založena na absorpci infračerveného záření vzorkem, při němž dochází ke změně rotačně vibračních stavů molekuly. Na rozdíl od klasické infračervené spektroskopie je metoda založena na principu interference světla a dochází zde k interakci modulovaného záření se vzorkem. Ze získaných dat se pomocí matematické metody zvané Fourierova transformace sestaví graf závislosti absorbance (nebo transmittance) na vlnočtu absorbovaného záření.

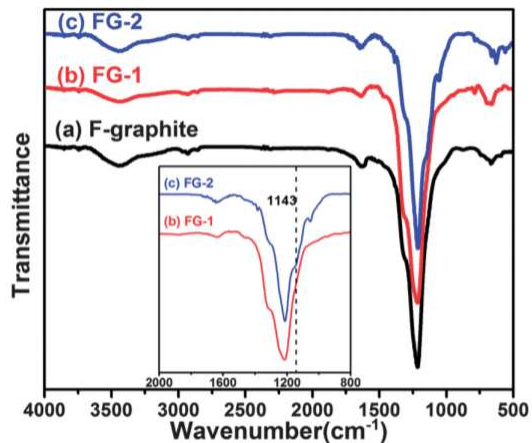
Jeon et al. [10] studoval FTIR spektra grafenu a fluorografenu, která ukázala, že fluorografen ukazuje mnohem silnější pásy v IR spektru než grafen díky jeho větší transparentnosti. Ve spektru fluorografenu je výrazný pík při 1260 cm^{-1} , který je charakteristický pro vibraci kovalentní C-F vazby. Stejný pík pozoroval i Bon et al. [33] po fluoraci grafenu pomocí CF_4 plazmatu.

Gong et al. [34] studoval sonochemickou exfoliaci fluorografenu pomocí N-methyl-2-pyrrolidonu (NMP) a v různých reakčních časech pozoroval pík při 1212 cm^{-1} přisuzovaný kovalentní C-F vazbě a při 1084 cm^{-1} přisuzovaný semi-iontové C-F vazbě. Wang et al. [31] pozoroval v průběhu fluorace postupnou změnu píku semi-iontové vazby C-F při 1112 cm^{-1} na pík kovalentní vazby C-F při 1211 cm^{-1} (obrázek 8).



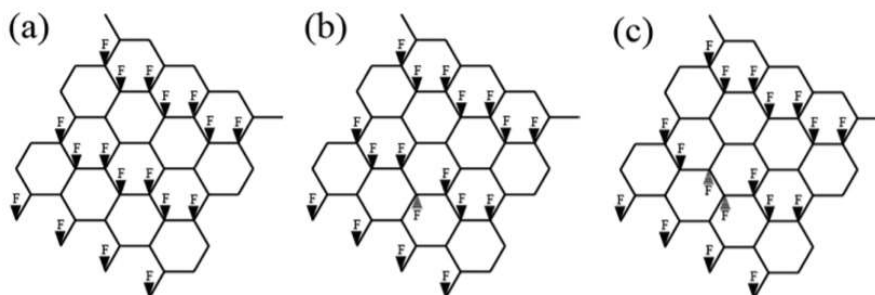
Obrázek 8: FTIR spektrum během fluorace grafenu. (převzato z práce Wang et al. [31])

Sun et al. [32] zkoumal přípravu fluorografenu solvotermální exfoliací pomocí acetonitrilu a chloroformu. FTIR spektra materiálů získaných v různých solventech se téměř neliší. Nejintenzivnější pík při 1630 cm^{-1} byl přiřazen vibraci C=C vazby. C-F vazbě bylo přiřazeno více píků. Pík při 1216 cm^{-1} a 1312 cm^{-1} patří vibraci kovalentní vazby C-F a C-F₂ a pík při 1143 cm^{-1} vibraci semi-iontové vazby C-F, tento pík je ale ve jen spektru fluorografenu připraveného v chloroformu, fluorografen připravený v acetonitrilu tento pík ve spektru nemá (obrázek 9).



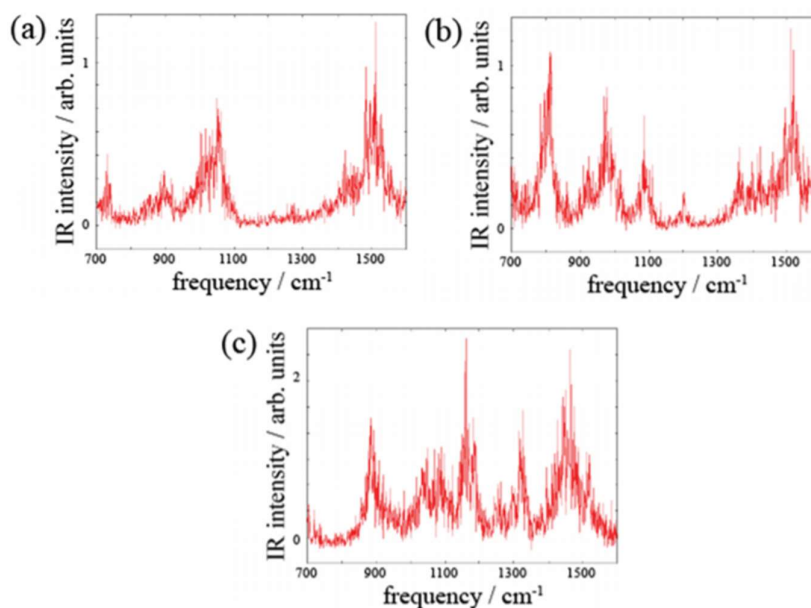
Obrázek 9: FTIR spektrum fluorografenu. FG-2 je připraven solvotermální exfoliací v chloroformu, FG-1 v acetonitrilu. (převzato z práce Sun et al. [32])

Ueta et al. [35] vypočetl pomocí molekulové dynamiky IR spektra fluorovaných grafenů. Studoval tři C_2F systémy (obrázek 10), ve všech se střídala řada fluorovaných a nefluorovaných atomů uhlíku. V prvním (a) byly všechny atomy fluoru chemisorbovány z jedné strany grafenu, v druhém (b) byl jeden atom fluoru chemisorbován z opačné strany grafenu než ostatní atomy fluoru a ve třetím (c) byly z opačné strany chemisorbovány dva atomy fluoru.



Obrázek 10: Struktury, na kterých Ueta et al. [35] studoval pomocí molekulové dynamiky IR spektra.

Ze získaných IR spekter (obrázek 11) bylo zjištěno, že u struktury (b) se jako u jediné objevuje pík při 800 cm^{-1} a u struktury (c) jsou zase unikátní píky při 1150 cm^{-1} a 1300 cm^{-1} . Z toho plyne, že v IR spektru jsou skupiny s takto navázaným jedním nebo dvěma fluory dobře rozlišitelné. Pík jediného atomu fluoru chemisorbovaného z opačné strany grafenu při 800 cm^{-1} ale může ve spektrech složitějších struktur zaniknout, naopak píky pro dvojici atomů fluoru při 1150 cm^{-1} a 1300 cm^{-1} jsou dobře identifikovatelné u naprosté většiny fluorovaných grafenů.

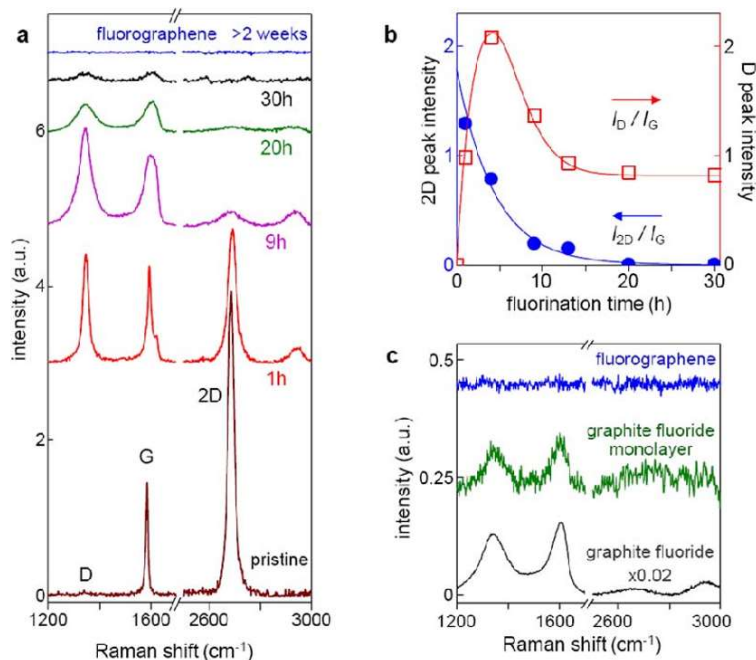


Obrázek 11: IR spektra získaná molekulovou dynamikou pro struktury z obrázku 10. Převzato z práce Ueta et al. [35]

2.1.1.4 Studium fluorovaných derivátů grafenu Ramanovou spektroskopií

Ramanova spektroskopie je založena na neelastickém rozptylu záření interagujícího se vzorkem. Laserový paprsek excituje elektron zkoumaného materiálu do vyšší energetické hladiny. Při deexcitaci je ve většině případů vyzářen foton o stejné vlnové délce jako mělo excitující záření, tento rozptyl se nazývá Rayleighův (elastický), který nenesou informaci pro Ramanovo spektrum. Při Ramanově (neelastickém) rozptylu, který je méně častý, dochází k deexcitaci elektronu do vyšší vibrační hladiny, tím pádem se vyzáří foton (Stokesův) s delší vlnovou délkou, než mělo excitující záření. Může však dojít i k tomu, že elektron byl při excitaci ve vyšší vibrační hladině a je deexcitován do nižší vibrační hladiny, potom je vyzářen foton (anti-Stokesův) s kratší vlnovou délkou, než mělo excitující záření. Stokesovy i anti-Stokesovy fotony nesou informaci o struktuře materiálu, symetrii molekul a chemických vazbách. V Ramanově spektru jsou aktivní jen ty vibrace, při nichž se mění polarizabilita molekuly.

Ramanovo spektrum grafenu je charakteristické svým G, D a 2D (občas označovaným jako G') pásem (obrázek 12). G pás je typický pro uhlíkové materiály a ukazuje se při 1560 cm^{-1} , u vícevrstvého grafenu z jeho intenzity můžeme usuzovat na počet vrstev. Intenzita D pásu (1360 cm^{-1}) je spojena s množstvím poruch ve struktuře grafenu (chybějící atomy, dislokace, atomy uhlíku v sp^3 hybridizaci). Poruchy v materiálu mohou indikovat i D' (1620 cm^{-1}) a D+D' (2950 cm^{-1}) pásy. 2D pás při přibližně 2700 cm^{-1} ukazuje elektrické vlastnosti materiálu. Čím je širší, tím nižší je vodivost materiálu. [36]

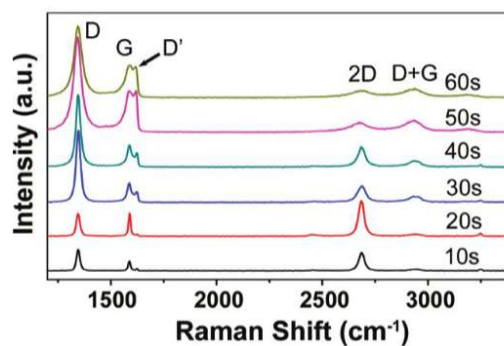


Obrázek 12: Ramanovo spektrum v průběhu fluorace grafenu (převzato z práce Nair et al. [6])

Nair et al. [6] studoval Ramanovo spektrum v průběhu fluorace grafenu atomárním fluorem získaným dekompozicí XeF_2 . Ve spektru se nejdříve objevuje výrazný D pík, který indikuje nárůst defektů ve struktuře grafenu (navázání atomů fluoru na grafen). Intenzita 2D píku s časem fluorace klesá až zmizí, což ukazuje snižování vodivosti materiálu. Intenzity G a D píku jsou v průběhu fluorace přibližně stejně velké. Při dlouhém čase fluorace (několik dní) všechny píky v Ramanově spektru zmizí. Fluorografen totiž jako izolant se širokým zakázaným pásem není aktivní v Ramanově spektru (obrázek 12)

Robinson et al. [7] změnil Ramanovo spektrum grafenu při fluoraci z jedné strany, jejímž výsledným produktem byl grafen s 25 % pokrytím atomy fluoru. Během fluorace se objevuje charakteristický D pík, jehož intenzita s časem fluorace roste. Intenzita G a 2D píku postupně klesá, zatímco D' (1620 cm^{-1}) a $D+D'$ píky se postupně rozšiřují až se slíjí s G a 2D píky. Tento jev ukazuje zvyšující se počty poruch materiálu. Při fluoraci z obou stran jsou píky v Ramanově spektru nerozpoznatelné už při 50 % zaplnění atomy fluoru, což ukazuje, že v materiálu nezůstávají žádné sp^2 hybridizované atomy uhlíku. Při termální redukci ($300\text{--}400\text{ }^\circ\text{C}$) fluorografenu ukazuje Ramanovo spektrum, že defluorace nebyla kompletní. Došlo nejspíše i k vytržení některých atomů uhlíku ze struktury, což způsobilo téměř nezměněné Ramanovo spektrum. Naopak redukce hydrazinem se ukázala jako velice účinná pro znovuzískání čistého grafenu.

Yang et al. [37] měřil Ramanova spektra jedno a vícevrstvého grafenu po fluoraci SiF_6 plazmatem. Spektra vícevrstvého grafenu se po fluoraci téměř nezměnila, což ukazuje, že fluorace tohoto materiálu nebyla úspěšná, zatímco ve spektru jednovrstvého grafenu došlo k výrazným změnám. Intenzita G píku narostla a pík změnil tvar, 2D se rozšířil a výrazně zvýšil svou intenzitu. Ve spektru se také objevily tři další píky, a to D (1350 cm^{-1}), D' (1620 cm^{-1}) a $D+D'$ (2920 cm^{-1}), které ukazují kovalentní vazby v materiálu (obrázek 13).



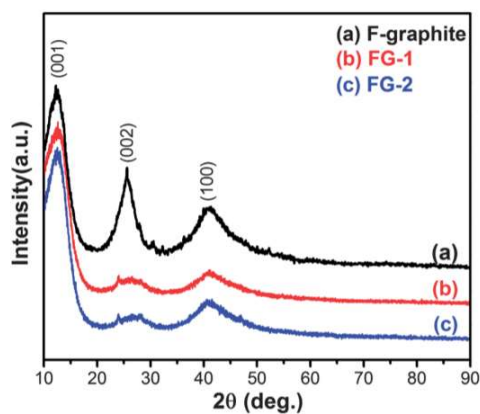
Obrázek 13: Ramanovo spektrum během fluorace jednovrstvého grafenu (převzato z práce Yang et al. [37])

2.1.1.5 Studium fluorovaných derivátů grafenu XRD metodou

Metoda XRD (rentgenová difrakce) je založena na interakci monochromatického rentgenového záření s materiálem. Dochází k difrakci záření pod různými úhly, z nichž lze zjistit rozložení elektronové hustoty v materiálu a tím pádem zjistit pozice atomů, délku a povahu chemických vazeb, poruchy krystalové mříže a mnoho dalších informací.

Han et al. [15] ve své práci pomocí DFT GGA-PBE funkcionálu zkoumal strukturu fluorovaného grafitu. Simulovaná XRD spektra ukazují, že nejstabilnější při 100 % zaplnění grafitu atomy fluoru je židličková (chair) konformace. U 50 % zaplnění grafitu atomy fluoru není nejstabilnější konformace zcela zřejmá, ale nejspíše je to konformace, kde se střídají atomy fluoru zcela zaplněné a čisté vrstvy atomů uhlíku. I ze struktur s menším zaplněním (33 %, 25 %, 6,25%) atomy fluoru vyplývá, že se při fluoraci grafitu nejdříve zaplňuje jedna vrstva atomů uhlíku atomy fluoru a až poté dochází k navázání atomů fluoru do další vrstvy. Ukazuje se také, že je nejvýhodnější navázání atomů fluoru do pozice ortho z obou stran grafenu, navázání do pozice meta z jedné strany grafenu je nejméně výhodné. Podobné výsledky ukazují ve svých experimentálních pracích také Sato et al. [38] a Kita et al. [39]

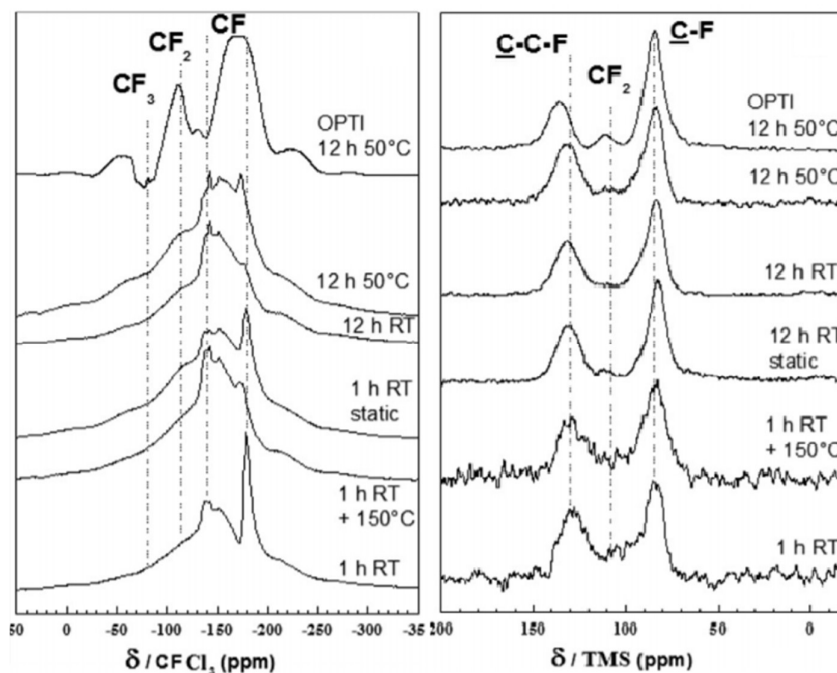
Sun et al. [32] (jak již bylo uvedeno dříve) zkoumal fluorografeny připravené solvotermální exfoliací v acetonitrilu a chloroformu. Ve své práci uvedl také XRD spektra těchto materiálů a porovnal je s fluorovaným grafitem. Pro všechny systémy je nejintenzivnější (001) pík přiřazený vysoce fluorovaným systémům. Grafit má ve spektru široký (002) pík díky nepravidelnosti mezi jednotlivými vrstvami, u fluorografenu tento pík mizí, což ukazuje, že v materiálu jsou vrstvy fluorografenu, a ne vločky fluorovaného grafitu. Grafit má také ve spektru pík (100), který u fluorografenu téměř zaniká. Tento pík byl přiřazen délce C-C vazby v rovině grafitových vrstev (obrázek 14).



Obrázek 14: XRD spektrum fluorovaného grafitu, fluorografenu připraveného v acetonitrilu (FG-1) a v chloroformu (FG-2). (převzato z práce Sun et al. [32])

2.1.1.6 Studium fluorovaných derivátů grafenu NMR metodou

Spektroskopie nukleární magnetické rezonance (NMR) je založena na interakci jader atomů, která mají nenulový spin, s magnetickým polem. Zkoumá přechody mezi energeticky rozdílnými spinovými stavy, ve kterých se mohou atomy vyskytovat díky vnějšímu magnetickému poli. Přechody mezi spinovými stavy jsou zajištěny interakcí jader s radiofrekvenčním zářením. Měřením získáme závislost intenzity na chemickém posunu, který říká, nakolik je molekula stíněna elektrony oproti standardu. Pro vodíková a uhlíková spektra se jako standard používá tetramethylsilan, pro spektra fluoru se používá CFCl_3 . Z chemického posunu a multiplicity signálů můžeme usuzovat na strukturu látky i povahu vazeb.



Obrázek 15: ^{13}C MAS NMR (vlevo) a ^{19}F MAS NMR (vpravo) spektrum fluorovaného grafenu při vystavení teplotám 150°C a 50°C po dobu 1 a 12 hodin. (převzato z práce Parmentier et al. [28])

Parmentier et al. [28] uvedl ve své práci ^{19}F MAS (Magic Angle Spinning) NMR spektra fluorovaných derivátů uhlíkových materiálů, ve kterých se objevilo pět píků pro C-F vazbu ($-136,7$; $-143,1$; $-157,0$; $-170,8$ a -180 ppm). Pro ^{19}F spektra platí, že čím vyšší je hodnota chemického posunu, tím vyšší je kovalence C-F vazby. Intenzita píku -180 ppm oproti ostatním během fluorace rostla. Naopak při žhánání za 150°C ve vakuu jeho intenzita klesala až zmizel úplně (obrázek 15). ^{13}C MAS NMR spektra poskytla dodatečné informace. Ve spektru jsou píky při $81,7$ a 125 - 130 ppm, které byly postupně přiřazeny C-F vazbám a nefluorovaným atomům uhlíku v sousedství C-F vazby. Velký chemický posun $81,7$ ppm C-F vazby svědčí o její síle a ukazuje její oslabenou kovalenci (pro kovalentní vazbu v $(\text{CF})_n$ byl změřen pík při 88 ppm). Posun píků nefluorovaných atomů uhlíku ze 120 (v čistém grafitu) na 125 , 130 a 132 ppm

ukazuje slabou interakci atomů uhlíku s atomy fluoru. Čím větší je interakce atomu uhlíku s atomy fluoru, tím vyšší je chemický posun. Se zvyšujícím se časem fluorace výrazně roste pík C-F vazeb a mizí pík atomů uhlíku v sousedství atomů fluoru, což dokazuje, že dochází k postupnému zaplnění grafenu atomy fluoru (obrázek 15).

2.1.1.7 Studium termální stability fluorovaných grafenů

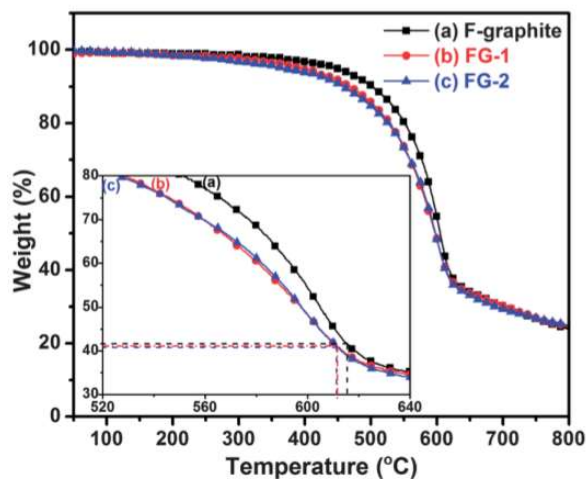
Costa et al. [40] se zabýval chováním fluorovaných derivátů grafenu za zvýšené teploty. Změnu materiálu studoval Ramanovou spektroskopií a XPS. Při zahřívání do 500 K sledoval v Ramanově spektru rychlý pokles D a G píku, což značí defluoraci materiálu. Některé atomy fluoru však zůstaly navázané a při zvyšování teploty až na 1073 K už se píky měnily jen velmi málo. Plocha 2D píku při zahřívání na 500 K vzrostla, poté zase klesla při teplotách 700 K a vyšších. Při těchto teplotách vzniká napětí v grafenu indukované substrátem, a navíc dochází k přenosu náboje mezi vrstvami grafenu, což se projevuje poklesem 2D píku. Obsah atomů fluoru při zahřívání rapidně poklesl z 50 % na 0,5 %, ale i po dvou zahřívacích cyklech zůstaly některé atomy fluoru navázané. Totéž potvrdila i XPS spektra.

Sun et al. [32] ve své práci uvedl TGA (termogravimetrická analýza) fluorovaného grafitu a fluorografenu. Všechny testované materiály byly stabilní až do 250 °C. Fluorografen ale ukázal menší termální stabilitu než fluorovaný grafit. Nejvýraznější úbytek hmotnosti byl u všech vzorků mezi 400 až 610 °C zapříčiněný odtrháváním atomů fluoru (obrázek 16).

Nair et al. [6] zjistil, že u grafenu fluorovaného jen několik hodin je fluorace reverzibilní krátkým žháním jen za 250 °C ve směsi argonu a vodíku. Při fluoraci déle než 20 hodin však ani žháním při 450 °C neodstraní všechny navázané atomy fluoru. Ramanovo spektrum dlouhou dobu fluorovaného materiálu se až do 200 °C nemění, ztráta atomů fluoru je rozpoznatelná až při delším žháním při 400 °C.

Plšek et al. [41] studoval termální stabilitu fluorografenu a měřil pomocí XPS, TPD (teplotně programovaná desorpce) a Ramanovy spektroskopie změny, které v materiálu probíhají během zahřívání. Fluorografen byl žhán ve vakuu v teplotním rozsahu 300 až 1000 K. Při zvýšení teploty na 600 K, pík v F 1s XPS spektru přisouzený C-F vazbě se posunul o 0,5 eV k vyšší energii. Při vyšších teplotách už ke změně píku C-F vazby v XPS spektru téměř nedocházelo. Zvýšení teploty až na 600 K způsobilo desorpci přibližně 70 % atomů fluoru, nicméně až po 1000 K některé atomy fluoru zůstaly navázané na grafen. Totéž potvrdila C 1s spektra, kde byly dva při pokojové teplotě nejintenzivnější píky přiřazeny dvěma stavům sp^2 hybridizovaných atomů uhlíku (284,35 a 284,7 eV). Další dvě komponenty spektra (286,7 a 288,6 eV) patřily C-F vazbě a C-O vazbě. TPD ukázala desorpci vody a oxidu uhelnatého ve velkém rozmezí teplot ve vakuu. Většina desorbované vody a CO pocházela z reakce ve vzorku, která byla spuštěna

zahříváním. Při teplotách 430 až 500 K docházelo k rekombinaci OH skupin nebo k reakci OH a adsorbovaného kyslíku, při vyšších teplotách okolo 670 K dominují reakce OH skupin s atomy uhlíku. Při teplotách 500 K a 670 K také docházelo k desorpci HF, což způsobilo ztrátu atomů fluoru navázaných na grafen. Ramanova spektroskopie ukázala, že po žíhání se v materiálu objevilo hodně defektů zapříčiněných desorpcí CF při 670 K, jak bylo vysvětleno pomocí TPD.



Obrázek 16: TGA analýza fluorovaného grafitu, fluorografenu připraveného v acetonitrilu (FG-1) a v chloroformu (FG-2). (převzato z práce Sun et al.) [32]

2.2 Povaha vazby C-F v organických molekulách

Podstatou chemických vazeb je kovalence – sdílení valenčních elektronů mezi dvěma atomy. Pokud má jeden atom vyšší elektronegativitu než druhý, dochází k posunu vazebných elektronů k elektronegativnějšímu partneru. Důsledkem toho je vznik parciálního dipólu. Elektronegativita daného prvku nemusí být však ve všech sloučeninách stejná, záleží také na stupni hybridizace atomového orbitalu, který se podílí na vazbě. Například elektronegativita uhlíku roste v řadě $sp^3 < sp^2 < sp$. [42]

Kvalitativní popis polaritě vazby vychází z konceptu elektronegativity – podle rozdílu elektronegativit $\Delta\chi = 1,5$ atomu uhlíku ($\chi = 2,5$) a fluoru ($\chi = 4,0$) je vazba C-F klasifikována jako polární, vzniká v ní dipólový moment velikosti přibližně 1,51 D. Díky vysoké polaritě vazby C-F se fluorované deriváty uhlovodíků chovají v reakcích jako elektrofil. [42, 43]

Jelikož síla vazby roste s rostoucí polaritou vazby, je C-F vazba velice silná. Její průměrná disociační energie je $105,4 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, může však dosáhnout hodnoty 108 až $130 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. [44-46] Délka vazby závisí na několika parametrech, a to na síle vazby, řádu vazby, stupni hybridizace a na kovalentních poloměrech zúčastněných atomů. Kovalentní poloměr atomu

uhlíku pro jednoduchou vazbu je 0,77 Å a atomu fluoru je 0,64 Å, sečtením získáme odhad délky vazby 1,41 Å. Vliv na délku vazby mají také okolní skupiny. Obecně platí nepřímá úměra mezi délkou a disociační energií vazby. [42]

Disociační energie a délka vazby C-F se však v různých sloučeninách liší. Záleží na dalších substituentech navázaných na atomu uhlíku. V tabulce 2 jsou příklady disociačních energií a vazebných délek C-F v různých sloučeninách, podle kterých můžeme usuzovat, že vazba C-F je tím kratší a pevnější, čím více elektronegativních substituentů je navázáno na atomu uhlíku. Z Bentova pravidla vyplývá, že sloučeniny s atomem F navázaným na atom C v sp^3 hybridizaci budou stabilnější než ty, kde je atom uhlíku v sp^2 nebo sp . [44]

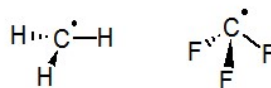
Tabulka 2: Vazebné délky a disociační energie vybraných fluorovaných uhlovodíků. [44, 47]

Sumární vzorec sloučeniny	Vazebná délka [Å]	Disociační energie [kcal·mol ⁻¹]
CH ₃ F	1,385	109,9
CH ₂ F ₂	1,357	119,5
CHF ₃	1,332	127,5
CF ₄	1,319	130,5
CFCl ₃	1,362	
CF ₂ Cl ₂	1,352	
CF ₃ Cl	1,345	

Díky nízké polarizabilitě atomu fluoru působí mezi molekulami perfluorovaných uhlovodíků slabé kohezní síly, což má za následek nízkou povrchovou energii. Z tohoto důvodu mají fluorované uhlovodíky nízké teploty varu a jsou nemísitelné s vodou a olejem. [44]

Velice zajímavým fenoménem je pyramidalizace fluorovaných radikálových center. Tento jev je způsoben tím, že C-F σ^* orbital má poměrně nízkou energii, tím pádem je schopen akceptovat elektrony z p orbitalu sousedního atomu C nebo z π orbitalu sousední vazby. Delokalizace π elektronů sousedních vazeb do σ^* orbitalu se nazývá negativní hyperkonjugace. [44]

Důsledkem negativní hyperkonjugace je například mnohem slabší vazba C-C v tetrafluorethylenu než v ethylenu nebo termodynamicky výhodná výměna C-H vazeb za C-C vazby ve fluorovaných sloučeninách. Dalším průvodním jevem je právě pyramidalizace fluorovaných karbanionů. Zatímco je methylový radikál planární, trifluormethylradikál zaujímá pyramidový tvar s velkou bariérou proti inverzi (obrázek 17).



Obrázek 17: Planární methylový radikál (vlevo) a pyramidový trifluormethyl radikál (vpravo)

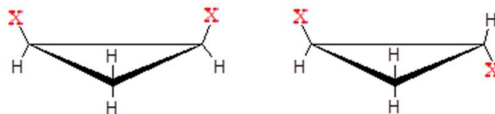
Dalším důsledkem tohoto jevu je prodlužování C-F vazby se zvyšující se alkylací atomu uhlíku. Vazba C-C se totiž navázáním atomu fluoru na některý z atomů uhlíku zkracuje a zpevňuje. [48] Například molekule C_2F_6 je C-C vazba o 7 kcal·mol⁻¹ pevnější než v ethanu. [44]

2.3 Prostorové uspořádání organických molekul

Uhlík se ve svých sloučeninách vyskytuje ve třech různých typech hybridizace – sp , sp^2 a sp^3 . Pro sp hybridizaci je ideální vazebný úhel 180° a jedná se o lineární uspořádání. Pro sp^2 je ideální vazebný úhel 120° a vazby atomu uhlíku pak směřují do vrcholů trojúhelníku. Pro energeticky nejvýhodnější sp^3 hybridizaci je ideální vazebný úhel 109°28' a vazby atomu uhlíku pak směřují do vrcholů tetraedru. Ideální úhly vazby svírají pouze tehdy, když jsou na atom uhlíku navázány stejné substituenty. [42]

Pokud ovšem dojde k narušení ideální geometrie, zvyšuje se vnitřní energie molekuly a ta ztrácí na stabilitě. Může dojít ke vzniku několika druhů pnutí. Pitzerovo (torzní) pnutí je způsobeno zákrytovým uspořádáním sousedních C-X vazeb, sterické pnutí vzniká, když se dvě funkční skupiny k sobě příliš přiblíží, čímž se začnou odpuzovat, a Bayerovo (úhlové) pnutí je vyvoláno odchylkami vazebných úhlů. Například ve vysoce stabilní molekule cyklohexanu v židličkové konformaci tato pnutí nejsou, naopak ve vaničkové konformaci je sterické i torzní pnutí, čímž se celá molekula destabilizuje. [42, 43]

Organické molekuly mohou zaujímat různá prostorová uspořádání s rozdílnou energií. Stabilitou se liší i takzvané stereoizomery, což jsou molekuly, které mají atomy spojené stejným způsobem, ale jsou jiné prostorovým uspořádáním. Rozlišujeme cis a trans izomery. Cis izomery mají navázané skupiny na stejné straně kruhu, zatímco trans izomery je mají na opačných stranách kruhu. (obrázek 18) Cis izomery jsou méně stabilní z důvodu sterického pnutí. [42, 43]



Obrázek 18: Cis izomer (vlevo) a trans izomer (vpravo).

2.4 Reakce halogenderivátů organických molekul

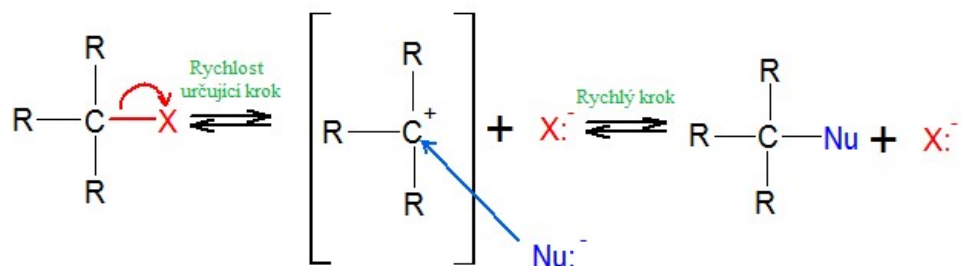
Reakce organických molekul můžeme rozdělit na čtyři typy – adice, eliminace, přesmyk a substituce. Při adiční reakci se dva reaktanty spojí v jeden produkt, což způsobí zánik násobné vazby. Eliminaci lze považovat za opak adice, dochází při ní k rozštěpení reaktantu na dva produkty. Při přesmyku dochází k přeskupení vazeb v reaktantu za vzniku nového produktu. Při substituci dochází k záměně funkčních skupin dvou reaktantů. [43]

Dále můžeme rozlišovat reakce podle povahy atakujícího činidla. Pokud je činidlem molekula, která při reakci odevzdává svoje elektrony, nazýváme ji nukleofilem. Pokud ale činidlo při reakci přijímá elektrony, jedná se o elektrofil. Odtud reakce dělíme na nukleofilní a elektrofilní. [42]

Halogenderiváty obsahují polární vazbu uhlíku a halogenu. Na atomu uhlíku vzniká parciální kladný náboj, díky němuž je tento atom uhlíku náchylný k dalším reakcím, ve kterých se chová jako elektrofil. Typickými reakcemi pro halogenalkany jsou eliminace a nukleofilní substituce.

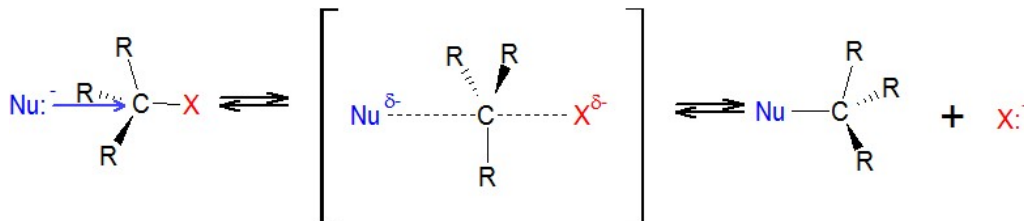
Štěpení vazby může proběhnout dvěma způsoby. Při homolytickém štěpení dojde k symetrickému roztržení vazby a výsledkem jsou dva radikálové fragmenty. Naopak při heterolytickém štěpení dochází k nesymetrickému rozdělení vazby, při němž vzniká anion a kation. Iontové reakce jsou díky značné nestabilitě radikálů běžnější. Tvorba nové vazby také může proběhnout dvěma způsoby, a to buď koligací, při níž každý reaktant poskytuje jeden elektron, nebo koordinací, kdy jeden reaktant poskytuje volný orbital a druhý poskytuje elektronový pár. [42]

Nukleofilní substituci můžeme podle sterického průběhu rozdělit na dva případy. Jedním případem je S_N1 , jejímž prvním, rychlost reakce určujícím, krokem je odstoupení anionu z molekuly a vznik karbokationu. Druhým, velice rychlým, krokem je pak atak nukleofilem a vznik nové molekuly (obrázek 19).



Obrázek 19: Mechanismus S_N1 reakce.

Druhým případem je S_N2 , jejímž charakteristickým rysem je to, že reakce probíhá v jednom kroku bez tvorby meziprojektu. Nukleofil napadá atom uhlíku z opačné strany, než je navázán odstupující atom. Poté dojde k překlopení geometrie molekuly, k takzvanému Waldenovu zvratu (obrázek 20).



Obrázek 20: Mechanismus S_N2 reakce s Waldenovým zvratem.

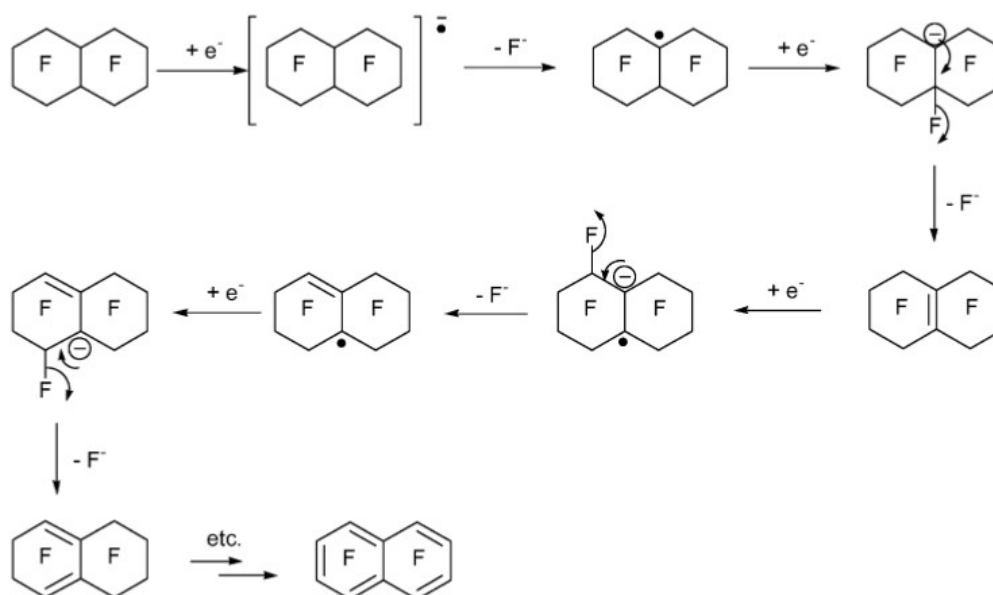
Zda bude molekula podstupovat S_N1 či S_N2 reakci závisí na několika faktorech. U molekul s objemnými skupinami navázanými na atomu uhlíku budou spíše reagovat S_N1 mechanismem, protože je u nich atom uhlíku stericky chráněn a je tak bráněno přístupu nukleofilu z druhé strany, naopak atom uhlíku stericky nechráněn raději podlehe S_N2 reakci. Proto primární alkylhalogenidy reagují S_N2 , zatímco terciární S_N1 mechanismem. Sekundární alkylhalogenidy podléhají S_N2 po ataku nebazickým nukleofilem. Vliv má také rozpouštědlo. Pro S_N1 reakci jsou ideální polární rozpouštědla, protože stabilizují karbokation a tím snižují energetickou bariéru reakce. S_N2 reakci inhibují protická rozpouštědla (s -OH nebo -NH skupinou), protože solvují reaktant, čímž ho stabilizují. Aprotická rozpouštědla (například CH_3CN , DMF, DMSO) pracují naopak ve prospěch S_N2 reakce. [43]

Zvláštní skupinu halogenovaných uhlovdíků tvoří fluorované uhlovdíky. Díky velice silné C-F vazbě jsou totiž velice stabilní, a v některých zdrojích se dokonce uvádí, že fluorované uhlovdíky za normálních podmínek S_N2 reakcím nepodléhají. [43]

2.4.1 Reakce perfluorovaných uhlovdíků

Perfluorované uhlovdíky mohou být připraveny substitucí vodíků v alkanech a cykloalkanech nebo adicí na násobnou vazbu v nenasycených uhlovdících. Perfluorace cyklických nenasycených uhlovdíků může vést až k otevření kruhu. Nahrazení atomů vodíku atomy fluoru je vysoce exotermní reakce díky síle vznikající C-F vazby. Jedná se ve většině případů o radikálovou reakci. Nenasycené uhlovdíky podléhají adici, protože celková energie uvolněná během reakce není dostatečná na úplné rozrušení vazby mezi atomy uhlíku. Jako fluorační činidlo lze použít například elementární fluor, CoF_3 , tetrafluorokobaltitan draselný, CeF_4 a MnF_3 . [45]

Přestože jsou perfluorované uhlovodíky velice stabilní, našly uplatnění v některých syntézách. Chemie perfluoroalkanů je založená na aktivaci C-F vazby pomocí přenosu elektronu z plynné fáze, kovových povrchů nebo elektronově bohatých organických donorů do σ^* orbitalu, který má poměrně nízkou energii. Vznikne tak anion radikál, ze kterého může být odtržen anion fluoru, na jeho místo se pak může navázat nukleofil přítomný v reakčním činidle nebo může docházet k další defluoraci a tvorbě násobných vazeb. K přenosu elektronu dochází preferenčně do σ^* orbitalu terciárních C-F vazeb. Příkladem může být defluorace perfluorodekalinu (obrázek 21), která probíhá snáze než defluorace perfluorohexanu. Terciární C-F vazby proto bývají označovány za Achillovu patu jinak nepřiliš reaktivních perfluoroalkanů. [45]



Obrázek 21: Reakční schéma defluorace perfluorodekalinu. F v cyklech značí, že všechny nevyznačené vazby atomů uhlíku jsou C-F vazby. [45]

2.5 Charakteristiky aromatických uhlovodíků

Nejznámějším zástupcem aromatických uhlovodíků je benzen. I přes to, že je benzen nenasycená sloučenina, nepodléhá adičním reakcím typickým pro alkeny, nýbrž substituci. To znamená, že je pro benzen energeticky nevýhodné narušit dvojně vazby mezi atomy uhlíku. Další zvláštností je fakt, že délky vazeb C-C v benzenu (1,39 Å) jsou kratší než jednoduchá vazba C-C (1,54 Å), ale delší než dvojná vazba C=C (1,34 Å). [43] Navíc mapa elektronové hustoty ukazuje stejné hodnoty na všech vazbách C-C šestičlenného cyklu. Tyto zvláštní rysy molekuly benzenu jsou způsobeny rovnocenností atomů uhlíku benzenového kruhu. Jsou sp^2

hybridizované a jejich nevyužité p -orbitaly se všechny překrývají stejnou měrou. Proto je zbývajících 6 π elektronů delokalizováno rovnoměrně po celém kruhu. Důsledkem je vysoká stabilita molekuly benzenu.

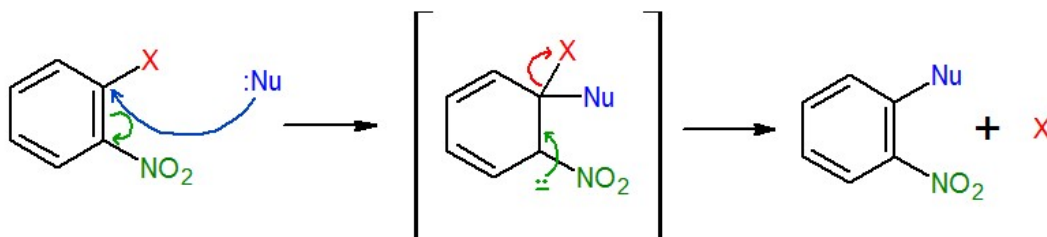
Existuje celá řada dalších aromatických sloučenin, které jsou cyklické, nenasycené a jejich π elektrony jsou delokalizovány po celém kruhu. K úplnému popisu aromaticity však musíme uvažovat ještě Hückelovo pravidlo, které říká, že molekula je aromatická pouze tehdy, když obsahuje $4n + 2 \pi$ elektronů ($n = 0, 1, 2, 3, \dots$). To znamená, že jen molekuly s 2, 6, 10, 14, 18... π elektrony mohou být aromatické. Naopak molekuly s $4n$ molekulami se nazývají antiaromatické, protože je pro ně delokalizace π elektronů energeticky nevýhodná. [43] Hückelovo pravidlo platí jen pro monocyklické aromatické uhlovodíky. Avšak mezi aromatické sloučeniny patří i některé polycyklické molekuly jako např. naftalen, pyren nebo koronen, které delokalizací π elektronů zvyšují svou stabilitu. Polycyklické aromatické sloučeniny také podléhají substitučním reakcím místo adičním.

2.5.1 Reaktivita halogenaromátů

Aromatické sloučeniny obvykle podléhají elektrofilní substituci. Halogenaromáty ale mají na aromatickém jádře elektronakceptorní skupiny, tudíž mohou reagovat mechanismem zvaným aromatická nukleofilní substituce. Průběh reakce je dosti odlišný od S_N1 i S_N2 . Arenyliové ionty jsou velice nestabilní, proto by průběh S_N1 reakce byl zastaven už v prvním kroku, kdy odstupuje substituent z molekuly a vzniká karbokation. Atom uhlíku je navíc stericky nepřístupný pro atak z druhé strany, protože by nukleofil musel vstoupit do aromatického kruhu, proto halogenaromáty nepodléhají ani S_N2 reakci.

Nukleofilní aromatická substituce probíhá pouze tehdy, je-li na aromatickém kruhu navázán elektronakceptorní substituent v poloze *ortho* nebo *para*, protože ten rezonančně stabilizuje intermediát reakce. Substituce je iniciována adukcí nukleofilu na elektronově deficitní kruh. Tak vzniká rezonančně stabilní intermediát, tzv. Meisenheimerův adukt, který je záporně nabitý. Poté dojde k eliminaci halogenidového anionu a vzniku nového produktu (obrázek 22).

[43]



Obrázek 22: Schéma mechanismu nukleofilní aromatické substituce s Meisenheimerovým aduktem.

2.6 Reaktivita fluorovaných derivátů grafenu

Jak již bylo řečeno dříve, fluorografen je zatím nejstabilnějším známým derivátem grafenu. Je dokonce stabilnější než grafen díky vyšší energii potřebné pro desorpci F_2 než H_2 . Adsorpce atomu fluoru na grafen způsobuje povytažení atomu uhlíku nad rovinu grafenu, což způsobuje deformaci materiálu a změnu jeho reaktivity. Závisí také na zakřivení celého materiálu. Uhlíkové nanotrubičky jsou proto reaktivnější než grafen. [28] Je nezbytné znát reaktivitu fluorovaných grafenů pro jejich aplikace.

Fluorografen je stabilní ve vodě, acetonu i propanolu. Dříve byl přirovnáván svou stabilitou k fluoridu grafitu a teflonu. [6] Vazba C-F je málo reaktivní díky její vysoké disociační energii, což by jen potvrzovalo domněnku o inertnosti fluorografenu. Objevily se však práce, které toto tvrzení vyvrací.

Stine et al. [49] studoval stabilitu fluorovaného grafenu připraveného pomocí XeF_2 . XPS spektra ukázala nárůst koncentrace atomů fluoru během funkcionalizace. Fluorovaný grafen poté byl ponechán několik dní v atmosféře N_2 , což se v XPS spektru projevilo poklesem koncentrace atomů fluoru přibližně na 50 %. Největší ztráty proběhly během prvních tří dní. Jiný vzorek fluorovaného grafenu byl uchovávan na vzduchu, tady byl úbytek atomů fluoru ještě větší (přibližně 70 %), vlhkost vzduchu ještě urychluje defluoraci. Ztráta atomů fluoru byla pozorována i ve vakuu. Ukázalo se, že svou roli tu hraje i podpůrný materiál, na kterém byl CVD technikou připraven grafen. Fluorací grafenu na SiO_2 substrátu dosáhneme vyšší koncentrace atomů fluoru než u grafenu na kovových substrátech. Na tomtéž substrátu dochází také k nejmenší ztrátě atomů fluoru během několikadenního skladování.

Zbořil et al. [8] ve své práci uvedl, že zahřívání disperze fluorografenu v sulfolanu nebo jejich zahřívání v pevném skupenství až na $240\text{ }^\circ\text{C}$ nezpůsobilo žádnou změnu v materiálu. Přidání jodidu draselného do disperze a následné zahřátí však způsobilo srážení. Došlo k transformaci fluorografenu na metastabilní grafen jodid, který se následně rozložil na grafen a molekulární jod. Tatáž reakce byla vyzkoušena ještě v rozpouštědle dimethylformamidu (DMF), kde se ukázalo, že rozklad fluorografenu nastává už při $150\text{ }^\circ\text{C}$.

Wang et al. [50] se ve své práci zabýval vlastnostmi fluorovaných grafenů v různých rozpouštědlech, a to v chloroformu, methanolu, ethanolu, dimethylformamidu (DMF), dimethylacetamidu (DMAc) a N-methyl-pyrrolidonu (NMP). Disperze fluorografenu v chloroformu, methanolu a ethanolu byla bezbarvá, zatímco disperze v DMF, DMAc a NMP byly tmavší, což bylo způsobeno redukcí fluorografenu. Ztmavnutí disperze fluorografenu v těchto rozpouštědlech také ukazuje zužování zakázaného pásu, což bylo potvrzeno UV-VIS spektroskopii. TGA analýza ukázala, že fluorografen v chloroformu, methanolu a ethanolu si

zachovává svou termální stabilitu, zatímco v DMF, DMAc a NMP je termální stabilita fluorografenu snížena. Změny ve struktuře a vlastnostech v DMF, DMAc a NMP potvrdily i ostatní techniky (XPS, XRD, FTIR, HRTEM). Tato dipolární rozpouštědla interagují s atomem uhlíku C-F vazby přes dipól-dipólovou interakci, čímž usnadňují porušení C-F vazby. Proto je fluorografen v dipolárních rozpouštědlech reaktivnější.

Li et al. [51] se ve své práci zabýval reaktivitou C-F vazby s diaminy. Žlutá suspenze fluorografenu se po přidání různého množství poly(oxypropylen)diaminu (PEA) změnila přes hnědou až po téměř černou, což svědčí o různém stupni reformace materiálu. Pomocí XPS a ATR-FTIR zkoumal závislost reaktivity C-F vazeb na jejich umístění. Kovalentní vazby se ukázaly citlivější na substituční reakci než semi-iontové. Na druhou stranu se ale vazby na okrajích a defektech substitučních reakcí účastní méně než vazby navázané v rovině grafenu.

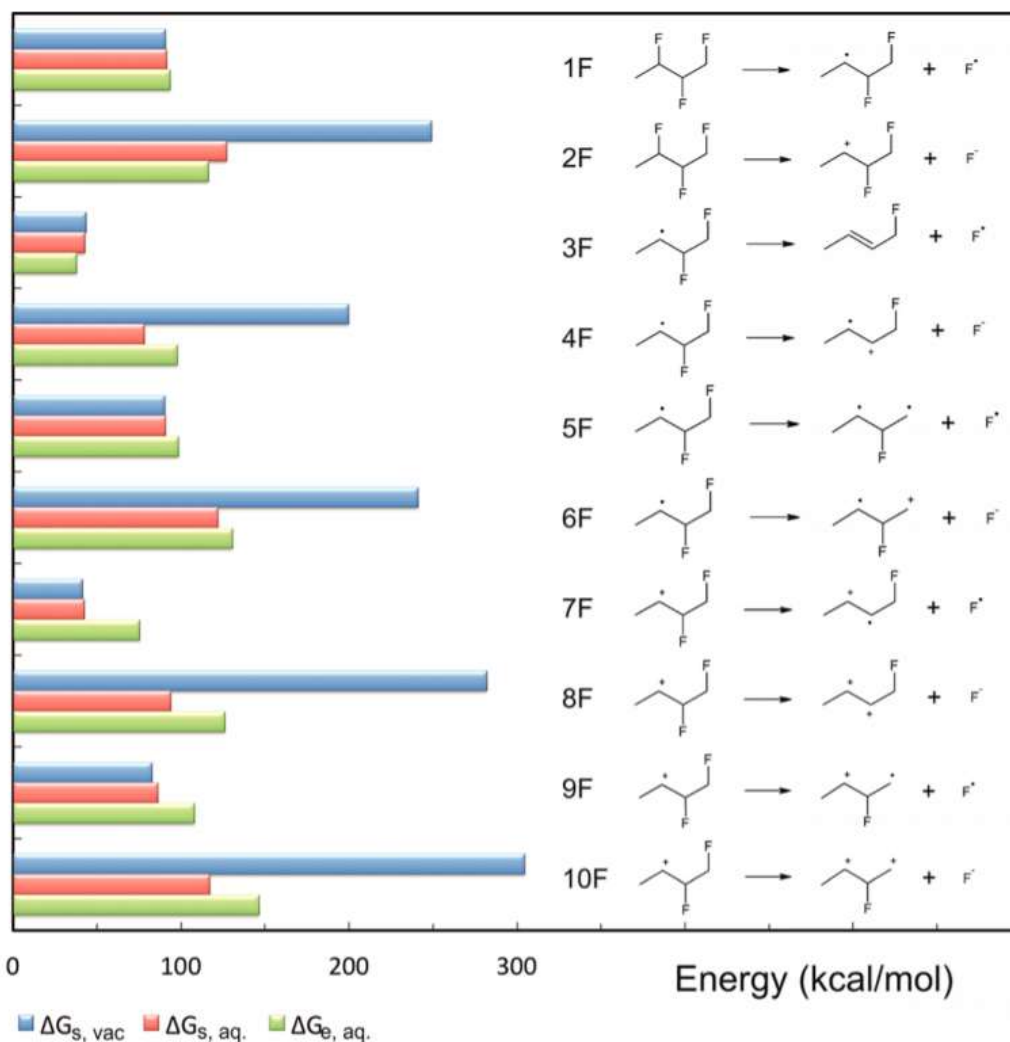
Vazba C-F je velice silná, proto by fluorované deriváty měly být inertní. Skutečnost je ale taková, že se ve struktuře objevují pevné a slabé vazby podle jejich umístění. Můžeme se proto domnívat, že fluorografen může podstupovat substituční reakce. Navázáním atomu fluoru se aktivují atomy uhlíku okolo k tvorbě kovalentní vazby s dalšími substituenty, což může být využito k tvorbě dalších derivátů grafenu (jako například k přípravě thiofluorografenu [52]).

2.6.1 Možné mechanismy reakcí fluorovaných derivátů grafenu

Mechanismů, kterými mohou probíhat reakce s fluorovanými grafeny, je několik. Pokud se jedná o plně fluorovaný materiál, připadá v úvahu S_N1 , S_N2 , eliminace a radikálová dekompozice. Na částečně fluorovaném materiálu, kde jsou zachovány násobné vazby mezi atomy uhlíku, by mohla probíhat i adice.

Dubecký et al. [19] zkoumal výpočetními metodami reaktivitu fluorografenu, kterou na závěr podložil ještě experimentálními výsledky. Pomocí DFT zkoumal, jakým mechanismem by reakce mohla probíhat. Spočítal disociační energie (BDE) a disociační Gibbsovy energie (BDG). BDG byly přibližně o 14 kcal·mol⁻¹ nižší než BDE, protože disociované stavy jsou entropicky výhodnější. BDE C-F vazby při homolytické S_N1 reakci vyšla 104,7 kcal·mol⁻¹ ve vakuu a 105,5 kcal·mol⁻¹ ve vodě. Po homolytickém porušení první C-F vazby zůstává na grafenu nepárový elektron, což usnadňuje odtržení dalšího sousedního atomu fluoru (BDE a BDG vyšla okolo 53 kcal·mol⁻¹). Z tohoto plyne, že rychlost homolytické disociace určuje odtržení prvního atomu fluoru a jedná se o endotermickou reakci. Ukazuje to také, že defluorace nebude probíhat rovnoměrně po celé ploše materiálu, ale bude pokračovat tam, kde už došlo k odtržení atomu fluoru, přičemž se snižující se koncentrací atomů fluoru se BDE a BDG snižuje. Heterolytická S_N1 reakce, při níž dochází k uvolnění fluoridového iontu, byla dvakrát energeticky náročnější ve vakuu a asi o 40 % náročnější ve vodě než homolytická. Odtržení

druhého fluoridového iontu bylo ale energeticky méně náročné než první krok homolytické S_N1 reakce. Aktivační bariéra pro S_N2 reakci ve vakuu vyšla 21,5 kcal·mol⁻¹. Produkt reakce byl o 56,8 kcal·mol⁻¹ méně stabilní kvůli deformaci povrchu. V polárním prostředí vody se bariéra zvýšila na 48,1 kcal·mol⁻¹. Z těchto výsledků odvodil, že fluorografen je kineticky susceptibilní k S_N2 reakci, zvláště v nepolárním prostředí. Fluorované grafeny s nižším zaplněním atomy fluoru jsou k S_N2 reakci ještě náchylnější (obrázek 23).



Obrázek 23: Disociační energie a Gibbsovy energie pro možné reakční cesty defluorace fluorovaných grafenů. G_s platí pro atomy fluoru navázané na ploše grafenu, G_e pro atomy fluoru na okrajích grafenu. (převzato z práce Dubecký et al. [19])

V experimentální části této práce [19] byla zkoumána substituční reakce fluorografenu s NaOH v acetonu. Pozorovali změnu barvy opalescenčního koloidu fluorografenu na šedohnědou. Spektra XPS a Ramanovo ukázaly, že produktem reakce byl grafen oxid. Eyringovou rovnicí byla aktivační energie reakce spočítána na 14 ± 5 kcal·mol⁻¹, což je menší hodnota než výpočetně určená bariéra 31 kcal·mol⁻¹. To ukazuje, že reálně připravený fluorografen obsahuje defekty.

3. Metodologická část

3.1 Metody kvantové chemie

3.1.1 *Ab initio* metody

Základním úkolem většiny kvantově chemických metod je nalezení více nebo méně aproximativního řešení časově nezávislé nerelativistické Schrödingerovy rovnice

$$\hat{H}\Psi = E\Psi, \quad (1)$$

kde \hat{H} je Hamiltonův operátor (neboli Hamiltonián) pro systém sestávající se z N elektronů a M jader, Ψ je vlnová funkce a E je energie tohoto systému.

3.1.1.1 Hamiltonův operátor

Hamiltonův operátor (neboli Hamiltonián) reprezentuje celkovou energii systému:

$$\begin{aligned} \hat{H} = & -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{1}{M_A} \nabla_A^2 - \\ & - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \end{aligned} \quad (2)$$

První dva členy operátoru reprezentují kinetickou energii N elektronů a M jader, třetí člen reprezentuje interakci elektronů a jader, čtvrtý člen reprezentuje vzájemnou interakci elektronů a poslední člen vzájemnou interakci jader. Rovnice je vyjádřena v atomových jednotkách.

Schrödingerova rovnice je pro větší systémy příliš složitá a v tomto tvaru analyticky neřešitelná, proto se její řešení zjednodušuje různými aproximacemi. Bornova-Oppenheimerova aproximace využívá toho, že jádra mají mnohokrát vyšší hmotnost než elektrony (například jádro atomu vodíku má přibližně 1 800krát vyšší hmotnost než elektron). Proto mají jádra vzhledem k elektronům zanedbatelnou kinetickou energii a můžeme ve výpočtech uvažovat pohybující se elektrony v nehybném poli jader. Tímto z Hamiltoniánu v rovnici (2) zmizí druhý člen kinetické energie jader a repulzní energie mezi jádry (poslední člen Hamiltoniánu) může být považována za konstantní. Hamiltonův operátor poté nabývá jednoduššího tvaru

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee}, \quad (3)$$

kde \hat{T} je operátor kinetické energie elektronů, \hat{V}_{Ne} je operátor popisující interakci elektronů a jader a \hat{V}_{ee} je operátor popisující interakci mezi elektrony navzájem. Takto zjednodušenému Hamiltoniánu se říká elektronický Hamiltonián.

3.1.1.2 Vlnová funkce

Vlnová funkce není měřitelná. Fyzikálně interpretovatelný je až kvadrát její absolutní hodnoty

$$|\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N)|^2 d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_N, \quad (4)$$

kteřý vyjadřuje pravděpodobnost, že 1, 2 až N elektronů bude zároveň nalezeno v objemových elementech $d\vec{x}_1, d\vec{x}_2$ až $d\vec{x}_N$. Proměnné \vec{x}_N obsahují prostorovou i spinovou souřadnici. Díky nerozlišitelnosti elektronů se při záměně souřadnic kterýchkoli dvou elektronů tato pravděpodobnost nezmění. Jelikož jsou však elektrony fermiony, musí být vlnová funkce podle Pauliho principu antisymetrická při záměně elektronů. To znamená, že pokud dojde k záměně souřadnic dvou elektronů, musí se změnit znaménko vlnové funkce.

$$\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2 \dots \vec{x}_i, \vec{x}_j \dots \vec{x}_N) = -\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2 \dots \vec{x}_j, \vec{x}_i \dots \vec{x}_N) \quad (5)$$

Z antisymetrie vlnové funkce pak vyplývají důležité důsledky jako Pauliho vylučovací princip. Další důležitou vlastností vlnové funkce je to, že je normalizovaná. To znamená, že výsledkem integrace kvadrátu absolutní hodnoty vlnové funkce přes všechny proměnné je číslo jedna.

$$\int \dots \int |\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N)|^2 d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_N = 1 \quad (6)$$

Jinými slovy to znamená, že pravděpodobnost nalezení N elektronů v celém prostoru se musí rovnat jedné. Vlnová funkce obsahuje všechny informace o systému v daném stavu. Výsledkem působení Hamiltonova operátoru na vlnovou funkci je hodnota energie systému v daném stavu.

3.1.1.3 Hledání řešení Schrödingerovy rovnice – Hartree-Fockova metoda

Pro nalezení řešení Schrödingerovy rovnice je nutné nejdříve nalézt správný tvar Hamiltoniánu. Z rovnice (2) vyplývá, že na zkoumané molekule závisí jediné dvě části Hamiltoniánu, a to celkový počet elektronů N a vnější potenciál jader \hat{V}_{Ne} . Zbývající části Hamiltonova operátoru představující kinetickou energii elektronů a repulzi mezi elektrony navzájem nejsou závislé na zkoumané molekule.

V druhém kroku je nutné nalézt vhodný tvar vlnové funkce a jí odpovídající vlastní hodnotu energie systému. Jakmile je znám správný tvar vlnové funkce, působením různých operátorů je možné z ní získat veškeré informace o systému. Bohužel až na pár jednoduchých příkladů není možné získat přesné řešení Schrödingerovy rovnice pro zkoumaný systém. Proto se využívá variačního principu, který říká, že vlnová funkce základního stavu systému dává nejnížší hodnotu energie tohoto systému. Potřebujeme proto minimalizovat hodnotu energie uvažovaného systému hledáním všech vhodných vlnových funkcí. Vhodná vlnová funkce musí

být souvislá na celém definičním oboru a musí být kvadraticky integrovatelná. Pokud by nebyla splněna poslední podmínka, nebylo by možné funkci normalizovat. Hledat vlnovou funkci základního stavu mezi všemi vhodnými vlnovými funkcemi by však bylo nesmírně náročné, je zapotřebí nalézt vhodnou podmnožinu vlnových funkcí.

V Hartree-Fockově metodě se využívá aproximace, ve které je N -elektronová vlnová funkce nahrazena antisymetrizovaným produktem N jednoelektronových funkcí, tzv. Slaterovým determinanem.

$$\psi_0 \approx \Phi_{SD} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\vec{x}_1) & \chi_2(\vec{x}_1) & \dots & \chi_N(\vec{x}_1) \\ \chi_1(\vec{x}_2) & \chi_2(\vec{x}_2) & \ddots & \chi_N(\vec{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(\vec{x}_N) & \chi_2(\vec{x}_N) & \dots & \chi_N(\vec{x}_N) \end{vmatrix} \quad (7)$$

Jednoelektronové funkce $\chi_1(\vec{x}_1)$ se nazývají spin-orbitaly. Skládají se z prostorového orbitalu $\varphi_i(\vec{r})$ a jedné ze dvou spinových funkcí $\alpha(s)$ nebo $\beta(s)$.

$$\chi(\vec{x}) = \varphi_i(\vec{r})\sigma(s), \quad \sigma = \alpha, \beta \quad (8)$$

Spinové funkce musí být orthonormální, to znamená, že $\langle \alpha | \alpha \rangle = \langle \beta | \beta \rangle = 1$ a $\langle \alpha | \beta \rangle = \langle \beta | \alpha \rangle = 0$. Pro usnadnění výpočtu se i spin-orbitaly vybírají takové, aby byly orthonormální. Pomocí variačního principu tedy hledáme takový Slaterův determinant, který dává nejnižší energii. Pro získání správného Slaterova determinantu měníme spin-orbitaly tak, aby zůstala zachována podmínka jejich orthonormálnosti.

Střední hodnotu Hamiltoniánu pro Slaterův determinant lze vyjádřit následovně:

$$E_{HF} = \langle \Phi_{SD} | \hat{H} | \Phi_{SD} \rangle = \sum_i^N (i | \hat{h} | i) + \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N (ii | jj) - (ij | ji) \quad (9)$$

$$(i | \hat{h} | i) = \int \chi_i^*(\vec{x}_1) \left\{ -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_A \frac{Z_A}{R_{1A}} \right\} \chi_i(\vec{x}_1) d\vec{x}_1 \quad (10)$$

$$(ii | jj) = \iint |\chi_i(\vec{x}_1)|^2 \frac{1}{r_{12}} |\chi_j(\vec{x}_2)|^2 d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \quad (11)$$

$$(ij | ji) = \iint \chi_i(\vec{x}_1) \chi_j^*(\vec{x}_1) \frac{1}{r_{12}} \chi_j(\vec{x}_2) \chi_i^*(\vec{x}_2) d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \quad (12)$$

Výraz v rovnici (10) v sobě zahrnuje člen pro kinetickou energii elektronů a člen pro interakci elektronů a jader. Výrazy v rovnicích (11) a (12) se nazývají coulombický a výměnný integrál a vyjadřují interakci elektronů mezi sebou navzájem. Pomocí změn spin-orbitalů v těchto

rovnících hledáme minimální energii E_{HF} za podmínky orthonormálnosti $\{\chi_i\}$, což způsobí, že se ve výsledných (tzv. Hartree-Fockových) rovnicích objevují Lagrangerovy multiplikátory ε_i . Tyto rovnice nabývají tvaru

$$\hat{f}\chi_i = \varepsilon_i\chi_i, \quad (13)$$

kde \hat{f} je Fockův operátor, který je definován jako

$$\hat{f} = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{iA}} + \hat{V}_{HF}(i). \quad (14)$$

První dva členy vyjadřují kinetickou energii a potenciální energii způsobenou interakcí elektronů a jader. Poslední člen se nazývá Hartree-Fockův potenciál. Jedná se o průměrný repulzní potenciál, který cítí i -tý elektron díky zbývajícím $N-1$ elektronům. Složitý repulzní operátor $\frac{1}{r_{ij}}$ je tudíž nahrazen jednodušším jednoelektronovým operátorem $\hat{V}_{HF}(i)$, který obsahuje coulombický operátor \hat{J} a výměnný operátor \hat{K} .

$$\hat{V}_{HF}(i) = \sum_j^N (\hat{J}_j(\vec{x}_1) - \hat{K}_j(\vec{x}_1)) \quad (15)$$

$$\hat{J}_j(\vec{x}_1) = \int |\chi_j(\vec{x}_2)|^2 \frac{1}{r_{12}} d\vec{x}_2 \quad (16)$$

Coulombický operátor vyjadřuje potenciál, který cítí elektron v pozici \vec{x}_1 díky elektronu v pozici \vec{x}_2 . $|\chi_j(\vec{x}_2)|^2$ je pravděpodobnost, že elektron bude v objemovém elementu $d\vec{x}_2$. Výsledek coulombického operátoru závisí pouze na χ_i , proto se mu také říká lokální potenciál.

Výměnný operátor nelze klasicky interpretovat. Lze jej definovat pouze jeho působením na $\chi_i(\vec{x}_1)$.

$$\hat{K}_j(\vec{x}_1) \chi_i(\vec{x}_1) = \int \chi_j^*(\vec{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \chi_i(\vec{x}_2) d\vec{x}_2 \chi_j(\vec{x}_1). \quad (17)$$

Působením \hat{K}_j dojde k záměně proměnných dvou spin-orbitalů. Jeho výsledek závisí na hodnotě χ_i ve všech bodech prostoru, proto se nazývá nelokální potenciál. Výměnný člen se tu objevuje díky antisymetrii Slaterova determinantu.

Dvojitá sumace v rovnici (9) nevyklučuje případ, kdy $i = j$. Coulombický integrál v rovnici (11) poté zahrnuje i jakýsi případ, kdy elektron interaguje sám se sebou. O tento fyzikální nesmysl se však postará výměnný integrál, protože je pro $i = j$ stejný jako coulombický integrál – oba nabývají tvaru $\iint |\chi_i(\vec{x}_1)|^2 \frac{1}{r_{12}} |\chi_i(\vec{x}_2)|^2 d\vec{x}_1 d\vec{x}_2$. Jelikož jsou v rovnici (9) oba integrály s opačným znaménkem, interakce elektronu sama se sebou se odečte.

Pro řešení Hartree-Fockových rovnic se používá metoda SCF (self-consistent field). Fockův operátor totiž závisí na spin-orbitalech, protože jsou obsaženy ve členu $V_{HF}(i)$. Spin-orbitaly však nejsou známy, proto není řešení Hartree-Fockových rovnic klasickým řešením hledání vlastních hodnot a musí se řešit iterativně – metodou SCF. V prvním kroku odhadneme spin-orbitaly, pomocí nich vyřešíme Hartree-Fockovy rovnice, čímž získáme nové spin-orbitaly. Tento cyklus se opakuje tak dlouho, dokud se spin-orbitaly, které vstupují do Hartree-Fockových rovnic, liší více, než je požadováno, od spin-orbitalů získaných řešením Hartree-Fockových rovnic.

3.1.1.4 Elektronová korelace

I když Slaterův determinant popisuje velkou část fyzikálních vlastností elektronového systému, stále se jedná o hrubou aproximaci. Proto je energie získaná Hartree-Fockovou metodou vždy větší než správná energie základního stavu systému. Rozdíl mezi těmito dvěma energiemi se nazývá korelační energie.

Korelační energii lze rozdělit na dva příspěvky. První příspěvek je způsoben tím, že se v Hartree-Fockově metodě počítá elektronová repulze pouze průměrně. Tím pádem se elektrony dostanou i do příliš velké blízkosti. Repulzní energie elektronů v Hartree-Fockově metodě je proto nadsazená, což způsobuje příliš vysokou celkovou energii systému. Tomuto příspěvku se říká dynamická elektronová korelace.

Druhým příspěvkem je statická korelace. Je způsobena tím, že za určitých okolností není Slaterův determinant základního stavu dobrou aproximací, protože je více možných Slaterových determinantů s podobnou energií.

Je mnoho metod, jak se vypořádat s elektronovou korelací. Nazývají se post-HF metody. Jsou to například Møller-Plessetova poruchová teorie (MPx), metoda konfigurační interakce (CI) a metoda vázaných klastrů (CC). Jelikož jsou metody MP2 a CCSD použity v této práci, bude další text zaměřen na ně. [53]

3.1.1.5 Møller-Plessetova poruchová teorie (MPx)

Poruchové teorie považují rozdíl mezi přesným a získaným řešením Shrödingerovy rovnice za tzv. poruchu. Obecně je zde Hamiltonián definován pomocí přibližného Hamiltoniánu a poruchy.

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \lambda \hat{V} \quad (18)$$

Parametr λ zde slouží k zapínání poruchy (když $\lambda = 0$, jedná se o neporušený systém, když $\lambda = 1$, je porucha plně zapnutá). Na poruchovém parametru λ závisí také vlnová funkce a energie systému, které lze rozepsat pomocí Taylorova rozvoje okolo poruchového parametru.

$$\psi_n = \psi_n^{(0)} + \lambda \psi_n^{(1)} + \lambda^2 \psi_n^{(2)} + \dots \quad (19)$$

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

Vlnová funkce neporušeného systému musí být normalizovaná. Celková poruchová funkce však normalizovaná není. Proto se v poruchových metodách místo normalizované poruchové vlnové funkce používá tato normalizační relace (intermediární normalizace):

$$\int \psi_n^{(0)*} \psi_n^{(0)} d\tau = \langle \psi_n^{(0)} | \psi_n \rangle = 1 \quad (21)$$

Po dosazení poruchové vlnové funkce z rovnice (19) do normalizační relace:

$$\langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(0)} \rangle + \lambda \langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle + \lambda^2 \langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(2)} \rangle + \dots = 1 \quad (22)$$

Jelikož je neporušená vlnová funkce normalizovaná, je první člen roven jedné. Ostatní členy se pak musí rovnat nule.

Po dosazení z rovnic (18-20) do Schrödingerovy rovnice dostáváme více jednodušších rovnic.

$$\hat{H}^{(0)} \psi_n^{(0)} = E_n^{(0)} \psi_n^{(0)} \quad (23)$$

$$(\hat{H}^{(0)} - E_n^{(0)}) \psi_n^{(1)} = (E_n^{(1)} - \hat{V}) \psi_n^{(0)} \quad (24)$$

$$(\hat{H}^{(0)} - E_n^{(0)}) \psi_n^{(2)} = E_n^{(2)} \psi_n^{(0)} + (E_n^{(1)} - \hat{V}) \psi_n^{(1)} \quad (25)$$

V poruchových metodách je nutné nejdříve najít problém, který je možné řešit a zároveň je dostatečně blízko správnému řešení. V MPx metodě [54] se k tomuto využívá Hartree-Fockovy teorie. Skutečný Hamiltonián je pak rozdělen na poruchu a HF Hamiltonián.

$$\hat{V} \equiv \hat{H}'_{MP} = \hat{H}_{el} - \hat{H}_{HF}^0 \quad (26)$$

HF Hamiltonián se rovná součtu Fockových operátorů z rovnice (14) a energie tohoto Hamiltoniánu je potom rovna součtu orbitálních energií.

$$\hat{H}_{HF}^0 = \sum_{i=1}^N \hat{f}_i - \frac{1}{2} \sum_{ij} \langle ij || ij \rangle \quad (27)$$

$$E_{HF}^{(0)} = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \sum_{ij} \langle ij || ij \rangle \quad (28)$$

Dosazením rovnic (27) a (28) do rovnice (26) a vyjádřením elektronového Hamiltoniánu \hat{H}_{el} dostaneme tento výraz (jednoelektronové členy se vyruší):

$$\hat{H}'_{MP} = \sum_{j \neq i}^N \frac{1}{r_{ij}} - \frac{1}{2} \left(\sum_{j \neq i} (\hat{f}_j - \delta(s_i, s_j) \hat{K}_j) \right) \quad (29)$$

Porucha je tedy dána rozdílem mezi coulombickým členem a efektivním polem elektronů z HF teorie. Vypočtením energie do prvního řádu nám však dá energii z HF výpočtu, další informaci obsahuje až porucha druhého řádu, pro kterou platí:

$$E^{MP2} = E^{HF} + \sum_m \frac{\langle \psi_{HF}^{(0)} | \hat{H}'_{MP} | \psi_m^{(0)} \rangle}{E_{HF}^{(0)} - E_m^{(0)}} \quad (30)$$

Metoda MP2 zahrnující příspěvky poruch do druhého řádu je jednou z nejvíce využívaných metod. Lze zahrnout i příspěvky vyšších řádů. Metoda MP3 není přesnější než metoda MP2 a je výpočetně náročnější, proto se nepoužívá. Metoda MP4 je již velmi přesná, ale výpočetně velmi náročná.

Výhodou poruchových metod je to, že jsou tzv. size-extenzivní. To znamená, že vykazují správné (lineární) škálování energie s velikostí systému. Bohužel však metoda není variační, což znamená, že zde nelze využít variačního principu. [55]

3.1.1.6 Metoda vázaných klastrů (coupled clusters, CC)

Metoda vázaných klastrů používá tzv. excitační operátory. Například operátor \hat{T}_1 působením na vlnovou funkci základního stavu generuje lineární kombinaci mono-excitovaných konfigurací.

$$\hat{T}_1 \psi_0 = \sum_{i=1}^{N_{occ}} \sum_{a>b}^{N_{virt}} t_i^a \psi_i^a \quad (31)$$

Koeficienty t_i^a se nazývají amplitudy a ovlivňují započítání jednotlivých excitací do celkové vlnové funkce. Stejně tak operátor \hat{T}_2 generuje lineární kombinaci bi-excitovaných konfigurací.

$$\hat{T}_2 \psi_0 = \sum_{i=1}^{N_{occ}} \sum_{i>j}^{N_{occ}} \sum_{a>b}^{N_{virt}} \sum_{a>b}^{N_{virt}} t_{ij}^{ab} \psi_{ij}^{ab} \quad (32)$$

Celkový excitační operátor poté vypadá takto

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \dots + \hat{T}_N. \quad (33)$$

V rámci metody CC pak vlnová funkce nabývá tvaru

$$\psi^{CC} = e^{\hat{T}} \psi_0, \quad (34)$$

kde ψ_0 je referenční funkce většinou získaná z metody HF. Exponenciálu excitačního operátoru lze pomocí Taylorova rozvoje rozepsat jako

$$e^{\hat{T}} = 1 + \hat{T} + \frac{\hat{T}^2}{2} + \dots \quad (35)$$

Pokud by do výpočtu byl použit úplný excitační operátor, dostali bychom přesné řešení, bylo by to ale výpočetně nesmírně náročné. Výhodou CC metody je stejně jako u poruchových metod to, že je size-extenzivní, není však variační. Díky speciálnímu tvaru CC vlnové funkce je na úrovni CCSD (kde jsou zahrnuty excitační operátory pro mono- a bi-excitace) ve výsledku i přibližný příspěvek čtyřnásobných excitací kvůli přítomnosti operátoru \hat{T}^2 v exponenciální řadě v rovnici (35), což zpřesňuje výsledek.

Metoda CCSD(T) je považována za „zlatý standard“ kvantové chemie. Mono- a bi- excitace jsou zde zahrnuty díky CCSD metodě. Trojitě excitace jsou započteny pomocí poruchové metody. Jedná se však o výpočetně velice náročnou metodu. [55]

3.1.2 Teorie funkcionálu hustoty

Teorie funkcionálu hustoty (Density Functional Theory, DFT) je v posledních letech jednou z nejvíce využívaných výpočetních metod, což je způsobeno její malou výpočetní náročností (není o mnoho náročnější než HF metoda) a mnohem větší přesností výsledků než u HF metody, protože DFT zahrnuje i výpočet korelační energie.

3.1.2.1 Elektronová hustota

Teorie funkcionálu hustoty pracuje místo složité vlnové funkce, která závisí na $3N$ souřadnicích elektronů, s tzv. elektronovou hustotou, jež je funkcí pouze tří prostorových souřadnic. Jedná se o vícenásobný integrál přes spinové souřadnice všech elektronů a přes všechny prostorové souřadnice elektronů kromě jedné.

$$\rho(\vec{r}_1) = N \int \dots \int |\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N)|^2 ds_1 d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_N \quad (36)$$

Proměnné \vec{x}_N zde představují spinovou i prostorovou souřadnici, s_1 je pouze spinová souřadnice. Elektronová hustota je jinými slovy pravděpodobnost nalezení jakéhokoli z N elektronů v prostorovém elementu $d\vec{r}$ s libovolným spinem, zatímco ostatní $N-1$ elektrony mají libovolné pozice a spin.

Z definice v rovnici (36) plyne několik důležitých vlastností vlnové funkce. Integrací elektronové hustoty získáme celkový počet elektronů N v systému.

$$\int \rho(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 = N \quad (37)$$

Elektronová hustota je nezáporná veličina.

$$\rho(\vec{r}) > 0 \quad (38)$$

Elektronová hustota vykazuje maxima s vrcholy v pozici jader R_A , hustota v místě jádra navíc obsahuje informaci o náboji jádra Z_A . To znamená, že v elektronové hustotě je obsaženo vše, co je nutné pro sestavení Hamiltoniánu. Elektronová hustota obsahuje tudíž informace o všech vlastnostech systému a může tak nahradit vlnovou funkci. Navíc na rozdíl od vlnové funkce je elektronová hustota pozorovatelná a lze ji experimentálně měřit (například metodou XRD).

3.1.2.2 První Hohenbergův-Kohnův teorém

DFT je postavena na dvou teorémech, které publikovali Hohenberg a Kohn [56]. První Hohenbergův-Kohnův teorém říká, že pro libovolný systém interagujících elektronů je externí potenciál $V_{ext}(\vec{r})$ jednoznačně určen elektronovou hustotou $\rho(\vec{r})$. V DFT vyjadřuje externí potenciál interakci elektronů s potenciálem jader. To znamená, že externí potenciál $V_{ext}(\vec{r})$ je funkcí hustoty $\rho(\vec{r})$. Tudíž je-li jednoznačně dán $V_{ext}(\vec{r})$, je znám Hamiltonián a je možné z něj spočítat elektronovou hustotu $\rho(\vec{r})$.

Jelikož je energie základního stavu funkcí hustoty ρ_0 , jsou i jednotlivé komponenty energie funkcí hustoty ρ_0 .

$$E_0[\rho_0] = T[\rho_0] + E_{ee}[\rho_0] + E_{Ne}[\rho_0] \quad (39)$$

$$E_{Ne}[\rho_0] = \int \rho_0(\vec{r}) V_{ext} d\vec{r} \quad (40)$$

Explicitní tvar prvních dvou členů v rovnici (39) nezávisí na daném systému, proto se nahrazují Hohenbergovým-Kohnovým (HK) funkcí hustoty $F_{HK}[\rho_0]$, o kterém se často říká, že je svatým grálem DFT. Je to univerzální funkcí hustoty nezávislý na studovaném systému, který sestává z funkcí hustoty pro kinetickou energii elektronů a pro repulzi mezi elektrony. Pokud bychom

znali jeho přesné vyjádření, byli bychom schopni získat přesný výsledek Schrödingerovy rovnice. Bohužel není známo jeho přesné znění. Jedinou známou částí je jeho coulombovská část.

$$E_{ee}[\rho_0] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{ncl}[\rho] \quad (41)$$

Člen $E_{ncl}[\rho]$ je neklasický příspěvek, který obsahuje korekci self-interakce, výměnnou a korelační energii. Nalezení přesného znění $T[\rho_0]$ a $E_{ncl}[\rho]$ je hlavní výzvou pro dnešní teorii funkcionálu hustoty.

3.1.2.3 Druhý Hohenbergův-Kohnův teorém

Druhý Hohenbergův-Kohnův teorém je vlastně variantou variačního principu. Říká, že $F_{HK}[\rho_0]$ dává nejnižší energii pouze tehdy, působí-li na správnou elektronovou hustotu základního stavu. To znamená, že každá zkusmá elektronová hustota, která je nezáporná a ze které integrací získáme správný počet elektronů N odpovídající studovanému systému, dává větší energii, než je energie základního stavu. Energií základního stavu dává pouze správná elektronová hustota základního stavu.

$$E_0 \leq E[\tilde{\rho}] = T[\tilde{\rho}] + E_{ee}[\tilde{\rho}] + E_{Ne}[\tilde{\rho}] \quad (42)$$

Zkusmá elektronová hustota $\tilde{\rho}(\vec{r})$ definuje svůj Hamiltonův operátor, tudíž i svou zkusmou vlnovou funkci $\tilde{\Psi}$, kterou lze použít do výrazu pro střední hodnotu Hamiltonova operátoru daného správným externím potenciálem.

$$\begin{aligned} \langle \tilde{\Psi} | \hat{H} | \tilde{\Psi} \rangle &= T[\tilde{\rho}] + E_{ee}[\tilde{\rho}] + \int \rho_0(\vec{r}) V_{ext} d\vec{r} = E[\tilde{\rho}] \geq E_0[\rho_0] = \\ &= \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle \end{aligned} \quad (43)$$

Jedná se tedy o postup, jak hledat elektronovou hustotu základního stavu. Budeme-li hledat v množině možných elektronových hustot, hustotou základního stavu bude ta, která nám dá nejnižší energii.

3.1.2.4 Kohnův-Shamův přístup

Tento přístup se snaží přiblížit se ke správnému tvaru neznámého funkcionálu hustoty $F[\rho]$. Kohn a Sham vyšli z myšlenky, že největším problémem při hledání funkcionálu hustoty je nalezení správného vyjádření kinetické energie. Proto vymysleli koncept neinteragujícího referenčního systému sestaveného ze sady orbitalů (jednoelektronových funkcí), pro který lze velkou část

kinetické energie spočítat s velkou přesností. Zbylá část kinetické energie je neklasický příspěvek k repulzi elektronů, který je neznámý, ale většinou přispívá k celkové energii jen málo.

V Hartree-Fockově metodě byla víceelektronová vlnová funkce aproximována Slaterovým determinanem. I když se jedná o velmi hrubou aproximaci reálného systému, pro neinteragující systém je Slaterův determinant přesnou vlnovou funkcí. Pro neinteragující systém je proto možné sestavit Hamiltonův operátor \hat{H}_S , ve kterém je obsažen efektivní lokální potenciál $V_s(\vec{r})$.

$$\hat{H}_S = -\frac{1}{2} \sum_i^N \nabla_i^2 + \sum_i^N V_s(\vec{r}_i) \quad (44)$$

Obdobně jako v HF metodě je možné pro jednotlivé spin-orbitaly ze Slaterova determinantu rozepsat jednoelektronové rovnice – Kohnovy-Shamovy rovnice. Aby nedocházelo k záměně s HF metodou, Slaterův determinant se zde značí θ_S a spin-orbitaly se zde značí φ_i a nazývají se Kohnovy-Shamovy (KS) orbitaly.

$$\hat{f}^{KS} \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i \quad (45)$$

$$\hat{f}^{KS} = -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_s(\vec{r}) \quad (46)$$

Propojení neskutečného neinteragujícího systému s reálným interagujícím systémem je v lokálním efektivním potenciálu $V_s(\vec{r})$. Ten totiž vybíráme tak, aby hustota $\rho_s(\vec{r})$ vypočtená podle rovnice (47) se rovnala hustotě základního stavu $\rho_0(\vec{r})$ skutečného interagujícího systému.

$$\rho_s(\vec{r}) = \sum_i^N \sum_s |\varphi_i(\vec{r}, s)|^2 = \rho_0(\vec{r}) \quad (47)$$

Problémem však zůstává, jak zjistit správné KS orbitaly neinteragujícího systému neboli jak zjistit V_s .

Ve výrazu pro energii reálného systému

$$E[\rho(\vec{r})] = T_s[\rho] + J[\rho] + E_{XC}[\rho] + E_{Ne}[\rho] \quad (48)$$

známe tvar pro kinetickou energii $T_s[\rho]$

$$T_s[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \varphi_i | \nabla^2 | \varphi_i \rangle \quad (49)$$

i pro klasickou coulombovskou interakci $J[\rho]$

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (50)$$

i pro poslední člen vyjadřující interakci elektronů s polem jader $E_{Ne}[\rho]$

$$E_{Ne}[\rho] = \int V_{ext}\rho(\vec{r})d\vec{r}. \quad (51)$$

Neznáme však třetí člen $E_{xc}[\rho]$, který se nazývá výměnný korelační funkcionál. Obsahuje vlastně veškeré příspěvky k energii, pro které neznáme správný tvar, a to zbylou část kinetické energie a neklasický elektrostatický příspěvek.

Pro další postup je potřeba využít variačního principu. Ptáme se, jaké vlastnosti musí splňovat KS orbitály $\{\varphi_i\}$, aby minimalizovaly energii a zároveň splňovaly podmínku orthonormalnosti.

Získáme tuto rovnici:

$$\begin{aligned} \left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + \left[\int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_2 + V_{xc}(\vec{r}_1) - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{1A}} \right] \right) \varphi_i = \\ = \left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}_1) \right) \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i \end{aligned} \quad (52)$$

Výraz v hranatých závorkách poté odpovídá V_s z rovnice (46).

$$V_s(\vec{r}_1) \equiv V_{eff}(\vec{r}_1) = \int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_2 + V_{xc}(\vec{r}_1) - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{1A}} \quad (53)$$

Známe-li tedy $V_{eff}(\vec{r})$, známe i přibližný tvar $V_s(\vec{r})$, který vložíme do KS rovnic. Tím získáme KS orbitály $\{\varphi_i\}$, z nichž zjistíme elektronovou hustotu základního stavu, ze které spočteme energii základního stavu. $V_{eff}(\vec{r})$ ale závisí na elektronové hustotě a tím pádem i na $\{\varphi_i\}$ přes coulombický člen. Proto se řešení musí hledat iterativně.

Až do tohoto místa v KS přístupu není jediná aproximace na rozdíl od HF metody, kde už na začátku zavedením Slaterova determinantu vkládáme hrubou aproximaci. Stále ještě však neznáme vyjádření výměnného korelačního funkcionálu. Pokud bychom jeho znění znali, bylo by možné spočítat přesnou energii základního stavu. Bohužel pro výměnný korelační funkcionál je zapotřebí využít aproximace.

3.1.2.5 Aproximace lokální hustoty

Aproximace lokální hustoty (Local Density Approximation, LDA) je založena na modelu homogenního elektronového plynu, což je stav, ve kterém je ve všech místech prostoru konstantní elektronová hustota vyvážená kladným nábojem na pozadí. Jedná se o hypotetický systém, ale je v DFT užitečný, protože je to jediný systém, pro který známe výměnný korelační funkcionál s vysokou přesností.

Pro výměnný korelační funkcionál v rámci LDA aproximace platí

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}(\rho(\vec{r})) d\vec{r}, \quad (54)$$

kde $\varepsilon_{XC}(\rho(\vec{r}))$ je výměnná korelační energie na částici homogenního elektronového plynu o hustotě $\rho(\vec{r})$. Tuto energii lze separovat:

$$\varepsilon_{XC}(\rho(\vec{r})) = \varepsilon_X(\rho(\vec{r})) + \varepsilon_C(\rho(\vec{r})) \quad (55)$$

Tvar členu výměnné energie $\varepsilon_X(\rho(\vec{r}))$ je znám ze Slaterovy aproximace:

$$\varepsilon_X(\rho(\vec{r})) = -\frac{3}{4} \sqrt{\frac{4\rho(\vec{r})}{\pi}} \quad (56)$$

Tento vztah se nazývá Slaterova výměna. Pro člen korelační energie $\varepsilon_C(\rho(\vec{r}))$ však nelze odvodit analytický výraz. Lze však výpočet provést numericky a výsledek nafitovat. Funkcionál s tímto přístupem se nazývá VWN podle počátečních písmen jmen autorů Vosko, Wilk a Nusair. [57]

LDA dává podobné nebo lepší výsledky než HF metoda. Je vhodná na výpočet rovnovážných struktur, harmonických frekvencí a nábojových momentů. Velmi špatné výsledky však dává například pro vazebné energie. [53]

3.1.2.6 Zobecněná gradientní aproximace

Zobecněná gradientní aproximace (Generalized Gradient Approximation, GGA) využívá nejen informace o lokální elektronové hustotě v daném bodě, ale také o gradientu elektronové hustoty $\nabla\rho(\vec{r})$ v daném bodě. Jinými slovy využívá LDA aproximaci jako první člen Taylorova rozvoje homogenní hustoty.

Výměnný korelační funkcionál při použití GGA aproximace nabývá tvaru:

$$E_{XC}^{GGA}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int f(\rho_\alpha, \rho_\beta, \nabla\rho_\alpha, \nabla\rho_\beta) d\vec{r} \quad (57)$$

Existuje několik návrhů na člen $f(\rho_\alpha, \rho_\beta, \nabla\rho_\alpha, \nabla\rho_\beta)$ včetně semiempirických funkcionalů, které obsahují parametry získané ze základních metod. Většinou se však využije separace E_{XC}^{GGA} na E_X^{GGA} a E_C^{GGA} a každý tento člen se poté aproximuje zvlášť.

Výměnnou část funkcionalu E_{XC}^{GGA} můžeme napsat jako:

$$E_X^{GGA} = E_X^{LDA} - \sum_{\sigma} \int F(s_{\sigma}) \rho_{\sigma}^{4/3}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (58)$$

Argument funkce F se nazývá redukovaný gradient hustoty pro spin σ a jedná se o parametr lokální nehomogenity.

$$s_{\sigma} = \frac{|\nabla\rho_{\sigma}(\vec{r})|}{\rho_{\sigma}^{4/3}(\vec{r})} \quad (59)$$

Tento parametr nabývá velkých hodnot pro velké gradienty, ale také v regionech s malou hustotou a naopak. Pro funkci F byly vymyšleny dvě třídy možných realizací. První z nich je založena na GGA výměnném funkcionalu navrženým Beckem. [58]

$$F^B = \frac{\beta s_{\sigma}^2}{1 + 6\beta s_{\sigma} \sinh^{-1} s_{\sigma}} \quad (60)$$

Parametr β je empirický a byl vypočten na hodnotu 0,0042 pomocí metody nejmenších čtverců ze známých hodnot výměnných energií vzácných plynů. Funkcionály využívající tento přístup jsou například PW91, CAM(A) a CAM(B) funkcionaly.

Druhá možná realizace funkce F používá reálnou funkci redukovaného gradientu hustoty. Mezi takovéto funkcionaly patří B86, P86, LG a PBE funkcional. Pro P86 a PBE funkcional se používá tento tvar funkce F bez semiempirických parametrů:

$$F^{P86} = \left(1 + 1,296 \left(\frac{s_{\sigma}}{(24\pi^2)^{1/3}} \right)^2 + 14 \left(\frac{s_{\sigma}}{(24\pi^2)^{1/3}} \right)^4 + \right. \\ \left. + 0,2 \left(\frac{s_{\sigma}}{(24\pi^2)^{1/3}} \right)^6 \right)^{1/15} \quad (61)$$

Korelační část funkcionalu E_C^{GGA} nabývá ještě komplikovanějších analytických tvarů, které nelze obhájit pouze fyzikálními argumenty. Mezi nepoužívanější patří korelační část P86 funkcionalu [59], který využívá empirický parametr, který byl fitován na korelační energii atomu neonu. Titíž autoři (Perdew a Wang) později formulovali PW91 funkcional [60], který je bez

empirických parametrů. Dalším využívaným korelačním funkcionálem je LYP [61], který není založený na modelu homogenního elektronového plynu, ale je odvozený z výrazu pro korelační energii atomu helia.

Principiálně je možné každý výměnný funkcionál kombinovat s každým korelačním funkcionálem, v praxi se však používá jen několik kombinací. Za výměnnou část se obvykle volí Beckův funkcionál. Kombinuje se s P86 nebo LYP funkcionálem za vzniku B86 a BLYP funkcionálu. [53]

3.1.2.7 Hybridní funkcionály

Výměnný příspěvek energie bývá v absolutní hodnotě mnohem větší než korelační příspěvek. Kdybychom tudíž znali přesný tvar výměnného funkcionálu, dostali bychom velice přesný výsledek. Výměnnou energii Slaterova determinantu lze přesně spočítat podle rovnice

$$E_X^{KS} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N K_{ij}, \quad (62)$$

Korelační energii musíme spočítat aproximativně.

$$E_{XC} = E_X^{\text{přesná}} + E_C^{KS} \quad (63)$$

Tento koncept dává slušné výsledky jen pro atomy, při výpočtu molekul či chemických vazeb je bohužel velice nepřesný.

Zpřesnění výsledku lze dosáhnout kombinací dříve uvedených výměnných funkcionálů a výměnné energie z rovnice (62). Proto se takovými funkcionálům říká hybridní. Mezi tyto funkcionály patří také v dnešní době nejpoužívanější B3LYP, jehož tvar je:

$$E_{XC}^{B3LYP} = (1 - a_0 - a_x)E_X^{LDA} + a_0E_X^{\text{přesná}} + a_xE_X^{B88} + (1 - a_c)E_C^{VWN} + a_cE_C^{LYP} \quad (64)$$

Parametry nabývají hodnot $a_0 = 0,2$; $a_x = 0,72$ a $a_c = 0,81$. Hodnota parametru a_0 ukazuje, že B3LYP má 20 % podíl přesné HF výměnné energie. Další známé hybridní funkcionály jsou například PBE0 (25 % přesné výměnné energie) a BMK (50 % přesné výměnné energie). [53]

3.1.3 Řešení pro molekulu

3.1.3.1 LCAO přístup

Při praktických výpočtech je výhodné vyjádřit HF, resp. jednoelektronové Kohnovy-Shamovy orbitály pomocí LCAO (lineární kombinace atomových orbitalů) přístupu:

$$\varphi_i = \sum_{\mu=1}^L c_{\mu i} \eta_{\mu} \quad (65)$$

Ten říká, že každý HF nebo KS orbital lze popsat jako lineární kombinaci L předdefinovaných bázevých funkcí $\{\eta_{\mu}\}$. Pokud by platilo, že $L = \infty$, používali bychom kompletní bázi a bylo by možné každý KS orbital popsat přesně lineární kombinací bázevých funkcí. V reálných aplikacích je L konečné, proto je nutné použít takovou bázi, která co nejlépe opisuje φ_i . Při řešení hledáme rozvojové koeficienty $c_{\mu i}$.

Dosazením výrazu (65) do rovnice (45), vynásobením získané rovnice libovolnou bázevou funkcí η_{μ} a integrací přes prostor získáme:

$$\sum_{v=1}^L c_{vi} \int \eta_{\mu}(\vec{r}_1) \hat{f}^{KS}(\vec{r}_1) \eta_v(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 = \varepsilon_i \sum_{v=1}^L c_{vi} \int \eta_{\mu}(\vec{r}_1) \eta_v(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 \quad (66)$$

Platí pro $1 \leq i \leq L$. Integrál na levé straně rovnice (66) definuje v DFT tzv. Kohnovu-Shamovu matici \mathbf{F}^{KS} , integrál na pravé straně rovnice definuje tzv. překryvovou matici \mathbf{S} . Obě tyto matice mají $L \times L$ dimenzí a jsou hermitovské (tzn. $\mathbf{M}_{\mu\nu} = \mathbf{M}_{\nu\mu}^*$). Do matic \mathbf{C} a $\boldsymbol{\varepsilon}$ přepíšeme rozvojové koeficienty

$$\mathbf{C} = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & \cdots & c_{1L} \\ c_{21} & c_{22} & \cdots & c_{2L} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ c_{L1} & c_{L2} & \cdots & c_{LL} \end{pmatrix} \quad (67)$$

a orbitální energie

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \begin{pmatrix} \varepsilon_1 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & \varepsilon_2 & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & \varepsilon_L \end{pmatrix}. \quad (68)$$

Poté lze rovnici (66) přepsat pomocí těchto matic.

$$\mathbf{F}^{KS} \mathbf{C} = \mathbf{S} \mathbf{C} \boldsymbol{\varepsilon} \quad (69)$$

Tímto jsme problém řešení diferenciálně-integrálních KS rovnic převedli na jednodušší algebraické řešení (Roothaanovy rovnice), které lze kódovat v počítačových programech. Totéž řešení lze zavést i pro HF metodu, výjimkou je jen to, že místo F^{KS} používáme Fockovu matici F , korelační část není započítána a výměnná část je popsána pomocí:

$$K_{\mu\nu} = \sum_{\lambda}^L \sum_{\sigma}^L P_{\lambda\sigma} \iint \eta_{\nu}(\vec{x}_1) \eta_{\lambda}(\vec{x}_1) \frac{1}{r_{12}} \eta_{\nu}(\vec{x}_2) \eta_{\sigma}(\vec{x}_2) d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \quad (70)$$

3.1.3.2 Bázové funkce

Sety bázových funkcí se většinou sestávají z Gaussovských funkcí (Gaussian-type-orbitals, GTO).

$$\eta^{GTO} = N x^l y^m z^n \exp[-\alpha r^2] \quad (71)$$

Normalizační faktor N zaručuje, že $\langle \eta_{\mu} | \eta_{\mu} \rangle = 1$. Bázové funkce ale nejsou ortogonální, to znamená, že $\langle \eta_{\mu} | \eta_{\nu} \rangle \neq 1$, když $\mu \neq \nu$. Orbitální exponent α ovlivňuje tvar funkce, pro malé hodnoty α dosahuje funkce daleko od jádra (difusní funkce). Pro exponenty l, m, n platí $L = l + m + n$. Když $L = 0$, jedná se o s -funkci, když $L = 1$, jedná se o p -funkci, když $L = 2$, jedná se o d -funkci atd.

Báze se ale může sestávat i z orbitalů Slaterova typu (STO), které se zdají být přirozenější volbou pro bázové funkce, protože se jedná o jednoduché exponenciální funkce, které byly získány z řešení Schrödingerovy rovnice pro atom vodíku.

$$\eta^{STO} = N r^{n-1} \exp[-\zeta r] Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (72)$$

Exponent n je hlavní kvantové číslo, ζ je orbitální exponent a $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ popisuje angulární část funkce. Bohužel je ale výpočet integrálů pomocí STO bazí příliš náročný, a tak se v dnešní době využívají hlavně báze sestavené z GTO funkcí, i když je pro získání stejné přesnosti potřeba přibližně třikrát více GTO funkcí než STO funkcí.

Často se využívají kontrahované Gaussovské funkce (contracted Gaussian functions, CGF), ve kterých je několik (většinou 3 až 6) primitivních Gaussovských funkcí spojeno do jedné funkce.

$$\eta_{\tau}^{CGF} = \sum_a^A d_{a\tau} \eta_{\tau}^{GTO} \quad (73)$$

Kontrakční koeficienty $d_{a\tau}$ se vybírají tak, aby se výsledná CGF funkce co nejvíce podobala STO funkci.

Nejjednodušší a nejméně přesná je tzv. minimální báze. Sestává z jedné funkce pro každý obsazený orbital. Například pro atom uhlíku, ve kterém jsou obsazeny $1s$, $2s$ a $2p$ orbitaly, obsahuje minimální báze pět funkcí (jednu pro každý s orbital, tři pro p orbital). Zlepšení přináší tzv. double-zeta báze, která obsahuje dvakrát více funkcí. Podobně pak triple-zeta báze obsahuje třikrát více funkcí atd.

Pro zrychlení výpočtu se často do báze přidává více funkcí jen pro valenční elektrony, které nejvíce ovlivňují chování systému. Například Popleova báze 3-21G obsahuje tři primitivní Gaussovské funkce pro každý vnitřní atomový orbital, valenční orbitaly sestávají každý ze dvou bázevých funkcí, z nichž jedna je tvořena lineární kombinací dvou primitivních Gaussovských funkcí a druhá sestává pouze z jedné primitivní Gaussovské funkce.

Báze se dále rozšiřují polarizačními funkcemi, což jsou funkce s vyšším vedlejším kvantovým číslem, než mají obsazené orbitaly v atomu (například dodání p -funkce pro atom vodíku). Tyto funkce mají více angulárních nodálních rovin, tím pádem umožňují lepší popis molekulových orbitalů (ztrátu jejich původní symetrie a lepší adaptaci na prostředí). Příkladem je Popleova báze 6-31G(d,p) (neboli 6-31G**) nebo cc-pVDZ báze (zkratka cc znamená correlation consistent).

Dalším rozšířením jsou difusní funkce. To jsou Gaussovské funkce s malým exponentem, které popisují tu část atomových orbitalů daleko od jádra. Jsou důležité pro popis anionů, elektronických vlastností či nekovalentních vazeb. Příkladem je Popleova báze 6-31++G(d,p) nebo aug-cc-pVDZ báze. [53]

3.1.4 Řešení pro krystal

3.1.4.1 Blochův teorém

K řešení Schrödingerovy rovnice pro krystal se přistupuje dosti odlišným způsobem. Využívá se několika aproximací. První z nich je již výše popsána Bornova-Oppenheimerova aproximace. Druhou aproximací je rozdělení elektronů na valenční a vnitřní slupky. Valenční elektrony totiž hrají hlavní roli v chemii pevných látek, proto se zde často řeší Schrödingerova rovnice jen pro valenční elektrony. Jádra a vnitřní elektrony se uvažují jako fixní ionty. Popis vnitřních elektronů se zjednodušuje efektivními funkcemi, tzv. pseudopotenciály.

Třetí aproximací je aproximace středního pole (neboli jednoelektronová aproximace). Říká, že na každý elektron působí stejný střední potenciál $U(\vec{r})$. Vychází se z představy ideálního krystalu, který má dokonalou periodickou mřížku bez příměsí a poruch. Jeho energetické spektrum lze popsat potenciálem, který zahrnuje vliv jader v mřížce a vzájemnou interakci

elektronů. Získání tohoto potenciálu je však značně složité. Správný potenciál $U(\vec{r})$ musí být reálný, periodický a invariantní vůči operaci translace $T_{\vec{T}}$ o libovolný vektor Bravaisovy mřížky \vec{T} , která odpovídá symetrii uvažovaného krystalu.

$$T_{\vec{T}} U(\vec{r}) = U(\vec{r} + \vec{T}) = U(\vec{r}) \quad (74)$$

Schrödingerova rovnice pro jeden elektron poté nabývá tvaru:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\vec{r}) \right) \psi = E\psi \quad (75)$$

Vlnovou funkci elektronu v periodickém potenciálu popisuje Blochův teorém, který říká, že v dokonalém periodickém potenciálu krystalu lze napsat řešení Schrödingerovy rovnice ve tvaru rovinné vlny vynásobené periodickou funkcí, která má periodu shodnou s periodou krystalu

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{\vec{k}}(\vec{r}), \quad (76)$$

kde \vec{k} je vlnový vektor. Pro práci s periodickým potenciálem je výhodné pomocí Fourierovy transformace přejít do reciprokého prostoru (neboli k -prostoru). Periodický potenciál lze napsat pomocí Fourierovy řady takto

$$U(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} U_{\vec{G}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}}, \quad (77)$$

kde \vec{G} jsou všechny mřížkové vektory reciprokého prostoru. Pro výpočet se převádí i vlnová funkce na Fourierův rozvoj, která musí navíc splňovat Bornovy-von Karmanovy okrajové podmínky. Dostáváme pak tento tvar vlnové funkce:

$$\psi(\vec{r}) = \sum_{\vec{K}} C(\vec{K}) e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}} \quad (78)$$

Sumace je provedena přes vlnové vektory \vec{K} , které zahrnují vlnový vektor \vec{k} a jeho repliky vzniklé posunutím do dalších Brillouinových zón $\vec{K} = \vec{k} + \vec{G}$. Dosazením do rovnice (76) a úpravou získáme výslednou rovnici:

$$(\lambda_k - E)C(\vec{k}) + \sum_{\vec{G}} U_{\vec{G}} C(\vec{k} - \vec{G}) = 0 \quad (79)$$

$$\lambda_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (80)$$

Tato rovnice (79) se nazývá ústřední rovnice, vznikla přepisem Schrödingerovy rovnice do reciprokého prostoru. Musí platit pro libovolný vlnový vektor \vec{k} z první Brillouinovy zóny. Hledání energetického spektra v první Brillouinově zóně se pak skládá z řešení ústřední rovnice pro každou povolenou hodnotu \vec{k} . Řešením každé takovéto rovnice je superpozice rovinných vln, které obsahují vlnový vektor \vec{k} a vektory posunuté o vektory reciproké mřížky \vec{G} . Diferenciální Schrödingerova rovnice tak byla nahrazena soustavou algebraických rovnic, jejichž řešením získáme koeficienty C . Řešením je pak Blochova funkce:

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C(\vec{k} - \vec{G}) e^{i(\vec{k} - \vec{G}) \cdot \vec{r}} \quad (81)$$

$$u_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C(\vec{k} - \vec{G}) e^{-i\vec{G} \cdot \vec{r}} \quad (82)$$

Tato funkce má translační periodicitu, z čehož plyne, že závislost energie na vlnovém vektoru má translační periodicitu reciproké mříže.

$$E(\vec{k}) = E(-\vec{k}) \quad (83)$$

$$E(\vec{k}) = E(\vec{k} + \vec{G}) \quad (84)$$

Získané energetické spektrum se skládá z pásů povolených energií. Pásová struktura materiálu poté vysvětluje jeho vodivostní, transportní, absorpční vlastnosti atd.

3.1.4.2 LCAO CO metoda

Podobně jako v LCAO metodě popsané výše, mohli bychom i při řešení Schrödingerovy rovnice pro krystal (reprezentovaný nekonečnou periodickou strukturou) využít lineární kombinace atomových orbitalů. Jelikož ale pracujeme s nekonečnou strukturou, museli bychom pracovat s nekonečně mnoho atomovými orbitaly. Naštěstí lze využít symetrie krystalu. Místo atomových orbitalů se pak využívá Blochových funkcí. Každá Blochova funkce $\varphi_{\vec{k}}$ je sestavena z atomového orbitalu χ , a navíc obsahuje symetrii krystalu.

$$\varphi_{\vec{k}} = (2N + 1)^{-\frac{3}{2}} \sum_j \exp(i\vec{k} \cdot \vec{R}_j) \chi(\vec{r} - \vec{R}_j) \quad (85)$$

Lineární kombinace Blochových funkcí se pak nazývá krystalový orbital (CO). Každý krystalový orbital odpovídá danému vlnovému vektoru \vec{k} z první Brillouinovy zóny. Počet Blochových funkcí na buňku krystalu je stejný jako počet atomových orbitalů. Pro jednu buňku používáme jeden set krystalových orbitalů.

Řešení Schrödingerovy rovnice je pak stejné jako v LCAO metodě jen s tím rozdílem, že používáme místo atomových orbitalů Blochovy funkce, jejichž lineární kombinací vznikají krystalové orbitály, které obsahují symetrii krystalu. [62]

3.1.4.3 Báze rovinných vln

Při výpočtech pro pevnou fázi je také možné místo krystalových orbitalů využít rovinných vln. Ty jsou řešením Schrödingerovy rovnice pro volnou částici, jsou to jednoduché exponenciální funkce, které mají tvar:

$$\eta^{PW} = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \quad (86)$$

Pokud bychom použili nekonečný rozvoj rovinných vln, dostali bychom přesný výsledek. V reálných výpočtech je však nutné počet rovinných vln omezit. To se provádí na základě hodnoty kinetické energie, kterou nesmí rovinné vlny překračovat, tzn. jen rovinné vlny s kinetickou energií nižší, než je daná hodnota, jsou v bázi zahrnuty. [63]

3.2 Použitá metodologie

Práci lze rozdělit na dvě části. V první části byly provedeny výpočty různých konfigurací atomů fluoru chemisorbovaných na grafen (ukázka dále – obrázek 31) v periodických okrajových podmínkách programem VASP. [64, 65] V druhé části byl pro výpočet možných reakčních mechanismů fluorovaných grafenů použit program GAUSSIAN [66], který provádí výpočty na konečných modelech.

3.2.1 Použité funkcionály

3.2.1.1 PBE-D2 funkcionál

PBE-D2 funkcionál [67] patří mezi GGA funkcionály. Při jeho odvození autoři vycházeli z Beckeho B97 funkcionálu [68]. Výměnný korelační funkcionál je zadán takto:

$$E_{XC} = E_X + E_{C\alpha\beta} + \sum_{\sigma} E_{C\sigma\sigma} \quad (87)$$

Index σ představuje spin α nebo β . Výměnná část je aproximována takto:

$$E_X = \sum_{\sigma} \int e_{X\sigma}^{LSDA}(\rho_{\sigma}) g_{X\sigma}(s_{\sigma}^2) d\vec{r} \quad (88)$$

Faktor lokální spinové hustoty $e_{X\sigma}^{LSDA}(\rho_{\sigma})$ je definován jako:

$$e_{X\sigma}^{LSDA}(\rho_{\sigma}) = -\frac{3}{2} \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} \rho_{\sigma}^{4/3} \quad (89)$$

Je to hustota výměnné energie pro spin σ na jednotku objemu homogenního elektronového plynu se spinovou hustotou rovnou její lokální hustotě ρ_σ .

Faktor $g_{X\sigma}$ koriguje fakt, že LSDA podceňuje výměnnou energii pro nehomogenní systémy. Argument s_σ je redukovaný gradient spinové hustoty, který se počítá podle rovnice (59). K výměnné energii se přidávají podle rovnice (87) členy pro dynamickou korelaci. Funkcionál pracuje s opačnými a paralelními spiny zvlášť. Člen pro opačné spiny vypadá takto

$$E_{C\alpha\beta} = \int e_{C\alpha\beta}^{LSDA}(\rho_\alpha, \rho_\beta) g_{C\alpha\beta}(s_{avg}^2) d\vec{r} \quad (90)$$

$$s_{avg}^2 = \frac{1}{2}(s_\alpha^2 + s_\beta^2). \quad (91)$$

Člen pro paralelní spiny je zadán takto

$$E_{C\sigma\sigma} = \int e_{\sigma\sigma}^{LSDA}(\rho_\sigma) g_{C\sigma\sigma}(s_\sigma^2) d\vec{r}. \quad (92)$$

PBE-D2 funkcionál počítá i s nekovalentními interakcemi. K výsledné energii ještě přičítá empirickou korekci danou tímto výrazem:

$$E_{disp} = -s_6 \sum_{i=1}^{N_{at}-1} \sum_{j=i+1}^{N_{at}} \frac{C_6^{ij}}{R_{ij}^6} f_{dmp}(R_{ij}) \quad (93)$$

N_{at} je počet atomů v systému, C_6^{ij} je disperzní koeficient pro pár atomů ij , s_6 je souhrnný škálovací faktor a R_{ij} je meziatomová vzdálenost. Tlumičí funkce f_{dmp} má za úkol potlačovat disperzní interakce pro malé meziatomové vzdálenosti. Nabývá tvaru:

$$f_{dmp}(R_{ij}) = \frac{1}{1 + e^{-d\left(\frac{R_{ij}}{R_r} - 1\right)}} \quad (94)$$

Kde R_r je součet vdW poloměrů uvažovaných atomů. [67]

3.2.1.2 ω B97X-D funkcionál

Funkcionál ω B97X-D [69] patří mezi tzv. LR-DFT hybridní funkcionály (s korekcí pro dalekodosahové výměnné interakce). Využívá matematického aparátu funkcionálu ω B97X [70], který využívá tohoto výrazu pro výměnný korelační funkcionál:

$$E_{XC}^{\omega B97} = E_X^{LR-HF} + c_x E_X^{SR-HF} + E_X^{SR-B97} + E_C^{B97} \quad (95)$$

Člen E_X^{LR-HF} je dalekodosahová výměnná energie vypočtená přesně pomocí HF metody. Krátkodosahová výměnná energie je započítána z části z HF metody (E_X^{SR-HF}) a z části je

počítána podobně jako v B97 funkcionálu. Korelační funkcionál E_C^{B97} je stejný jako v B97 funkcionálu popsaném v předchozí kapitole.

Přepínání mezi výpočtem krátkodosahové a dalekodosahové výměnné energie zabezpečuje rozdělovací operátor v tomto tvaru:

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{\text{erf}(\omega r_{12})}{r_{12}} + \frac{\text{erfc}(\omega r_{12})}{r_{12}} \quad (96)$$

První člen na pravé straně rovnice je dalekodosahový, druhý člen je krátkodosahový. Parametr ω ovlivňuje rozsah operátorů.

Při použití rozdělovacího operátoru lze první člen pravé strany rovnice (95) vyjádřit takto:

$$E_X^{LR-HF} = -\frac{1}{2} \sum_{\sigma} \sum_{i,j}^{occ.} \iint \psi_{i\sigma}^*(\vec{r}_1) \psi_{j\sigma}^*(\vec{r}_1) \times \\ \times \frac{\text{erfc}(\omega r_{12})}{r_{12}} \psi_{i\sigma}(\vec{r}_2) \psi_{j\sigma}(\vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (97)$$

Člen E_X^{SR-} rovnice (95) je ve funkcionálu $\omega B97X$ vytvořen modifikací výměnné části funkcionálu B97 záměnou $e_{X\sigma}^{LSDA}(\rho_{\sigma})$ z rovnice (88) za $e_{X\sigma}^{SR-LSDA}(\rho_{\sigma})$

$$E_X^{SR-B97} = \sum_{\sigma} \int e_{X\sigma}^{SR-LSDA}(\rho_{\sigma}) g_{X\sigma}(s_{\sigma}^2) d\vec{r} \quad (98)$$

$$e_{X\sigma}^{SR-LSDA}(\rho_{\sigma}) = -\frac{3}{2} \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/3} \rho_{\sigma}^{4/3}(\vec{r}) F(a_{\sigma}), \quad (99)$$

kde $F(a_{\sigma})$ je utlumovací funkce.

Funkcionál $\omega B97X-D$ také přičítá k výsledku empirickou korekci E_{disp} uvedenou v rovnici (93). Liší se však tlumicí funkcí, která v tomto případě nabývá tvaru.

$$f_{dmp}(R_{ij}) = \frac{1}{1 + e^{-a\left(\frac{R_{ij}}{R_r}\right)^{12}}} \quad (100)$$

Parametr a kontroluje sílu disperzních korekcí. Tato tlumicí funkce lépe opisuje disperzní korekci na malých vzdálenostech R . Funkcionál $\omega B97X-D$ se navíc liší od funkcionálu $\omega B97X$ hodnotami parametrů ve výrazu pro výměnný korelační funkcionál (95). [69]

3.2.2 Nastavení parametrů výpočtů v programu VASP

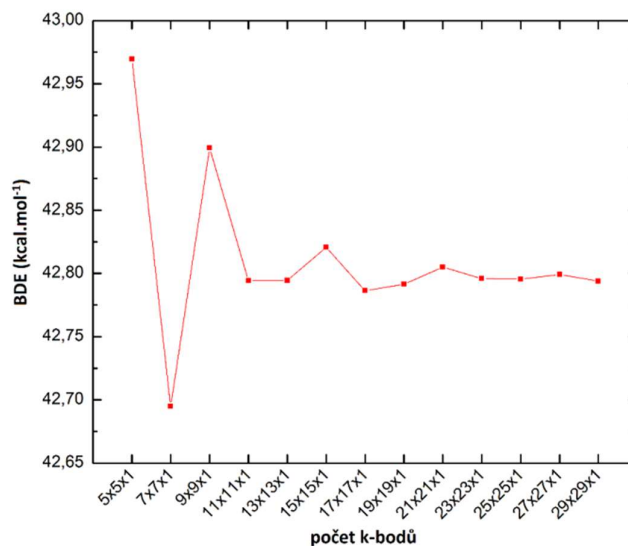
3.2.2.1 Počet k -bodů v první Brillouinově zóně

Pro zjištění dostatečného počtu k -bodů v první Brillouinově zóně (parametr KPOINTS) byly použity dva modelové systémy, a to čistý grafen a grafen s jedním navázaným atomem fluoru. Ze získaných energií byla vypočtena disociační energie vazby (BDE) C-F podle rovnice

$$E_{BDE} = -E_{gr_F} + E_{gr} + E_F, \quad (101)$$

kde E_{gr_F} je energie grafenu s navázaným fluorem, E_{gr} je energie čistého grafenu a E_F je energie atomu fluoru. Pro výpočty byl použit PBE-D2 funkcionál [67], aby bylo možné srovnání s článkem, který publikoval Zhou et al. [25]

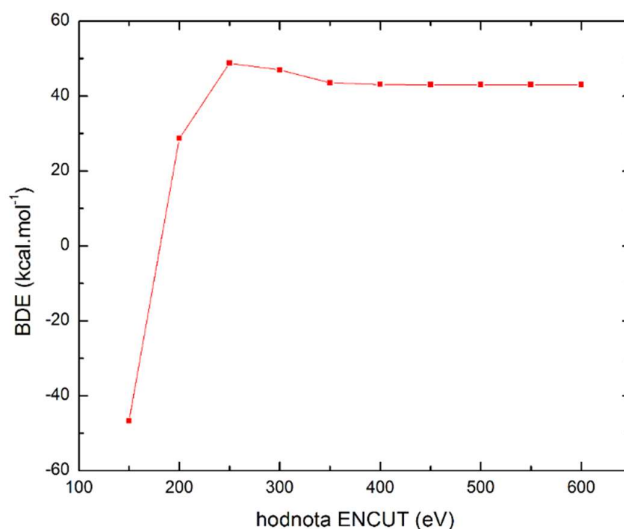
Ze získaných dat (obrázek 24) vidíme, že při použití 5x5x1 k -bodů bude přesnost výsledků na 0,2 kcal·mol⁻¹, což pro účely práce stačí. Proto je ve všech výpočtech použito 5x5x1 k -bodů v první Brillouinově zóně



Obrázek 24: Konvergence počtu k -bodů při výpočtu disociační energie C-F vazby. Počítáno funkcionálem PBE-D2.

3.2.2.2 Počet rovinných vln v bázi

Dalším parametrem výpočtu je hodnota ENCUT, která udává maximální kinetickou energii rovinných vln (v jednotkách eV), jež jsou zahrnuty v bázi. Výpočet byl také proveden na čistém grafenu a grafenu s jedním navázaným atomem fluoru. Disociační energie vazby byla spočítána podle rovnice (101). Pro výpočty byl použit PBE-D2 funkcionál.

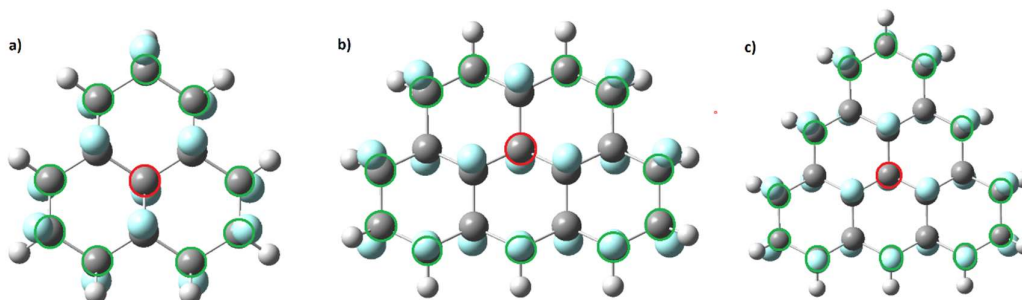


Obrázek 25: Konvergence hodnoty ENCUT při výpočtu disociační energie C-F vazby. Počítáno funkcíonálem PBE-D2.

Ze získaných dat (obrázek 25) je zřejmé, že pro výpočet postačí nastavit hodnotu ENCUT na 500 eV. Takto získané výsledky budou přesné na 0,05 kcal.mol⁻¹, což je pro účely práce dostatečné.

3.2.3 Nastavení parametrů výpočtu v programu GAUSSIAN

Druhá část práce navazuje na článek Dubeckého et al. [19], ze kterého vyplývá, že fluorografen je susceptibilní k S_N2 reakci. Rozhodli jsme se otestovat velikost báze, použitý funkcíonál a velikost modelu fluorografenu. Na výpočtu S_N2 reakce s aniontem fluoru v prostředí vakua byly otestovány báze 6-311G**, 6-31++G**, 6-311++G** a aug-cc-pVDZ. Z metod byly použity DFT funkcíonály B97D [67], ωB97X-D [69] a mPW1k [71], výpočty byly také provedeny metodou MP2 [54] a CCSD [72]. Testované modely fluorografenu byly perfluorofenalen, perfluorobenzo(cd)pyren a perfluorodibenzo(cd,mn)pyren (obrázek 26).

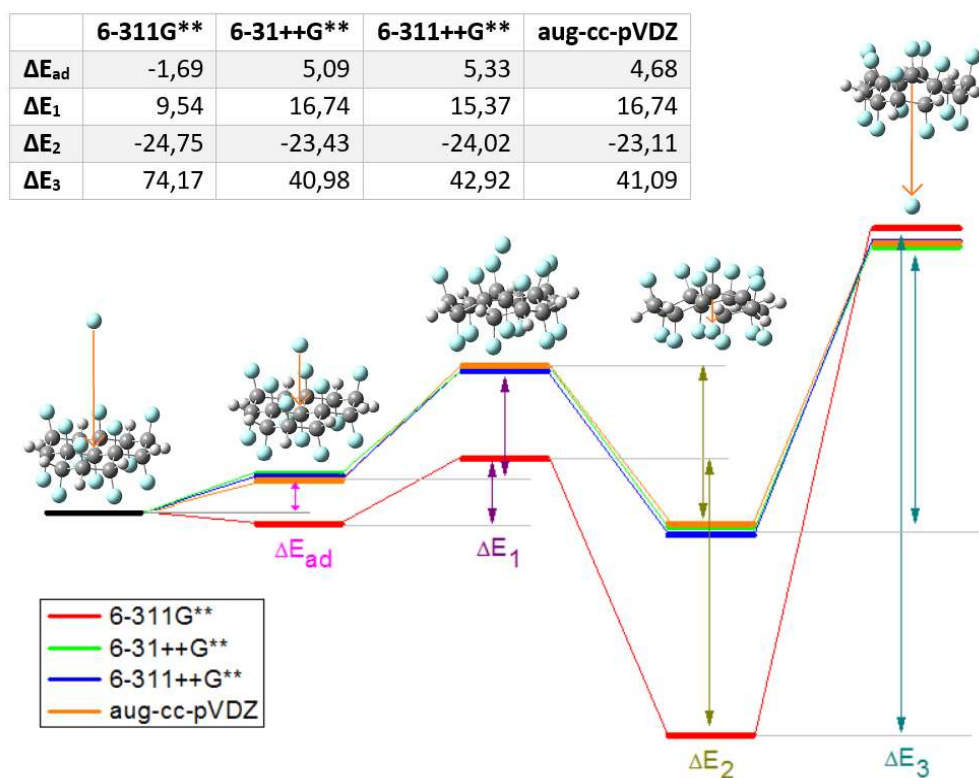


Obrázek 26: Modely fluorografenu, na kterých byla vypočtena S_N2 reakce fluorografenu s aniontem fluoru. Atomy uhlíku jsou tmavě šedé, atomy fluoru jsou modré a atomy vodíku jsou světle šedé. Červeně jsou označeny atomy uhlíku, na kterých došlo k ataku nukleofilem. Zeleně jsou vyznačeny ty uhlíky, které byly fixovány u produktů reakce (viz dále obrázek 28). a) perfluorofenalen b) perfluorobenzo(cd)pyren c) perfluorodibenzo(cd,mn)pyren

3.2.3.1 Výběr báze

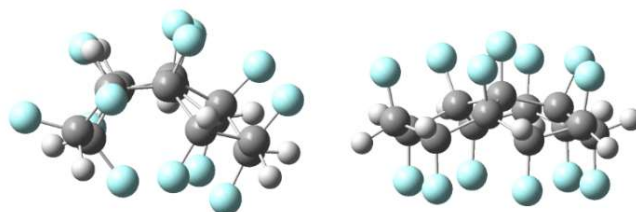
Výběr báze byl proveden na výpočtu S_N2 reakce perfluorofenalenu (obrázek 26) s aniontem fluoru pomocí ω B97X-D funkcionálu. Byly testovány čtyři báze, a to 6-311G**, 6-31++G**, 6-311++G** a aug-cc-pVDZ.

Ze získaných dat (obrázek 27) je patrné, že báze 6-311G** dává značně jiné výsledky než ostatní tři větší testované báze, proto je báze 6-311G** (kterou použili i v práci Dubeckého et al. [19]) nedostatečná. Při použití této báze dokonce vychází ΔE_{ad} záporné, což by ukazovalo, že při určité vzdálenosti iontu fluoru od modelu fluorografenu vzniká nějaký adukt díky slabým interakcím. Tento adukt ale při použití větších bází nevzniká. Větší báze pak dávají téměř shodné výsledky, proto jsme pro větší systémy vybrali 6-31++G** bázi. Použitím této báze získáme výsledky s přesností $1 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, což je pro účely práce dostatečné.



Obrázek 27: Porovnání výsledků za použití různých bází při výpočtu S_N2 reakce perfluorofenalenu s aniontem fluoru. Byl použit ω B97X-D funkcionál. Hodnoty v tabulce jsou uvedeny v jednotkách $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$.

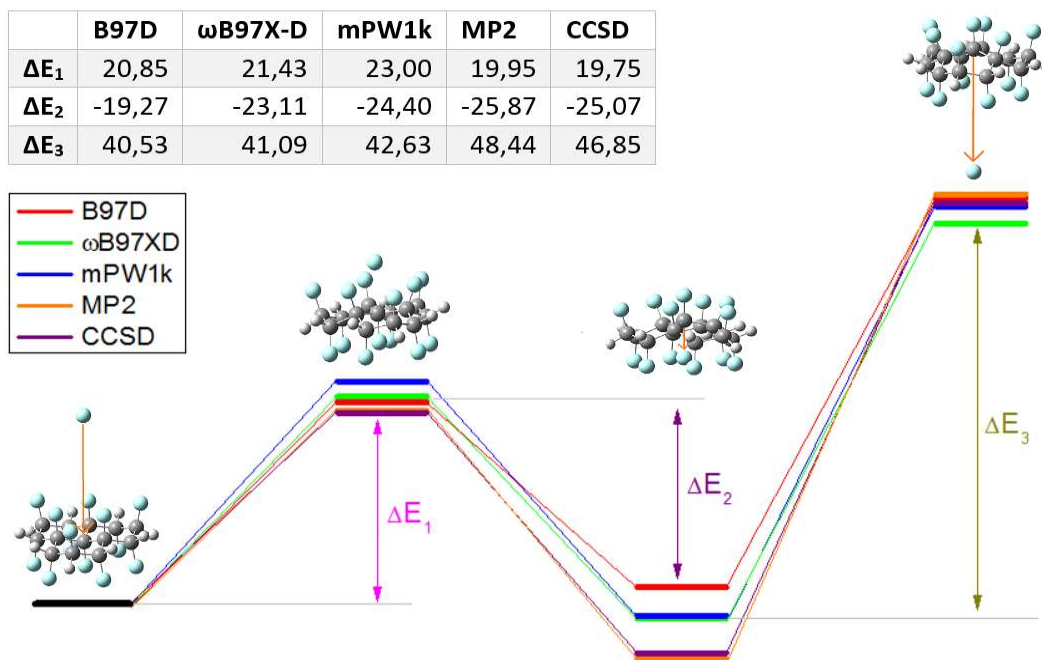
U produktu reakce bylo nutné fixovat souřadnice krajních uhlíků. Celá struktura má totiž tendenci se sbalit a narušit tak pomyslnou rovinu grafenu (obrázek 28).



Obrázek 28: Geometrie produktu S_N2 reakce perfluorofenalenu s aniontem fluoru, která vyjde optimalizací bez fixovaných souřadnic krajních atomů uhlíku (vlevo) a která vyjde optimalizací s fixovanými souřadnicemi krajních atomů uhlíku (vpravo) (viz obrázek 26). Vypočteno funkciónálem $\omega B97X-D$ s bází 6-31++G**.

3.2.3.2 Výběr funkciónálu

Pro testování byly vybrány tři DFT funkciónály, a to B97D, $\omega B97X-D$ a mPW1k. Výpočet byl proveden také metodami MP2 a CCSD. První dva DFT funkciónály byly použity, aby výsledky byly porovnatelné s prací Dubeckého et al. [19] Funciónál mPW1k byl zařazen, protože dle článku Parthibana et al. [73] je vhodný pro výpočet S_N2 reakcí v plynné fázi. MP2 a CCSD metoda byly do výpočtu zařazeny pro porovnání výsledků DFT s jinými metodami. Výpočty byly provedeny na reakci perfluorofenalenu (obrázek 26) s aniontem fluoru. Byla použita báze aug-cc-pVDZ.



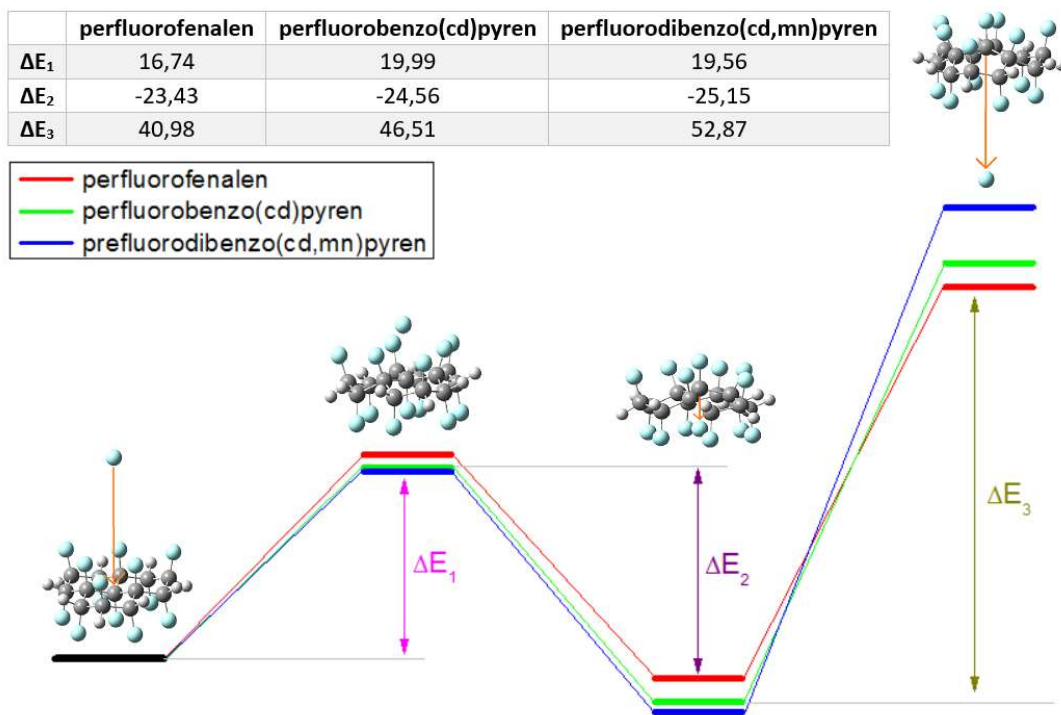
Obrázek 29: Porovnání výsledků různých funkciónálů při výpočtu S_N2 reakce perfluorofenalenu s aniontem fluoru. Byla použita aug-cc-pVDZ báze. Hodnoty v tabulkách jsou uvedeny v jednotkách $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Z výsledků (obrázek 29) vyplývá, že funkcionál B97D je nejméně vhodný pro popis uvažované reakce. Metody CCSD a MP2 by měly dávat nejpřesnější výsledky, jsou však výpočetně náročné, a tak jsme se rozhodli v dalších výpočtech používat ω B97X-D funkcionál, protože není tak výpočetně náročný a s jeho pomocí získáme výsledky s maximální nepřesností $4 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, což je pro účely práce dostatečné.

3.2.3.3 Výběr modelu fluorografenu

Pro testování S_N2 reakce fluorografenu s aniontem fluoru byly vybrány tři modelové molekuly reprezentující fluorografen, a to perfluorofenalen, perfluorobenzo(cd)pyren a perfluorodibenzo(cd,mn)pyren a (obrázek 26). Získaná data jsou na obrázku 30.

Z výsledků vyplývá, že použitím perfluorofenalenu jako modelu fluorografenu dostáváme výsledky s nepřesností přibližně $3 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, použitím perfluorobenzo(cd)pyrenu je pak nepřesnost přibližně $1 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. Mírně se ale vymyká produkt reakce, zde je nepřesnost o něco větší, což je způsobeno skutečností, že jsme u této struktury ve výpočtu nastavili souřadnice krajních atomů uhlíku jako konstantní (obrázek 28).



Obrázek 30: Srovnání výsledků pro S_N2 reakci fluorografenu s aniontem fluoru u jednotlivých modelů fluorografenu (obrázek 26). Pro přehlednost jsou ve schématu obrázky perfluorofenalenu. Výpočty byly prováděny pomocí ω B97X-D funkcionálu za použití báze 6-31++G**. Hodnoty v tabulce jsou uvedeny v jednotkách $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$.

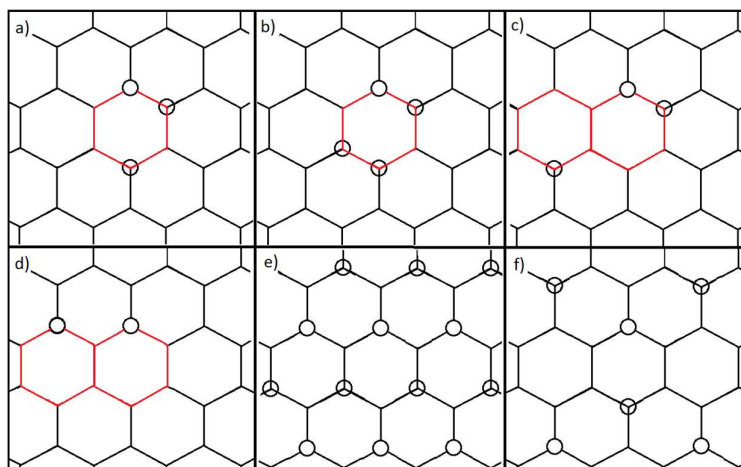
Z energetického hlediska je tento mechanismus reakce nepravděpodobný. První energetická bariéra (přibližně $20 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$), není tím hlavním důvodem, reakci brání až druhá energetická bariéra (přibližně 40 až $50 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$). Podobné výsledky uvádí také Dubecký et al. [19]. Reakce tímto způsobem nejspíše nepoběží. Důvodem může být, že při této reakci o vazbu s atomem uhlíku soutěží dva atomy fluoru, navíc je výsledná konfigurace méně výhodná než původní kvůli velké deformaci struktury.

4. Praktická část

4.1 Povaha vazby C-F ve fluorovaných grafenech

V této části práce byl použit program VASP [64, 65] pro výpočet vlastností vazeb atomů fluoru s grafenem v různých konfiguracích. To znamená, že výpočty byly prováděny v periodických okrajových podmínkách. Byl použit PBE-D2 funkcionál [67], maximální kinetická energie rovinných vln (ENCUT) 500 eV, počet k -bodů $5 \times 5 \times 1$. Velikost supercely byla 32 atomů uhlíku.

Různé konfigurace grafenu s chemisorbovanými atomy fluoru byly geometricky zoptimalizovány a byla spočtena jejich energie. Jednalo se o konfigurace s jedním až šesti atomy fluoru chemisorbovanými na jednom šestičlenném kruhu grafenu, fluorografen, grafen s 25 % (C_4F - sousedící atomy fluoru byly v pozici para a byly navázány z obou stran grafenu) a 50 % pokrytím atomy fluoru (C_2F - sousedící atomy fluoru byly v pozici meta a byly navázány z obou stran grafenu). Posléze byly ještě přidány konfigurace se dvěma a třemi atomy fluoru na dvou šestičlenných kruzích grafenu (obrázek 31).



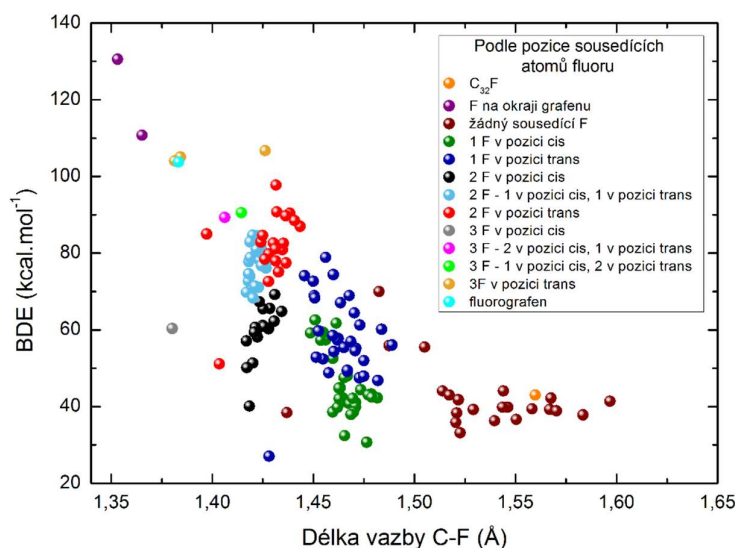
Obrázek 31: Ukázka konfigurací atomů fluoru chemisorbovaných na grafen. a) a b) na jednom šestičlenném kruhu, c) a d) na dvou šestičlenných kruzích, e) C_2F a f) C_4F . (na obrázku je znázorněna hexagonální struktura grafenu, prázdná kolečka jsou atomy fluoru chemisorbované ze strany grafenu blíže k pozorovateli, kolečka s křížkem jsou atomy fluoru chemisorbované ze strany grafenu dále od pozorovatele, stejná symbolika je použita i u ostatních obrázků v této části práce)

Disociační energie vazeb (bond dissociation energy – BDE) byly spočteny podle rovnice

$$E_{BDE} = -E_{C_{32}F_n} + E_{C_{32}F_{n-1}} + E_F, \quad (102)$$

kde $E_{C_{32}F_n}$ je energie grafenu s n chemisorbovanými atomy fluoru, $E_{C_{32}F_{n-1}}$ je energie grafenu s $n-1$ chemisorbovanými atomy fluoru a E_F je energie atomu fluoru.

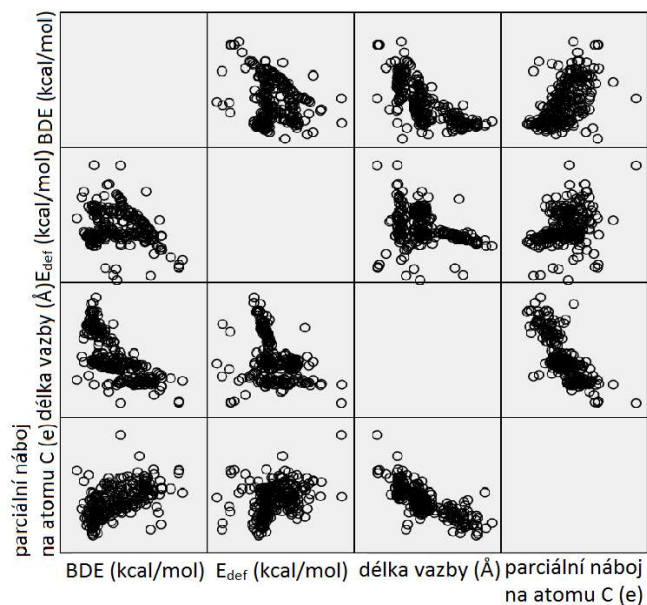
Získané výsledky byly vyneseny do grafu závislosti BDE na délce vazby C-F (obrázek 32). Na první pohled je zřejmé, že vazba C-F ve vypočtených konfiguracích vykazuje neobvyklý rozsah délek i disociačních energií. Délka vazby může nabývat hodnot od 1,35 do 1,60 Å, přičemž průměrná délka C-F vazby v organických molekulách je 1,35 Å. [46] Rozsah BDE je ještě větší, a to od 20 do 130 kcal·mol⁻¹, zatímco v organických molekulách je průměrná hodnota disociační energie C-F vazby 105,4 kcal·mol⁻¹. [46]



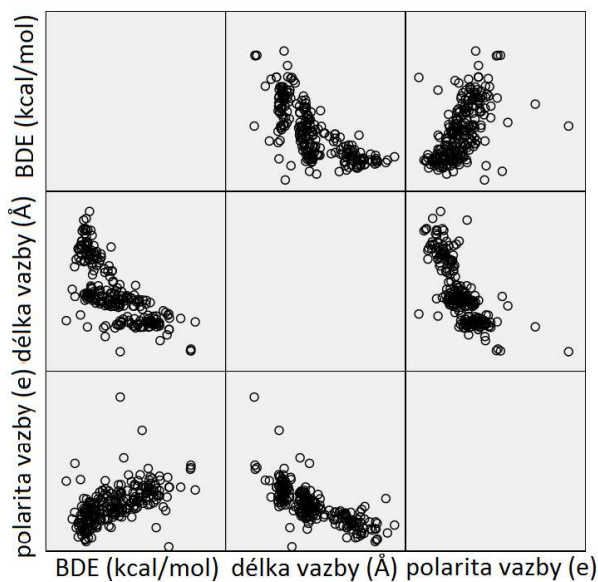
Obrázek 32: Závislost BDE na délce vazby C-F. Skupiny jsou rozděleny podle pozice sousedících atomů fluoru.

4.1.1 Variabilita disociačních energií C-F vazeb

Obrovská variabilita disociační energie vazby C-F u fluorovaných grafenů je způsobena více aspekty. Jelikož je takovýchto aspektů mnoho, a navíc vždy působí zároveň, rozhodli jsme se pro statistické zpracování výsledků pomocí programu SPSS [74] (viz dodatky). Uvažovali jsme celkem deset proměnných (deskriptorů), a to počet sousedících fluorů v poloze cis, počet sousedících fluorů v poloze trans, disociační energii vazby, deformační energii vazby, délku vazby, parciální náboj na atomu uhlíku, parciální náboj na atomu fluoru, polaritu vazby, počet vazeb uvolněných pro konjugaci po disociaci vazby a průměrný úhel C-C-F. Párové závislosti některých proměnných jsou na obrázcích 33 a 34. Z grafů je vidět, že BDE více či méně koreluje (kromě délky vazby) také s dalšími deskriptory, některé deskriptory však korelují také navzájem, což je z chemického pohledu zcela pochopitelné.



Obrázek 33: Párové závislosti proměnných: disociační energie C-F vazby, deformační energie C-F vazby, délka C-F vazby a parciální náboj na atomu C účastnícím se vazby C-F.

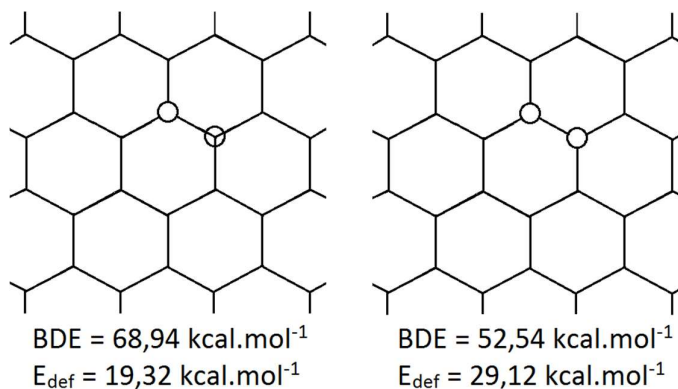


Obrázek 34: Párové závislosti proměnných: disociační energie vazby C-F, délka vazby C-F a polarita vazby C-F.

Prvním aspektem, který má smysl blíže diskutovat, je deformace materiálu navázáním atomů fluoru. Disociační energii vazby můžeme rozdělit na dvě části, a to na energii interakční a deformační. Interakční energie se spočítá podle stejné rovnice (102) jako disociační energie, člen $E_{C_{32}F_{n-1}}$ zde má však jiný význam – je to energie systému po utržení atomu fluoru, struktura však není geometricky zoptimalizována. Deformační energie je pak rozdíl disociační a interakční energie podle rovnice

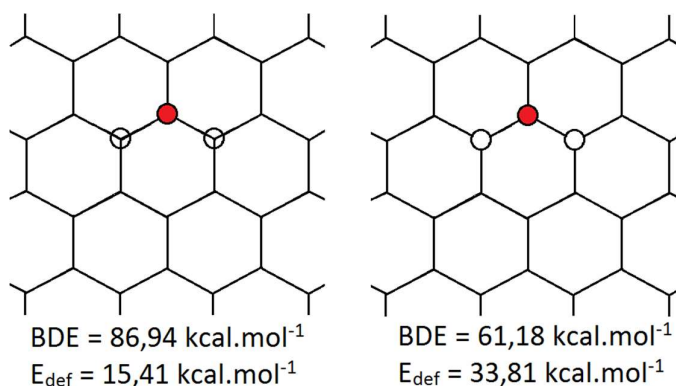
$$E_{def} = E_{BDE} - E_{int}. \quad (103)$$

Význam deformační energie je ukázán na následujícím příkladu (obrázek 35), kde jsou konfigurace grafenu s dvěma chemisorbovanými atomy fluoru. Konfigurace vpravo na obrázku je méně energeticky výhodná, atomy fluoru navázané ze stejné strany grafenu způsobují větší deformaci hexagonální mříže grafenu než u konfigurace vlevo, kde jsou atomy fluoru navázány z různých stran grafenu, což je stericky výhodnější. Toto se odráží v hodnotě deformační energie, která je u konfigurace vpravo vyšší ($E_{def} = 29,12 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) než u konfigurace vlevo ($19,32 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$). Proto je potřeba nižší energie k disociaci vazby C-F u konfigurace s atomy fluoru v poloze cis (BDE = $52,54 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) než trans ($68,94 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$). Rozdíl deformačních energií ($\Delta E_{def} = 9,80 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) a disociačních energií ($\Delta BDE = 16,40 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) konfigurací na obrázku 35 ale není stejný. Rozdíl disociačních energií je totiž ještě ovlivněn repulzí záporných nábojů na atomech fluoru, která je u konfigurace s atomy fluoru v cis pozici větší díky menší vzdálenosti mezi atomy fluoru, tudíž je zde ještě více snížena disociační energie C-F vazeb.



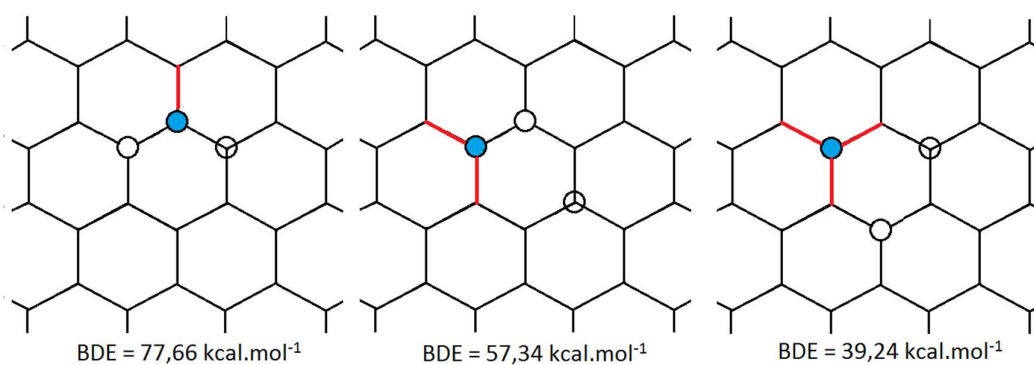
Obrázek 35: Porovnání disociační a deformační energie C-F vazby u konfigurací grafenu se dvěma chemisorbovanými atomy fluoru v poloze trans (vlevo) a cis (vpravo).

Na obrázku 36 je další příklad vlivu deformační energie. Konfigurace vpravo na obrázku ($E_{def} = 33,81 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) je stericky méně výhodná než konfigurace vlevo ($E_{def} = 15,41 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$), proto má C-F vazba s červeně vyznačeným fluorem vyšší disociační energii v konfiguraci vlevo ($BDE = 86,94 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) než vpravo ($BDE = 61,18 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$). Spočteme-li rozdíl deformačních ($\Delta E_{def} = 18,40 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) a disociačních energií ($\Delta BDE = 25,76 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) také u konfigurací na obrázku 36, nezískáme stejné číslo. I zde je disociační energie navíc ovlivněna repulzí mezi náboji na atomech fluoru, která je u konfigurace s atomy fluoru navázanými ze stejné strany grafenu větší díky menší vzdálenosti mezi atomy fluoru.



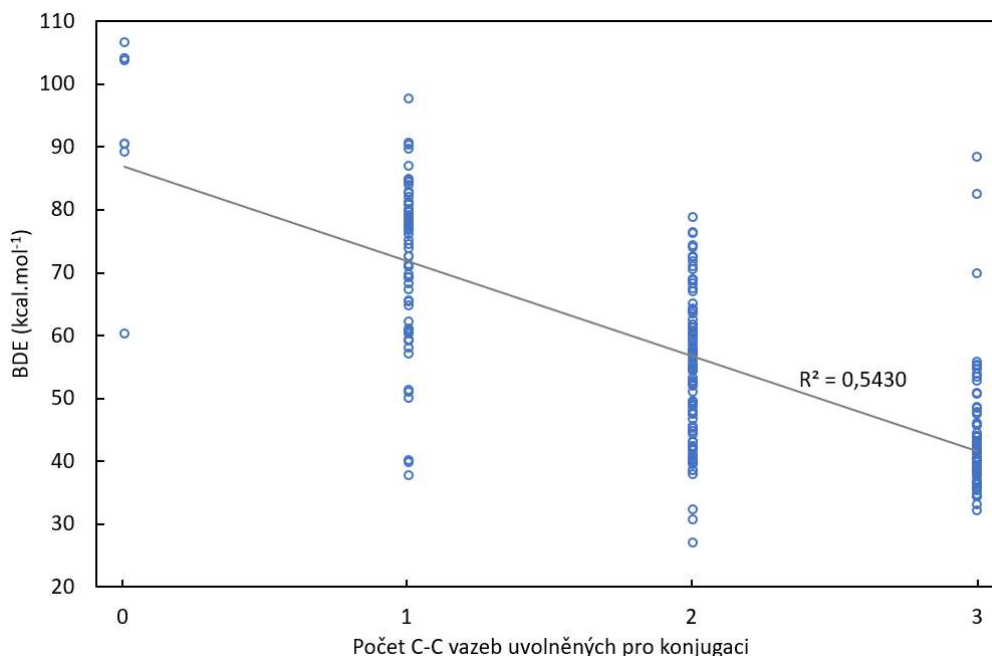
Obrázek 36: Porovnání disociační a deformační energie C-F vazby u konfigurací grafenu se třemi chemisorbovanými atomy fluoru.

Druhým aspektem jsou změny v rozsahu π -konjugace násobných vazeb v materiálu. Grafen je materiál, ve kterém jsou všechny vazby C-C konjugované. Pro materiál je energeticky výhodné udržovat co nejvíce vazeb konjugovaných, proto vazby C-F, které narušují konjugaci na nejvíce vazbách, budou mít nejnižší disociační energii.

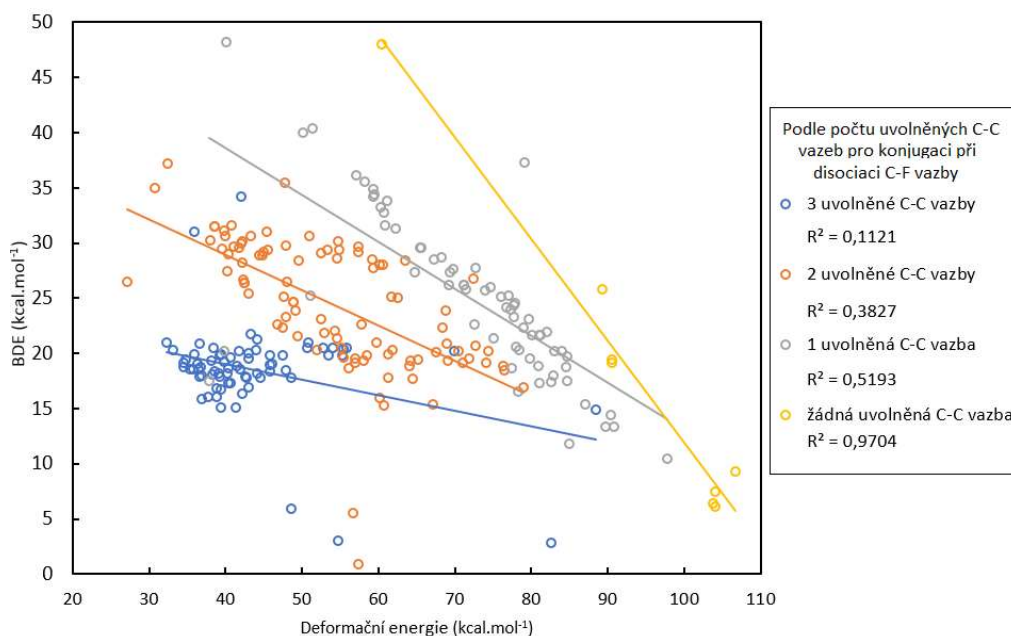


Obrázek 37: Příklad tří konfigurací lišících se počtem vazeb (vyznačené červeně), které se uvolní pro konjugaci po disociaci C-F vazby modře vyznačeného atomu fluoru.

Na obrázku 37 jsou tři konfigurace se třemi chemisorbovanými atomy fluoru. Odstraněním modře označených atomů fluoru dostáváme tutéž strukturu. Konfigurace se liší počtem vazeb, které se odtržením modře označeného atomu fluoru uvolní pro konjugaci. Uvolněné C-C vazby jsou v obrázku vyznačeny červeně. V konfiguraci na obrázku vlevo se po odtržení modře vyznačeného atomu fluoru uvolní jen jedna C-C vazba pro konjugaci, proto bude méně výhodné odtrhnout tento atom fluoru ($BDE = 77,66 \text{ kcal.mol}^{-1}$) než odtrhnout atom fluoru modře vyznačený u konfigurace uprostřed ($BDE = 57,34 \text{ kcal.mol}^{-1}$) a vpravo na obrázku ($BDE = 39,24 \text{ kcal.mol}^{-1}$), kde se odtržením uvolní dvě a tři C-C vazby pro konjugaci. Vliv konjugace na disociační energii vazby C-F pro všechny studované struktury je shrnut v grafu na obrázku 38.



Obrázek 38: Závislost disociační energie C-F vazby na počtu C-C vazeb, které se uvolní pro konjugaci po disociaci C-F vazby.



Obrázek 39: Graf závislosti disociační energie C-F vazby na deformační energii. Body jsou rozděleny do skupin podle počtu C-C vazeb, které se uvolní pro konjugaci po disociaci C-F vazby. U jednotlivých skupin jsou vyznačeny lineární spojnice trendu a hodnoty spolehlivosti R².

Na obrázku 39 je shrnutí obou diskutovaných aspektů v podobě grafu závislosti disociační energie C-F vazby na deformační energii. Body jsou rozděleny do skupin podle počtu vazeb C-C, které se uvolní pro konjugaci po disociaci vazby C-F. V grafu jsou vyznačeny lineární spojnice trendu a hodnoty spolehlivosti R² pro jednotlivé skupiny. Vidíme, že deformační energie hraje

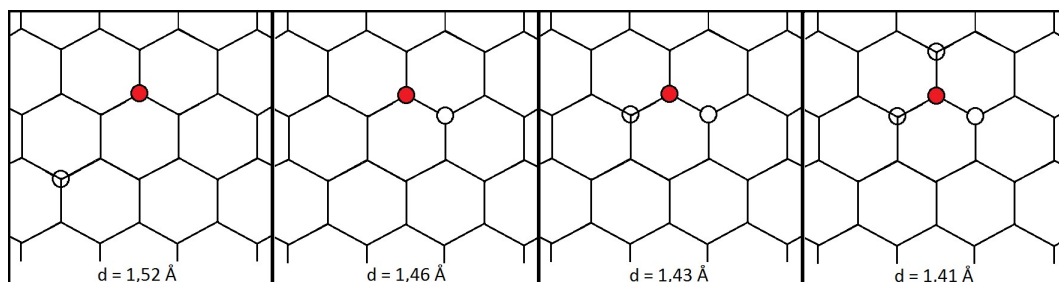
největší roli ve skupině konfigurací, kde se při disociaci C-F vazby neuvolní žádná C-C vazba pro konjugaci. Naopak nejmenší roli hraje deformační energie u skupiny konfigurací, kde se uvolní tři C-C vazby pro konjugaci.

Shrneme-li, co stojí za velkou variabilitou disociační energie C-F vazeb, dostaneme dvě pravidla:

1. Materiál se brání deformaci roviny grafenu. Ty vazby C-F, které více deformují rovinu grafenu, mají nižší disociační energii.
2. Materiál se snaží udržovat co nejvíce C-C vazeb konjugovaných. Ty vazby C-F, jejichž disociací se uvolní více C-C vazeb pro konjugaci, mají nižší disociační energii.

4.1.2 Variabilita délek C-F vazeb

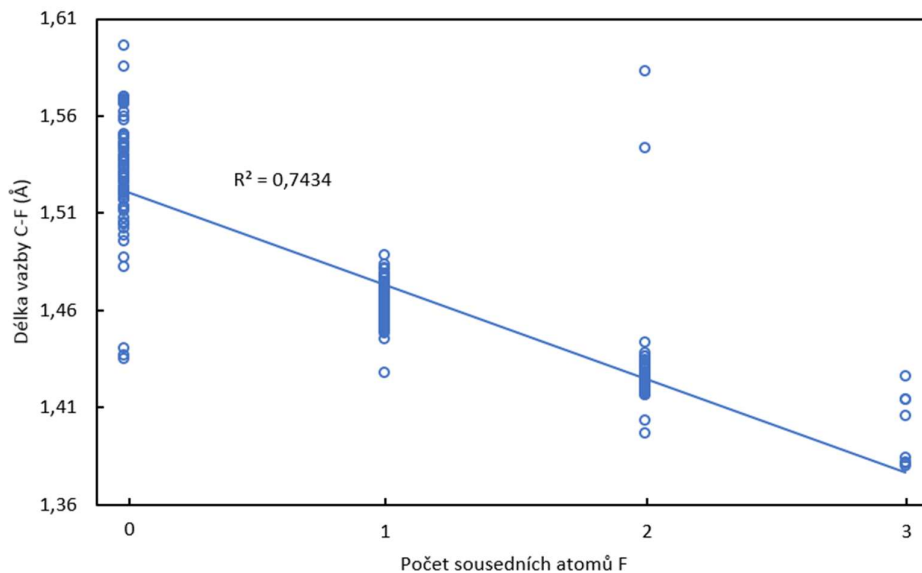
Velká variabilita délek vazeb C-F je také velice zajímavá. Z párových závislostí na obrázku 33 a 34 vyplývá několik proměnných, na kterých je délka C-F vazby závislá. První z nich je již dříve diskutovaná disociační energie vazby ($R^2 = 0,5374$, obrázek 32). Délka vazby C-F také výrazně závisí na počtu atomů fluoru navázaných na sousedních uhlících uvažované vazby C-F. Čím více je sousedících C-F vazeb, tím je vazba kratší. Navíc prakticky nezáleží na tom, zda jsou sousedící C-F vazby v poloze cis nebo trans vzhledem k uvažované C-F vazbě.



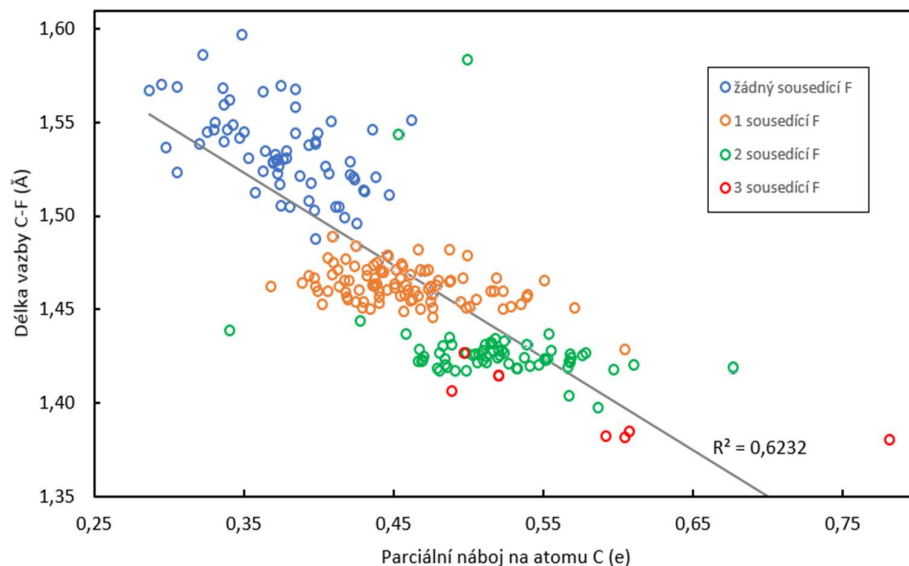
Obrázek 40: Porovnání délek vazeb C-F u konfigurací, kde s uvažovanou vazbou C-F (červeně) nesousedí další vazba C-F a kde sousedí jedna až tři další vazby C-F.

Na obrázku 40 je ukázka čtyř konfigurací s různým počtem sousedících C-F vazeb vzhledem k uvažované C-F vazbě. Z ukázky je patrné, že se zvyšujícím se počtem sousedících C-F vazeb se délka vazby zkracuje. Závislost délky vazby na počtu sousedících C-F vazeb je shrnuta v grafu na obrázku 41. Délka vazby C-F také závisí na počtu vazeb C-C, které se uvolní pro konjugaci po disociaci vazby C-F (obrázek 48 – obrázková příloha). Jedná se ale v podstatě o stejnou závislost, jelikož úzce souvisí se závislostí na počtu sousedících C-F vazeb. Tuto závislost pozoroval ve své práci i Zhou et al. [25], který přisuzoval rozdílnou délku vazby také tomu, zda se jedná o kovalentní či iontovou vazbu. Povahu vazby zkoumal pomocí ionizačních energií F $1s$ orbitalů, ionizační energie C $1s$ orbitalu se v práci ukázala málo senzitivní.

Proto další proměnná, která tu bude blíže diskutována, je polarita vazby. Náboje na atomech byly spočteny pomocí Baderovy analýzy. Ukázalo se, že délka C-F vazby je závislá na parciálním náboji na atomu uhlíku (obrázek 42), náboj na atomu fluoru ale délku vazby výrazně neovlivňuje (obrázek 47 v obrázkové příloze). Překvapivě však závislost na obrázek 42 vykazuje opačný trend, než vyvodil z ionizačních energií F $1s$ orbitalů Zhou et al. Čím větší je parciální náboj na atomu uhlíku, tím je vazba kratší, což se zdá jako předpokládatelný výsledek díky elektrostatické interakci parciálních nábojů uhlíku a fluoru.



Obrázek 41: Závislost délky vazby C-F na počtu navázaných atomů fluoru na atomech uhlíku sousedících s uvažovanou vazbou C-F.



Obrázek 42: Závislost délky vazby C-F na parciálním náboji na atomu C. Skupiny jsou rozděleny podle počtu atomů fluoru navázaných na atomech uhlíku sousedících s uvažovanou vazbou C-F.

Dalo by se také usoudit, že délka C-F vazby závisí na stupni hybridizace, ve kterém je atom uhlíku. Závislost vazby C-F na hodnotách úhlů C-C-F toto bohužel nepotvrdila, spojnice trendu tu nemá příliš velkou hodnotu spolehlivosti ($R^2 = 0,2721$, obrázek 46 v obrázkové příloze).

Shrneme-li, co ze získaných dat vyplývá pro délku C-F vazby, dostaneme tato dvě pravidla:

1. Délka vazby C-F je tím kratší, čím více je navázaných atomů fluoru na sousedních atomech uhlíku.
2. Délka vazby C-F je tím kratší, čím větší je parciální náboj na atomu uhlíku.

4.2 Mechanismy reakcí fluorovaných grafenů

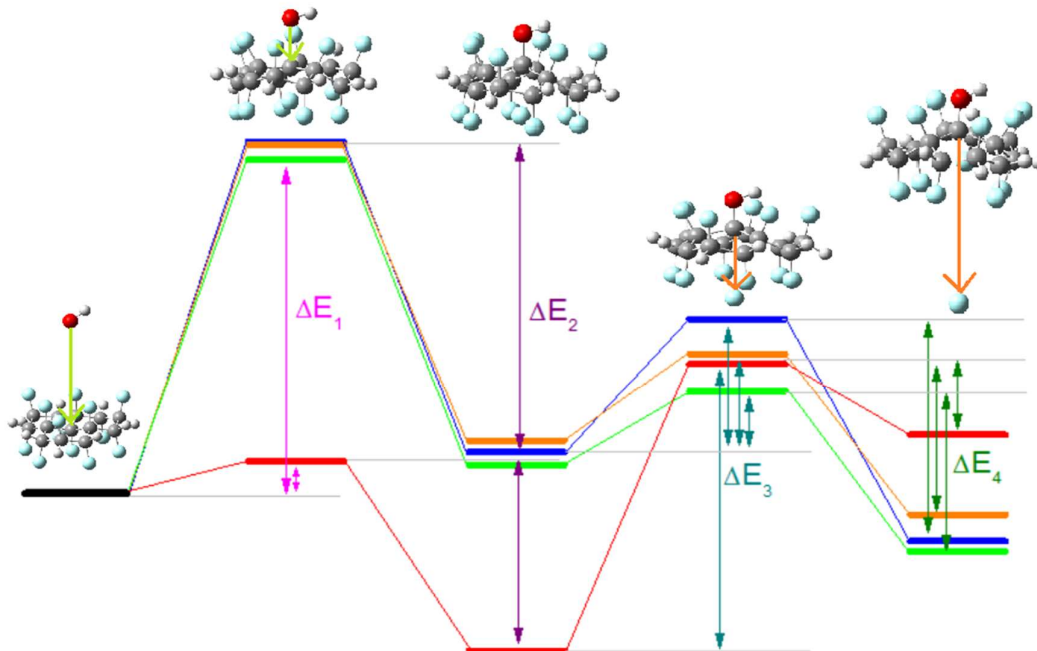
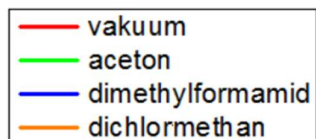
Tato část práce navazuje na práci Dubeckého et al. [19], kde je popsáno pozorování reakce koloidu fluorografenu v acetonu s hydroxidem sodným. Rozhodli jsme se prozkoumat, jakým mechanismem by tato reakce mohla probíhat. Pro všechny výpočty této části byl použit program GAUSSIAN, funkcionál ω B97X-D [69] a báze 6-31++G**. Studovaným modelem fluorografenu byl perfluorofenalen (obrázek 26).

4.2.1 S_N2 reakce fluorografenu s hydroxidovým aniontem

Z práce Dubeckého et al. [19] vyplývá, že by fluorované deriváty grafenu mohly být susceptibilní k S_N2 reakci. V metodologické části se S_N2 reakce s aniontem fluoru ukázala jako nepravděpodobná. Při reakci s hydroxidovým aniontem už však o vazbu s atomem uhlíku soutěží dvě různé funkční skupiny, vazba uhlíku s kyslíkem je navíc velmi silná. Uvažovali jsme dva reakční mechanismy. V prvním dochází k vytlačení aniontu fluoru hydroxidovým aniontem přicházejícím z opačné strany. K témuž dochází i v druhém mechanismu, odchod aniontu fluoru ale usnadňuje sodný kation. Obě možnosti byly spočítány v prostředí vakua, acetonu, dichlormethanu (DCM) a dimethylformamidu (DMF).

Solvent byl v systému simulován implicitně pomocí SMD metody (solvation model based on density), to znamená, že rozpouštědlo není reprezentováno jednotlivými molekulami, ale jako kontinuum s určitými vlastnostmi, což je reprezentováno hodnotou relativní permitivity rozpouštědla. Molekula je umístěna do kavity v rozpouštědle, která je tvořena překrývajícími se sférami, jejichž poloměry jsou specificky parametrizované. Řešení je pak získáno pomocí Poisson-Boltzmannovy rovnice.

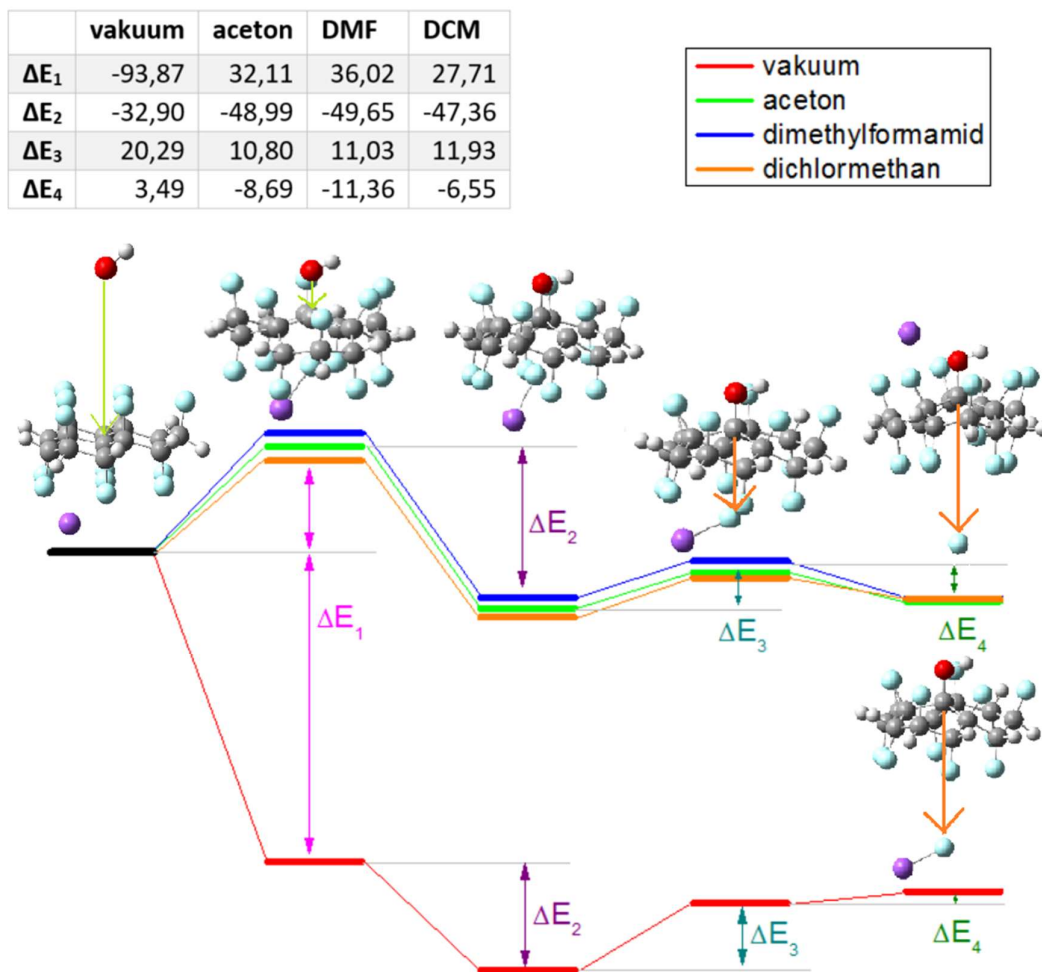
	vakuum	aceton	DMF	DCM
ΔE_1	4,78	49,16	51,74	51,26
ΔE_2	-27,64	-44,90	-45,62	-43,39
ΔE_3	42,01	10,82	19,62	12,75
ΔE_4	-10,47	-23,41	-32,64	-23,60



Obrázek 43: Energetický profil S_N2 reakce hydroxidového aniontu s modelem fluorografenu (perfluorofenalenem). Reakce byla spočítána v prostředí vakua, acetonu, dimethylformamidu a dichlormethanu. Rozdíly energií uvedné v tabulce jsou v jednotkách $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. Pro výpočet byl použit $\omega B97X-D$ funkcionál a báze 6-31++G**. Ve strukturách je atom kyslíku červený, ostatní atomy mají stejnou barvu jako na obrázku 28.

Získaná data mechanismu bez asistence sodného kationtu shrnuje obrázek 43. I u této reakce jsme museli u produktu reakce fixovat krajní atomy uhlíku. Celá struktura má opět tendenci se sbalit a narušit tak rovinu grafenu podobně jako na obrázku 28. Na první pohled zaujme velmi odlišný energetický profil reakce v prostředí vakua než v ostatních rozpouštědlech. Toto je způsobeno solvatační energií, která stabilizuje reaktanty v polárních rozpouštědlech. V rozpouštědlech je první energetická bariéra (přibližně $45 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) vyšší než ve vakuu (přibližně $5 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) kvůli tomu, že se přiblížením hydroxidového aniontu naruší solvatační slupky obou reagujících částic. Ze stejného důvodu je produkt reakce stabilnější v rozpouštědlech než ve vakuu. Této reakci v rozpouštědlech ale stojí v cestě podobně vysoká energetická bariéra (přibližně $45 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$), jako u reakce s fluoridovým aniontem (přibližně $45 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$). Ve vakuu je první energetická bariéra malá (cca $5 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$), druhá energetická bariéra je však také vysoká (cca $42 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$). I tento reakční mechanismus je proto nepravděpodobný.

Asistencí sodného kationtu se však situace změní. Výsledky pro tento mechanismus reakce jsou na obrázku 44. Krajní atomy produktů jsme museli znovu zafixovat. I tady se dosti liší energetický profil ve vakuu a v rozpouštědlech způsobený solvatací. První reakční bariéra v rozpouštědlech se asistencí sodného kationtu sníží na přibližně 30 kcal·mol⁻¹, druhá reakční bariéra tu je jen přibližně 10 kcal·mol⁻¹. Ve vakuu první bariéra dokonce zmizí úplně a druhá je přibližně 20 kcal·mol⁻¹. Proto je tento mechanismus nejpravděpodobnější ze všech uvažovaných v této práci.



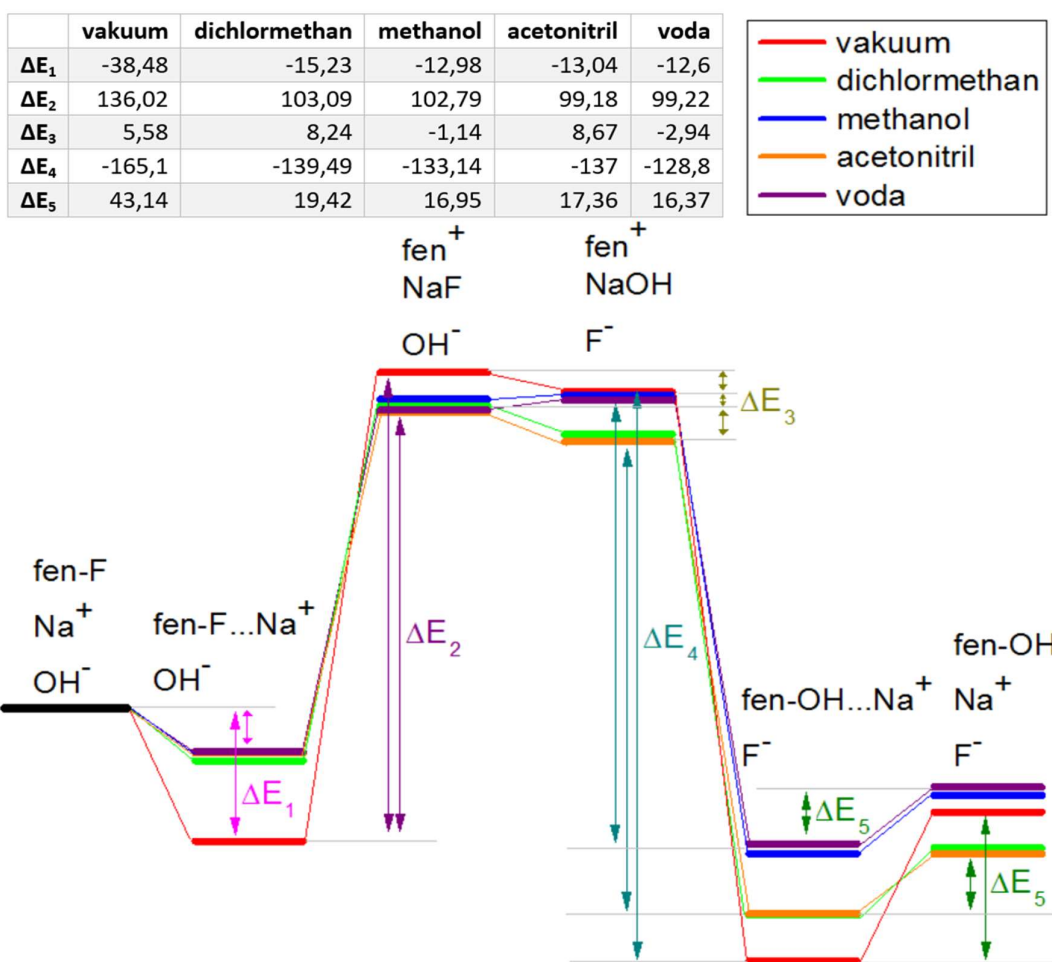
Obrázek 44: Energetický profil S_N2 reakce hydroxidového aniontu s modelem fluorografenu (perfluorofenalenem) s asistencí sodného kationtu. Reakce byla spočítána v prostředí vakua, acetonu, dimethylformamidu a dichlormethanu. Rozdíly energií uvedné v tabulce jsou v jednotkách kcal·mol⁻¹. Pro výpočet byl použit $\omega B97X-D$ funkcionál a báze 6-31++G**. Sodný kation je ve strukturách namalován fialově.

Zajímavé také je, že se liší produkt reakce v rozpouštědlech a ve vakuu. Přítomnost rozpouštědel díky solvataci podporuje disociaci vazby atomů sodíku a fluoru. Naopak ve vakuu je energeticky výhodnější zachovat vazbu Na-F.

V experimentální části práce Dubeckého et al. [19] odhadli energetickou bariéru reakce koloidu fluorografenu s hydroxidem sodným v prostředí acetonu na $14 \pm 5 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, což je v porovnání s našimi výsledky (energetická bariéra $30 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) přibližně poloviční hodnota. Při reálné reakci může být reakční mechanismus mírně odlišný díky přítomnosti více reagujících molekul v systému, či přítomnosti poruch v struktuře fluorografenu.

4.2.2 S_N1 reakce fluorografenu s hydroxidovým aniontem

Dále se nabízí prozkoumat S_N1 mechanismus. Vypočetli jsme proto S_N1 reakci perfluorofenalenů s hydroxidem sodným. Zda reakce S_N1 proběhne nebo ne záleží také na stabilitě karbokationtu perfluorofenalenů, který vzniká během reakce, proto jsme reakci spočetli i v různých rozpouštědlech, která by mohla stabilizovat či destabilizovat karbokationt. Výpočet proběhl pomocí $\omega B97X-D$ funkcionálu za použití $6-31++G^{**}$ báze.



Obrázek 45: Schéma S_N1 reakce perfluorofenalenů (zde jako $fen-F$) s $NaOH$ v různých rozpouštědlech. Vypočteno metodou $\omega B97X-D$ za použití báze $6-31++G^{**}$.

Z výsledků vyplývá (obrázek 45), že S_N1 reakce není pravděpodobným reakčním mechanismem defluorace fluorografenu. Reakční bariéra výše kolem $100 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ brání reakci. Přítomnost solventu má na reakční bariéru sice vliv, ale snižuje ji pouze o přibližně $30 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, takže i za přítomnosti rozpouštědla je bariéra příliš vysoká.

Dubecký et al. [19] také zkoumal S_N1 mechanismus reakce. Uvádí, že S_N1 mechanismu brání v cestě vysoká disociační energie C-F vazby. Při homolytickém rozštěpení vyšla přibližně $105 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, při heterolytickém téměř dvakrát větší. Toto potvrzují i naše výsledky.

5. Závěr

V první části práce byla studována vazba C-F ve fluorovaných derivátech grafenu. Metodou DFT za použití funkcionálu PBE-D2 v periodických okrajových podmínkách byly spočítány disociační energie vazeb a délky vazeb C-F v různých konfiguracích. Disociační energie vazeb C-F vykazovaly neobvyklý rozsah od 20 do 130 kcal·mol⁻¹, přestože průměrná disociační energie vazby C-F v organických molekulách je 105 kcal·mol⁻¹. Délky vazeb měly rozsah od 1,35 do 1,60 Å, což se také vymyká průměrné délce C-F vazeb 1,35 Å.

Obrovský rozsah disociačních energií vazeb je způsoben mnoha aspekty, které vždy působí zároveň. Ze všech aspektů nejvíce ovlivňují disociační energii vazby C-F dva, a to deformace materiálu navázáním atomu fluoru následované změnou hybridizace atomu uhlíku a narušení konjugace C-C vazeb grafenu. Pro materiál je energeticky nevýhodné narušit rovinu grafenu, proto budou silnější ty vazby C-F, u kterých bude deformace menší. Zároveň budou silnější ty vazby C-F, které méně naruší konjugaci C-C vazeb.

Délky vazeb také závisí na mnoha aspektech zároveň. Nejvýrazněji závisí délka C-F vazby na počtu sousedních C-F vazeb (respektive na míře narušení konjugace C-C vazeb). Nezávisí však na stupni hybridizace atomu uhlíku zde reprezentovaném průměrnou velikostí úhlů C-C-F. Délka C-F vazby také výrazně závisí na polaritě C-F vazby, přesněji na parciálním náboji na atomu uhlíku (parciální náboj na atomu fluoru se neukázal jako sensitivní ukazatel).

V druhé části práce jsme se zaměřili na reaktivitu fluorografenu. V metodologické části byly v programu GAUSSIAN otestovány vhodné funkcionály, velikosti báze a modelu fluorografenu. Pro další výpočty byl vybrán ω B97X-D funkcionál, báze 6-31++G** a perfluorofenalen jako pro účely práce dostačující model fluorografenu.

Dále byly zkoumány možné mechanismy reakce fluorografenu s hydroxidem sodným v různých prostředích. S_N1 mechanismus se ukázal nepravděpodobným pro příliš velkou energii (přibližně 100 kcal·mol⁻¹) nutnou pro první krok reakce – heterolytickou disociaci C-F vazby. S_N2 mechanismus je pravděpodobnější. V prvním kroku dochází k navázání hydroxidového aniontu na atom uhlíku, z jehož druhé strany odchází aniont fluoru (energetická bariéra přibližně 30 kcal·mol⁻¹). Odchod aniontu fluoru od fluorografenu usnadňuje sodný kation (energetická bariéra přibližně 10 kcal·mol⁻¹).

Problém rozmanité povahy C-F vazby ve fluorovaných grafenech je velice komplexní. Grafen je sensitivní materiál, v němž změna situace na jednom atomu uhlíku změní vlastnosti celého materiálu. Pochopením všech faktorů ovlivňujících povahu C-F vazby bychom získali cenný nástroj pro posuzování reaktivity fluorovaných grafenů použitelný i v syntéze dalších derivátů.

6. Summary

In the first part, we investigated the nature of C-F bonds in partially fluorinated graphenes. Using the PBE-D2 functional in periodic boundary conditions we calculated dissociation energies and lengths of C-F bonds in various configurations. Our results show a huge span of dissociation energies from 20 to 130 kcal·mol⁻¹ even though the average dissociation energy of C-F bonds in common organic molecules is 105 kcal·mol⁻¹. There is also a big range of C-F bond lengths from 1,35 to 1,60 Å although the average length of C-F bond is 1,35 Å.

The span of dissociation energies depends on many factors. Two factors mostly influence dissociation energy. Firstly, the dissociation energy depends on the deformation of the graphene plane. Configurations are more stable when the graphene plane is less distorted. Secondly, dissociation energy depends on the degree how much the conjugation of C-C bonds is distorted. Configurations are more stable when more C-C bonds are conjugated.

Several factors influence the C-F bond length, too. Firstly, C-F bond length depends on the number of neighboring C-F bonds. However, the bond length does not depend on the hybridization of carbon atom represented by the average value of C-C-F angles. Secondly, it depends on the polarity of C-F bond. More specifically, it depends on the partial charge of the corresponding carbon atom (it is not sensitive to the partial charge of fluorine atom).

In the second part, we investigated the reactivity of fluorographene. In the methodologic section, we tested several exchange-correlation functionals, the size of basis set as well as the size of a model molecule that represents fluorographene. We choose ω B97X-D, 6-31++G** basis set and perfluorophenylene as a model of fluorographene for further analysis.

In addition, we studied the reaction of fluorographene with sodium hydroxide in various solvents. We studied two possible mechanisms of this reaction. Our results show that the S_N1 mechanism is improbable due to the first reaction step – a heterolytic dissociation of C-F bond (cca 100 kcal·mol⁻¹). The S_N2 mechanism is more plausible. In the first step, the hydroxide anion gets closer to the carbon atom that causes dissociation of C-F bond (cca 30 kcal·mol⁻¹). The second step – the release of the fluorine anion - is easier thanks to the presence of sodium cation (cca 10 kcal·mol⁻¹).

The variability of the nature of C-F bonds is a very complex problem. Graphene is highly sensitive material in which a change on one carbon atom causes the change in whole material. Understanding all factors that influence the nature of C-F bonds could be a valuable tool to determinate the reactivity of fluorinated graphenes which could be also used in synthesis of other derivatives.

7. Reference

1. Novoselov, K.S., et al., *Electric field effect in atomically thin carbon films*. Science, 2004. **306**(5696): p. 666-669.
2. Karlicky, F., et al., *Halogenated Graphenes: Rapidly Growing Family of Graphene Derivatives*. ACS Nano, 2013. **7**(8): p. 6434-6464.
3. Novoselov, K.S., et al., *A roadmap for graphene*. Nature, 2012. **490**(7419): p. 192-200.
4. Geim, A.K. and K.S. Novoselov, *The rise of graphene*. Nature Materials, 2007. **6**(3): p. 183-191.
5. Sofo, J.O., A.S. Chaudhari, and G.D. Barber, *Graphane: A two-dimensional hydrocarbon*. Physical Review B, 2007. **75**(15): p. 153401-5.
6. Nair, R.R., et al., *Fluorographene: A Two-Dimensional Counterpart of Teflon*. Small, 2010. **6**(24): p. 2877-2884.
7. Robinson, J.T., et al., *Properties of Fluorinated Graphene Films*. Nano Letters, 2010. **10**(8): p. 3001-3005.
8. Zboril, R., et al., *Graphene Fluoride: A Stable Stoichiometric Graphene Derivative and its Chemical Conversion to Graphene*. Small, 2010. **6**(24): p. 2885-2891.
9. Leenaerts, O., et al., *First-principles investigation of graphene fluoride and graphane*. Physical Review B, 2010. **82**(19): p. 195436.
10. Jeon, K.J., et al., *Fluorographene: A Wide Bandgap Semiconductor with Ultraviolet Luminescence*. ACS Nano, 2011. **5**(2): p. 1042-1046.
11. Karlicky, F. and M. Otyepka, *Band Gaps and Optical Spectra of Chlorographene, Fluorographene and Graphane from G_0W_0 , GW_0 and GW Calculations on Top of PBE and HSE06 Orbitals*. Journal of Chemical Theory and Computation, 2013. **9**(9): p. 4155-4164.
12. Ribas, M.A., et al., *Patterning Nanoroads and Quantum Dots on Fluorinated Graphene*. Nano Research, 2011. **4**(1): p. 143-152.
13. Yaya, A., et al., *Bromination of graphene and graphite*. Physical Review B, 2011. **83**(4): p. 45411-6.
14. Jung, N., et al., *Charge Transfer Chemical Doping of Few Layer Graphenes: Charge Distribution and Band Gap Formation*. Nano Letters, 2009. **9**(12): p. 4133-4137.
15. Han, S.S., et al., *Unraveling Structural Models of Graphite Fluorides by Density Functional Theory Calculations*. Chemistry of Materials, 2010. **22**(6): p. 2142-2154.
16. Charlier, J.C., X. Gonze, and J.P. Michenaud, *1st-Principles Study of Graphite Monofluoride CF_N* . Physical Review B, 1993. **47**(24): p. 16162-16168.
17. Sato, Y., et al., *On the so-called "semi-ionic" C-F bond character in fluorine-GIC*. Carbon, 2004. **42**(15): p. 3243-3249.
18. Medeiros, P.V.C., et al., *A DFT study of halogen atoms adsorbed on graphene layers*. Nanotechnology, 2010. **21**(48): p. 485701.
19. Dubecky, M., et al., *Reactivity of Fluorographene: A Facile Way toward Graphene Derivatives*. Journal of Physical Chemistry Letters, 2015. **6**(8): p. 1430-1434.
20. Bourlinos, A.B., et al., *The production of chemically converted graphenes from graphite fluoride*. Carbon, 2012. **50**(3): p. 1425-1428.
21. Struzzi, C., et al., *Plasma fluorination of vertically aligned carbon nanotubes: functionalization and thermal stability*. Beilstein Journal of Nanotechnology, 2015. **6**: p. 2263-2271.
22. Kumar, N., J.D. Sharma, and P.K. Ahluwalia, *First-principle study of nanostructures of functionalized graphene*. Pramana-Journal of Physics, 2014. **82**(6): p. 1103-1117.
23. Lvova, N.A. and O.Y. Ananina, *Theoretical study of graphene functionalization by F^- and FHF^- ions from associates with water molecules*. Computational Materials Science, 2015. **101**: p. 287-292.

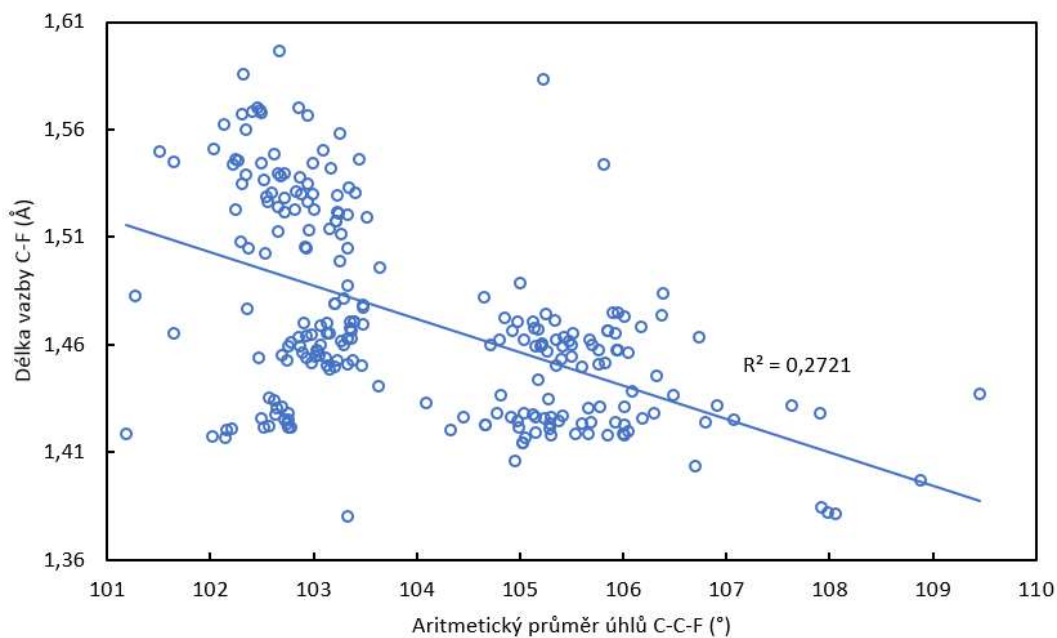
24. Feng, W., et al., *Two-Dimensional Fluorinated Graphene: Synthesis, Structures, Properties and Applications*. *Advanced Science*, 2016. **3**(7): p. 1500413.
25. Zhou, S., et al., *Chemical Bonding of Partially Fluorinated Graphene*. *Journal of Physical Chemistry C*, 2014. **118**(45): p. 26402-26408.
26. Claves, D., *Spectroscopic study of fluorinated carbon nanostructures*. *New Journal of Chemistry*, 2011. **35**(11): p. 2477-2482.
27. Boukhvalov, D.W., *Absence of a stable atomic structure in fluorinated graphene*. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2016. **18**(19): p. 13287-13293.
28. Parmentier, J., et al., *Structural/textural properties and water reactivity of fluorinated activated carbons*. *Carbon*, 2012. **50**(14): p. 5135-5147.
29. Lee, S.S., et al., *A Mechanistic Study of Graphene Fluorination*. *Journal of Physical Chemistry C*, 2013. **117**(10): p. 5407-5415.
30. Susi, T., et al., *Calculation of the graphene C 1s core level binding energy*. *Physical Review B*, 2015. **91**(8): p. 081401.
31. Wang, Y., et al., *Fluorinated Graphene for Promoting Neuro-Induction of Stem Cells*. *Advanced Materials*, 2012. **24**(31): p. 4285.
32. Sun, C.B., et al., *Solvothermally exfoliated fluorographene for high-performance lithium primary batteries*. *Nanoscale*, 2014. **6**(5): p. 2634-2641.
33. Bon, S.B., et al., *Plasma Fluorination of Chemically Derived Graphene Sheets and Subsequent Modification With Butylamine*. *Chemistry of Materials*, 2009. **21**(14): p. 3433-3438.
34. Gong, P.W., et al., *One-pot sonochemical preparation of fluorographene and selective tuning of its fluorine coverage*. *Journal of Materials Chemistry*, 2012. **22**(33): p. 16950-16956.
35. Ueta, A., Y. Tanimura, and O.V. Prezhdo, *Infrared Spectral Signatures of Surface-Fluorinated Graphene: A Molecular Dynamics Study*. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2012. **3**(2): p. 246-250.
36. Ferrari, A.C., *Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects*. *Solid State Communications*, 2007. **143**(1-2): p. 47-57.
37. Yang, H.C., et al., *Preferential and Reversible Fluorination of Monolayer Graphene*. *Journal of Physical Chemistry C*, 2011. **115**(34): p. 16844-16848.
38. Sato, Y., et al., *Short-range structures of poly(dicarbon monofluoride) (C₂F)_N and poly(carbon monofluoride) (CF)_N*. *Carbon*, 2004. **42**(14): p. 2897-2903.
39. Kita, Y., N. Watanabe, and Y. Fujii, *Chemical Composition and Crystal-Structure of Graphite Fluoride*. *Journal of the American Chemical Society*, 1979. **101**(14): p. 3832-3841.
40. Costa, S.D., et al., *Thermal treatment of fluorinated graphene: An in situ Raman spectroscopy study*. *Carbon*, 2015. **84**: p. 347-354.
41. Plšek, J., et al., *Decomposition of Fluorinated Graphene under Heat Treatment*. *Chemistry-a European Journal*, 2016. **22**(26): p. 8990-8997.
42. Červinka, O., V. Dědek, and M. Ferles, *Organická chemie*. 4. ed. 1991, Praha: SNTL. 791 p.
43. McMurry, J., *Organická chemie*. 6. ed. 2007, VUT Brno: VUTIUM. 1291 p.
44. Lemal, D.M., *Perspective on fluorocarbon chemistry*. *Journal of Organic Chemistry*, 2004. **69**(1): p. 1-11.
45. Sandford, G., *Perfluoroalkanes*. *Tetrahedron*, 2003. **59**(4): p. 437-454.
46. O'Hagan, D., *Understanding organofluorine chemistry. An introduction to the C-F bond*. *Chemical Society Reviews*, 2008. **37**(2): p. 308-319.
47. Diao, K.S., F. Wang, and H.J. Wang, *Ab initio theoretical study of the interactions between CFCs and CO₂*. *Journal of Molecular Structure-Theochem*, 2009. **913**(1-3): p. 195-199.

48. Borden, W.T., *Effects of electron donation into C-F sigma* orbitals: explanations, predictions and experimental tests*. Chemical Communications, 1998. **3**(18): p. 1919-1925.
49. Stine, R., et al., *Chemical Stability of Graphene Fluoride Produced by Exposure to XeF₂*. Nano Letters, 2013. **13**(9): p. 4311-4316.
50. Wang, X., et al., *Controllable defluorination of fluorinated graphene and weakening of C-F bonding under the action of nucleophilic dipolar solvent*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2016. **18**(4): p. 3285-3293.
51. Li, B.Y., et al., *Chemical reactivity of C-F bonds attached to graphene with diamines depending on their nature and location*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2016. **18**(26): p. 17495-17505.
52. Urbanova, V., et al., *Thiofluorographene-Hydrophilic Graphene Derivative with Semiconducting and Genosensing Properties*. Advanced Materials, 2015. **27**(14): p. 2305-2310.
53. Koch, W. and M.C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*. 2 ed. 2001, Weinheim ; New York: Wiley-VCH. 300 p.
54. Møller, C. and M.S. Plesset, *Note on an Approximation Treatment for Many-Electron Systems*. Physical Review, 1934. **46**(7): p. 618-622.
55. Hollas, D., et al., *Kvantová chemie: První čtení*. 1 ed. 2014, Praha: VŠCHT Praha. 156 p.
56. Hohenberg, P. and W. Kohn, *Inhomogeneous Electron Gas*. Physical Review B, 1964. **136**(3b): p. B864.
57. Vosko, S.H., L. Wilk, and M. Nusair, *Accurate Spin-Dependent Electron Liquid Correlation Energies for Local Spin-Density Calculations - a Critical Analysis*. Canadian Journal of Physics, 1980. **58**(8): p. 1200-1211.
58. Becke, A.D., *Density-Functional Exchange-Energy Approximation with Correct Asymptotic-Behavior*. Physical Review A, 1988. **38**(6): p. 3098-3100.
59. Perdew, J.P., *Density-Functional Approximation for the Correlation-Energy of the Inhomogeneous Electron-Gas*. Physical Review B, 1986. **33**(12): p. 8822-8824.
60. Perdew, J.P. and Y. Wang, *Accurate and Simple Analytic Representation of the Electron-Gas Correlation-Energy*. Physical Review B, 1992. **45**(23): p. 13244-13249.
61. Lee, C.T., W.T. Yang, and R.G. Parr, *Development of the Colle-Salvetti Correlation-Energy Formula into a Functional of the Electron-Density*. Physical Review B, 1988. **37**(2): p. 785-789.
62. Pielak, L., *Ideas of quantum chemistry*. 1st ed. 2007, Amsterdam; Boston: Elsevier. 1086 p.
63. Soubusta, J., *Fyzika pevných látek*. Vol. 1. 2012, Olomouc: Univerzita Palackého v Olomouci. 172 p.
64. Blochl, P.E., *Projector Augmented-Wave Method*. Physical Review B, 1994. **50**(24): p. 17953-17979.
65. Kresse, G. and D. Joubert, *From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented wave method*. Physical Review B, 1999. **59**(3): p. 1758-1775.
66. Frisch, M.J., et al., *Gaussian 09*. 2009, Gaussian, Inc.: Wallingford CT.
67. Grimme, S., *Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction*. Journal of Computational Chemistry, 2006. **27**(15): p. 1787-1799.
68. Becke, A.D., *Density-functional thermochemistry .5. Systematic optimization of exchange-correlation functionals*. Journal of Chemical Physics, 1997. **107**(20): p. 8554-8560.
69. Chai, J.D. and M. Head-Gordon, *Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom-atom dispersion corrections*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2008. **10**(44): p. 6615-6620.
70. Chai, J.D. and M. Head-Gordon, *Systematic optimization of long-range corrected hybrid density functionals*. Journal of Chemical Physics, 2008. **128**(8): p. 084106.

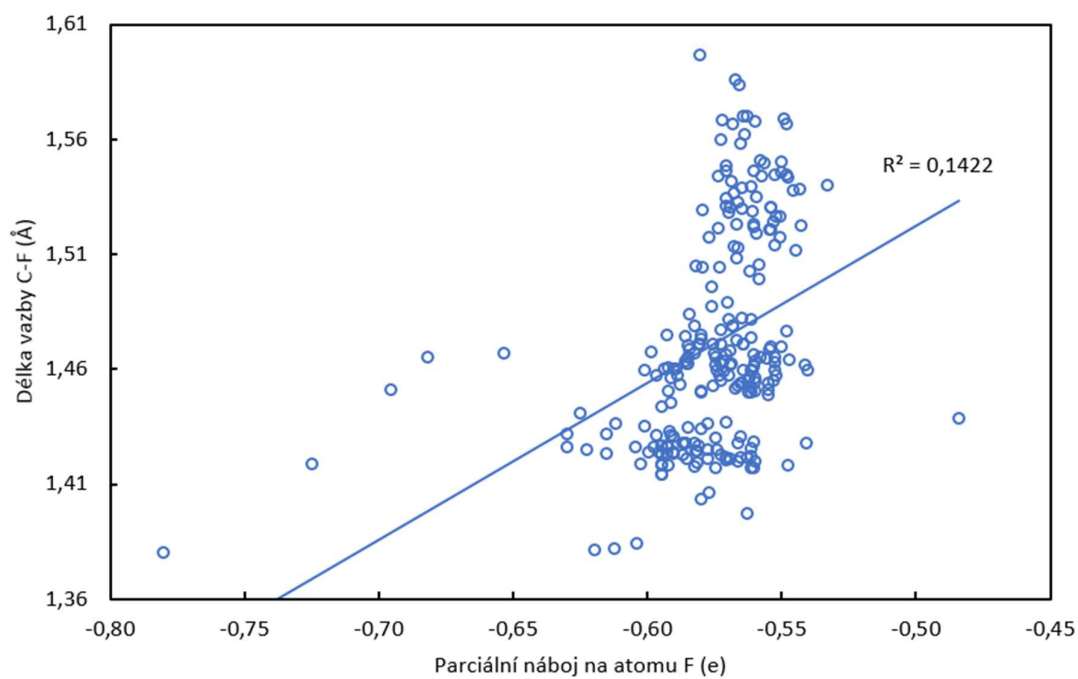
71. Lynch, B.J., et al., *Adiabatic connection for kinetics*. Journal of Physical Chemistry A, 2000. **104**(21): p. 4811-4815.
72. Čížek, J., *On Correlation Problem in Atomic and Molecular Systems . Calculation of Wavefunction Components in Ursell-Type Expansion Using Quantum-Field Theoretical Methods*. Journal of Chemical Physics, 1966. **45**(11): p. 4256.
73. Parthiban, S., G. de Oliveira, and J.M.L. Martin, *Benchmark ab initio energy profiles for the gas-phase S_N2 reactions $Y+CH_3X \rightarrow CH_3Y+X$ ($X,Y = F,Cl,Br$). Validation of hybrid DFT methods*. Journal of Physical Chemistry A, 2001. **105**(5): p. 895-904.
74. IBM, C., *IBM SPSS Statistics for Windows*. 2013: NY: IBM Corp.

8. Dodatky

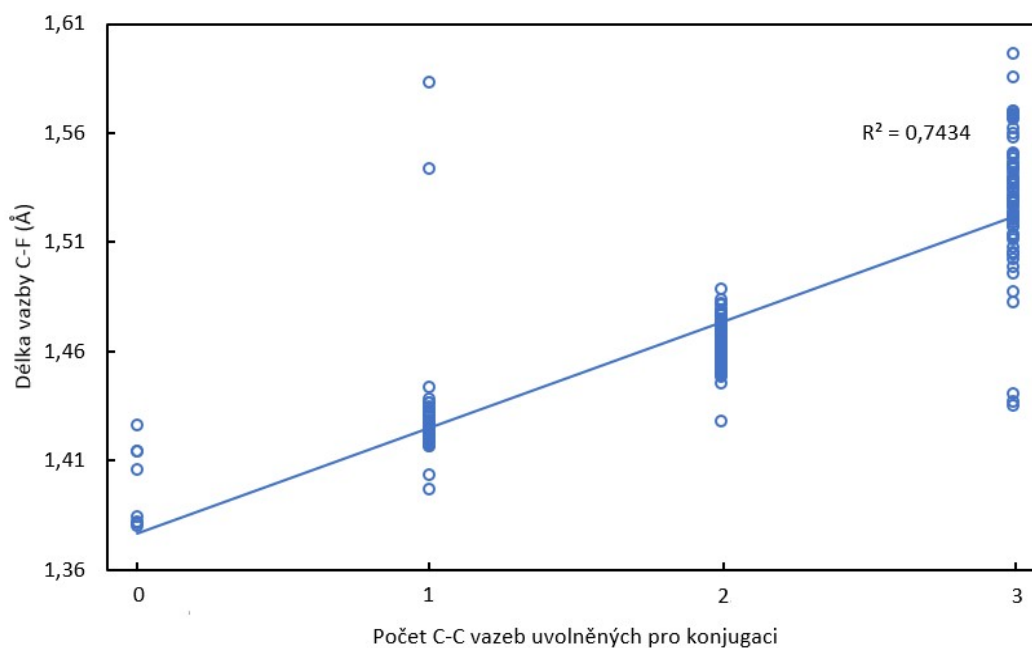
8.1 Obrázková příloha



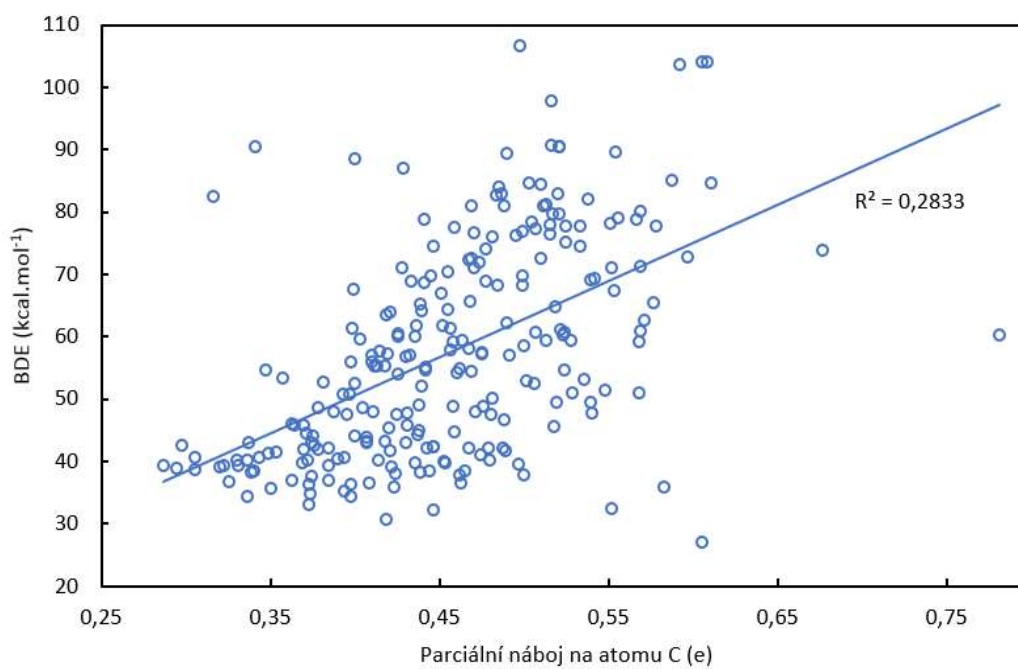
Obrázek 46: Graf závislosti délky vazby C-F a aritmetického průměru velikostí C-C-F úhlů.



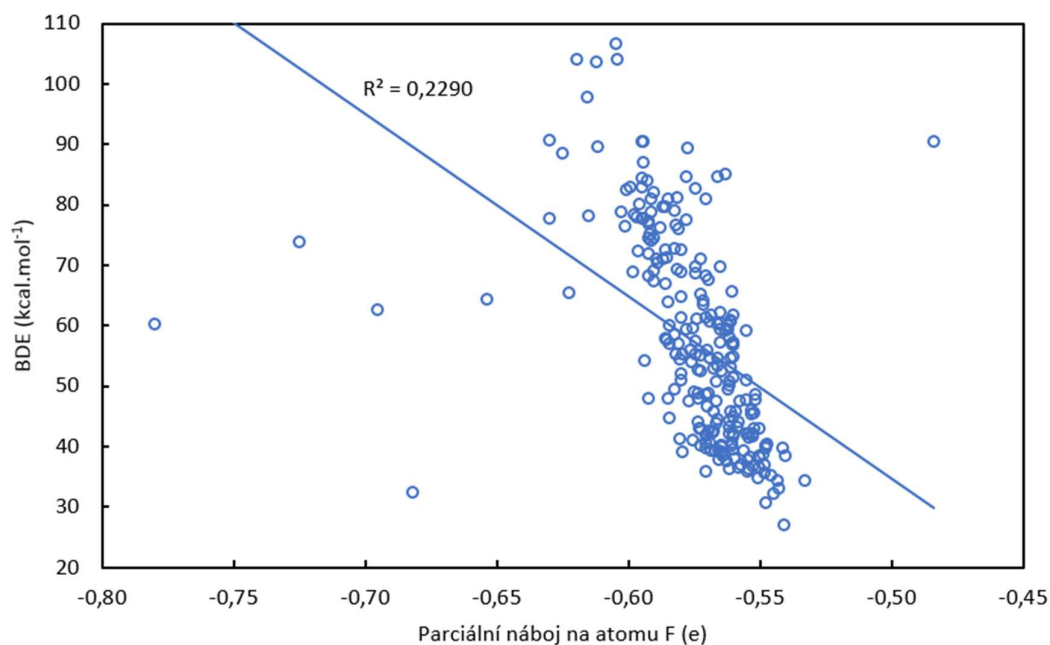
Obrázek 47: Závislost délky vazby C-F a parciálního náboje na atomu fluoru uvažované vazby.



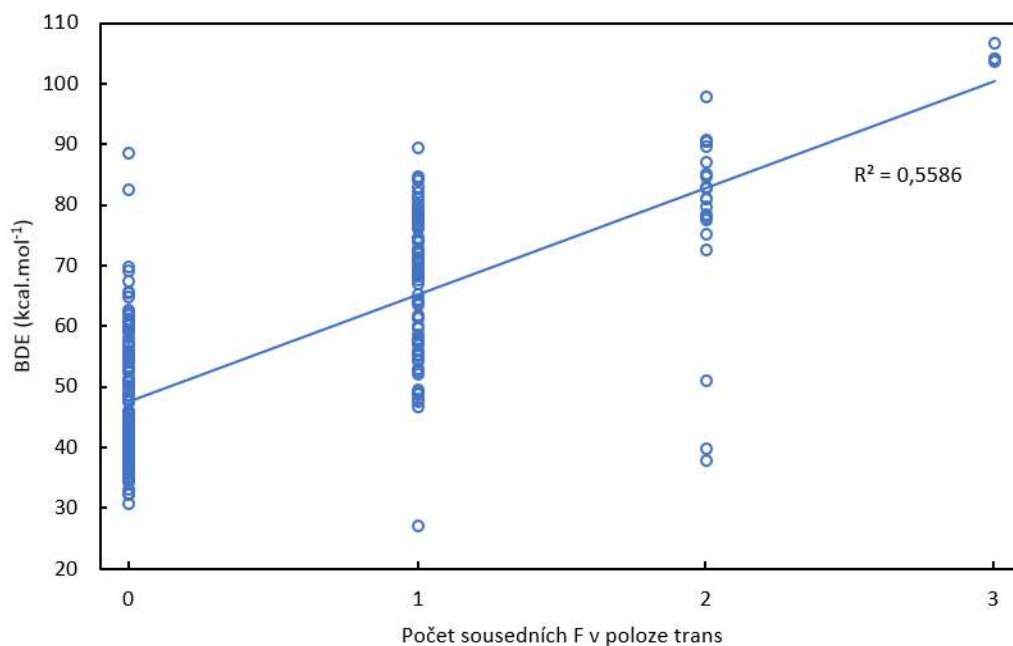
Obrázek 48: Graf závislosti délky vazby C-F a počtu vazeb C-C, které se po disociaci C-F vazby uvolní pro konjugaci.



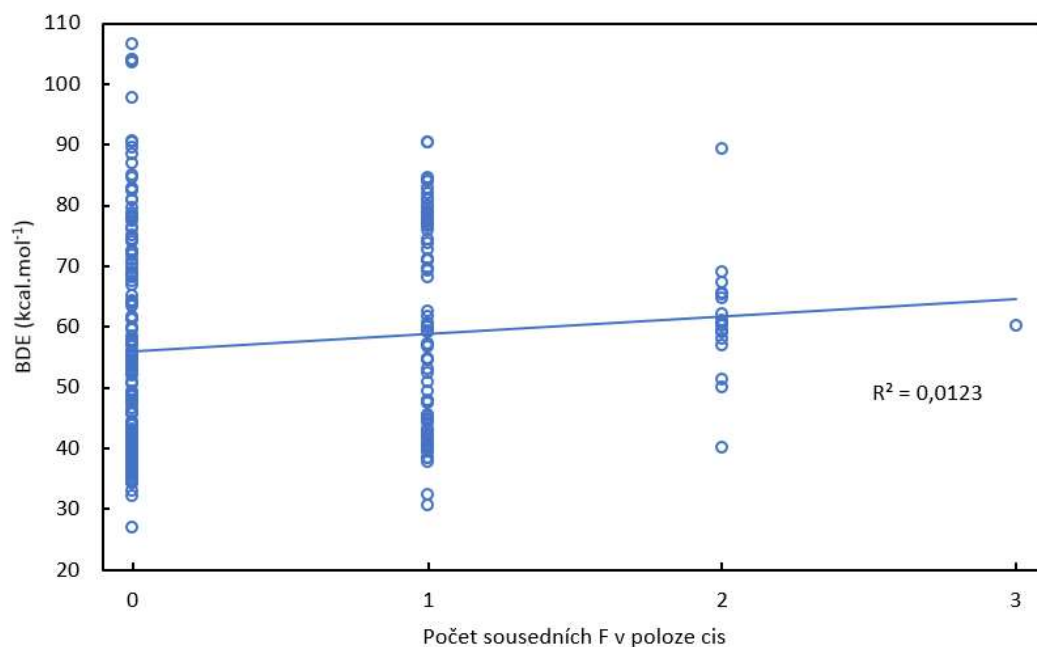
Obrázek 49: Závislost disociační energie C-F vazby a parciálního náboje na atomu C uvažované vazby.



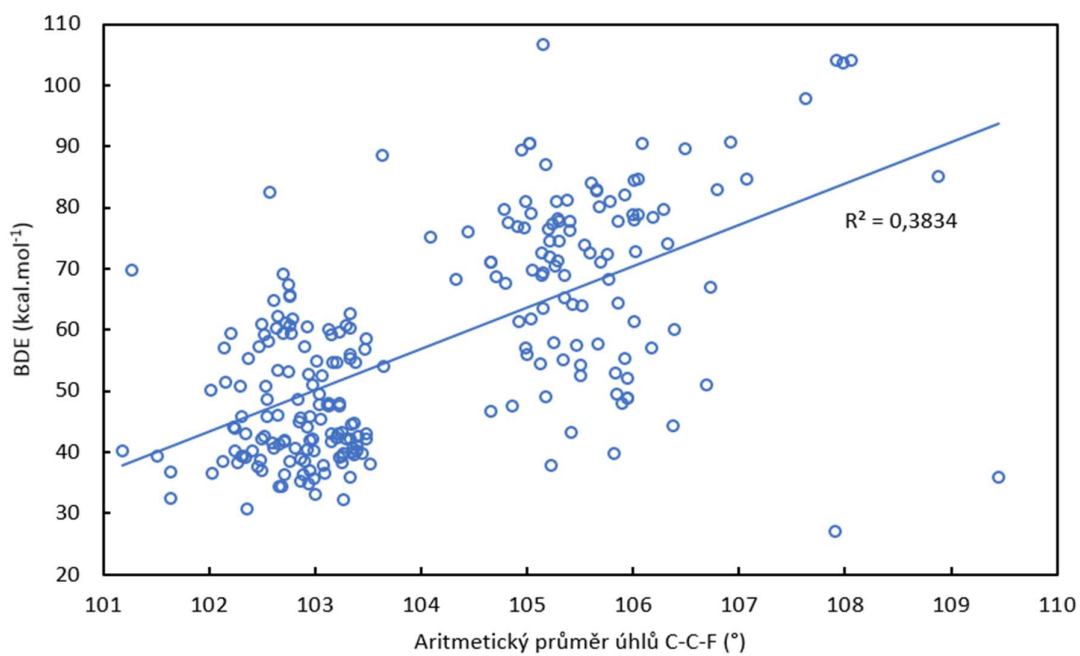
Obrázek 50: Závislost disociační energie C-F vazby a parciálního náboje na atomu F uvažované vazby.



Obrázek 51: Závislost disociační energie C-F vazby na počtu atomů fluoru chemisorbovaných na uhlíky sousedící s uvažovanou vazbou z opačné strany grafenu (v poloze trans).



Obrázek 52: Závislost disociační energie C-F vazby a počtu atomů fluoru chemisorbovaných na uhlíky sousedící s uvažovanou vazbou ze stejné strany grafenu (v poloze cis).



Obrázek 53: Závislost disociační energie vazby C-F a aritmetického průměru velikostí úhlů C-C-F.

8.2 Statistické zpracování dat získaných z výpočtů povahy C-F vazby programem

SPSS

Tabulka X.1: Statistické parametry čtyřparametrové regrese pro závislost disociační energie vazby C-F na délce vazby, polaritě vazby, počtu uvolněných C-C vazeb pro konjugaci a počtu sousedících atomů fluoru navázaných v poloze trans.

Descriptive Statistics

	Mean	Std. Deviation	N
C-F bond dissociation energy in kcal/mol	57,3551813	17,19667194	240
C-F bond length in Angstroms	1,4711	,04694	240
Polarity of the CF bond	1,0279	,09121	240
Conjugation - No. of formed C-C bonds	1,95	,840	240
No. of F neighboring atoms in trans position	,55	,730	240

Correlations

		C-F bond dissociation energy in kcal/mol	C-F bond length in Angstroms	Polarity of the CF bond
Pearson Correlation	C-F bond dissociation energy in kcal/mol	1,000	-,728	,566
	C-F bond length in Angstroms	-,728	1,000	-,754
	Polarity of the CF bond	,566	-,754	1,000
	Conjugation - No. of formed C-C bonds	-,737	,862	-,738
	No. of F neighboring atoms in trans position	,747	-,505	,447
Sig. (1-tailed)	C-F bond dissociation energy in kcal/mol	.	,000	,000
	C-F bond length in Angstroms	,000	.	,000
	Polarity of the CF bond	,000	,000	.
	Conjugation - No. of formed C-C bonds	,000	,000	,000

Correlations

		Conjugation - No. of formed C-C bonds	No. of F neighboring atoms in trans position
Pearson Correlation	C-F bond dissociation energy in kcal/mol	-,737	,747
	C-F bond length in Angstroms	,862	-,505
	Polarity of the CF bond	-,738	,447
	Conjugation - No. of formed C-C bonds	1,000	-,655
	No. of F neighboring atoms in trans position	-,655	1,000
Sig. (1-tailed)	C-F bond dissociation energy in kcal/mol	,000	,000
	C-F bond length in Angstroms	,000	,000
	Polarity of the CF bond	,000	,000
	Conjugation - No. of formed C-C bonds	.	,000

Model Summary^e

Model	R	R Square	Adjusted R Square	Std. Error of the Estimate
1	,728 ^a	,530	,528	11,80924032
2	,729 ^b	,531	,527	11,82585129
3	,760 ^c	,578	,572	11,24606214
4	,851 ^d	,724	,720	9,10574579

a. Predictors: (Constant), C-F bond length in Angstroms

b. Predictors: (Constant), C-F bond length in Angstroms, Polarity of the CF bond

c. Predictors: (Constant), C-F bond length in Angstroms, Polarity of the CF bond, Conjugation - No. of formed C-C bonds

d. Predictors: (Constant), C-F bond length in Angstroms, Polarity of the CF bond, Conjugation - No. of formed C-C bonds, No. of F neighboring atoms in trans position

e. Dependent Variable: C-F bond dissociation energy in kcal/mol

Model Summary^e

Model	Change Statistics					Durbin- Watson
	R Square Change	F Change	df1	df2	Sig. F Change	
1	,530	268,807	1	238	,000	
2	,001	,332	1	237	,565	
3	,047	26,067	1	236	,000	
4	,147	124,983	1	235	,000	1,453

e. Dependent Variable: C-F bond dissociation energy in kcal/mol

Coefficients ^a

Model		Unstandardized Coefficients		Standardized Coefficients
		B	Std. Error	Beta
1	(Constant)	449,875	23,953	
	C-F bond length in Angstroms	-266,823	16,274	-,728
2	(Constant)	426,444	47,220	
	C-F bond length in Angstroms	-256,037	24,823	-,699
	Polarity of the CF bond	7,359	12,774	,039
3	(Constant)	292,848	51,973	
	C-F bond length in Angstroms	-141,314	32,590	-,386
	Polarity of the CF bond	-9,645	12,596	-,051
	Conjugation - No. of formed C-C bonds	-9,054	1,773	-,442
4	(Constant)	326,936	42,192	
	C-F bond length in Angstroms	-182,696	26,646	-,499
	Polarity of the CF bond	-7,324	10,201	-,039
	Conjugation - No. of formed C-C bonds	,006	1,649	,000
	No. of F neighboring atoms in trans position	12,087	1,081	,513

a. Dependent Variable: C-F bond dissociation energy in kcal/mol

Coefficients ^a

Model	t	Sig.	95,0% Confidence Interval for B		
			Lower Bound	Upper Bound	
1 (Constant)	18,782	,000	402,688	497,062	
	C-F bond length in Angstroms	-16,395	,000	-298,883	-234,763
2 (Constant)	9,031	,000	333,418	519,469	
	C-F bond length in Angstroms	-10,315	,000	-304,938	-207,135
	Polarity of the CF bond	,576	,565	-17,807	32,524
3 (Constant)	5,635	,000	190,458	395,238	
	C-F bond length in Angstroms	-4,336	,000	-205,520	-77,109
	Polarity of the CF bond	-,766	,445	-34,460	15,171
	Conjugation - No. of formed C-C bonds	-5,106	,000	-12,548	-5,560
4 (Constant)	7,749	,000	243,814	410,059	
	C-F bond length in Angstroms	-6,856	,000	-235,192	-130,200
	Polarity of the CF bond	-,718	,473	-27,422	12,773
	Conjugation - No. of formed C-C bonds	,004	,997	-3,242	3,254
	No. of F neighboring atoms in trans position	11,180	,000	9,957	14,217

a. Dependent Variable: C-F bond dissociation energy in kcal/mol

Coefficients ^a

Model	Correlations			Collinearity Statistics	
	Zero-order	Partial	Part	Tolerance	VIF
1 (Constant)					
C-F bond length in Angstroms	-,728	-,728	-,728	1,000	1,000
2 (Constant)					
C-F bond length in Angstroms	-,728	-,557	-,459	,431	2,320
Polarity of the CF bond	,566	,037	,026	,431	2,320
3 (Constant)					
C-F bond length in Angstroms	-,728	-,272	-,183	,226	4,422
Polarity of the CF bond	,566	-,050	-,032	,401	2,494
Conjugation - No. of formed C-C bonds	-,737	-,315	-,216	,239	4,190
4 (Constant)					
C-F bond length in Angstroms	-,728	-,408	-,235	,222	4,509
Polarity of the CF bond	,566	-,047	-,025	,401	2,495
Conjugation - No. of formed C-C bonds	-,737	,000	,000	,181	5,524
No. of F neighboring atoms in trans position	,747	,589	,383	,557	1,795

a. Dependent Variable: C-F bond dissociation energy in kcal/mol

Excluded Variables ^d

Model	Beta In	t	Sig.	Partial Correlation
1 Polarity of the CF bond	,039 ^a	,576	,565	,037
Conjugation - No. of formed C-C bonds	-,425 ^a	-5,088	,000	-,314
No. of F neighboring atoms in trans position	,509 ^a	12,875	,000	,642
2 Conjugation - No. of formed C-C bonds	-,442 ^b	-5,106	,000	-,315
No. of F neighboring atoms in trans position	,513 ^b	12,863	,000	,642
3 No. of F neighboring atoms in trans position	,513 ^c	11,180	,000	,589

a. Predictors in the Model: (Constant), C-F bond length in Angstroms

b. Predictors in the Model: (Constant), C-F bond length in Angstroms, Polarity of the CF bond

c. Predictors in the Model: (Constant), C-F bond length in Angstroms, Polarity of the CF bond, Conjugation - No. of formed C-C bonds

d. Dependent Variable: C-F bond dissociation energy in kcal/mol

Excluded Variables ^d

Model		Collinearity Statistics		
		Tolerance	VIF	Minimum Tolerance
1	Polarity of the CF bond	,431	2,320	,431
	Conjugation - No. of formed C-C bonds	,257	3,897	,257
	No. of F neighboring atoms in trans position	,745	1,343	,745
2	Conjugation - No. of formed C-C bonds	,239	4,190	,226
	No. of F neighboring atoms in trans position	,735	1,361	,396
3	No. of F neighboring atoms in trans position	,557	1,795	,181

d. Dependent Variable: C-F bond dissociation energy in kcal/mol

Collinearity Diagnostics ^a

Model	Dimension	Eigenvalue	Condition Index	Variance Proportions		
				(Constant)	C-F bond length in Angstroms	Polarity of the CF bond
1	1	1,999	1,000	,00	,00	
	2	,001	62,830	1,00	1,00	
2	1	2,993	1,000	,00	,00	,00
	2	,007	20,501	,00	,02	,30
	3	,000	137,034	1,00	,98	,70
3	1	3,865	1,000	,00	,00	,00
	2	,132	5,403	,00	,00	,00
	3	,002	40,887	,01	,03	,75
	4	,000	190,604	,99	,97	,24
4	1	4,237	1,000	,00	,00	,00
	2	,697	2,466	,00	,00	,00
	3	,064	8,160	,00	,00	,01
	4	,002	43,428	,01	,03	,75
	5	,000	200,652	,99	,97	,24

a. Dependent Variable: C-F bond dissociation energy in kcal/mol

Tabulka X.2: Statistické parametry dvouparametrové regrese pro závislost disociační energie vazby C-F na délce vazby a na počtu sousedících atomů fluoru navázaných v poloze trans.

Coefficients^a

Model		Unstandardized Coefficients		Standardized Coefficients
		B	Std. Error	Beta
1	(Constant)	449,875	23,953	
	C-F bond length in Angstroms	-266,823	16,274	-,728
2	(Constant)	304,488	21,600	
	C-F bond length in Angstroms	-172,515	14,497	-,471
	No. of F neighboring atoms in trans position	12,004	,932	,509

a. Dependent Variable: C-F bond dissociation energy in kcal/mol

Coefficients^a

Model		t	Sig.	95,0% Confidence Interval for B	
				Lower Bound	Upper Bound
1	(Constant)	18,782	,000	402,688	497,062
	C-F bond length in Angstroms	-16,395	,000	-298,883	-234,763
2	(Constant)	14,097	,000	261,936	347,039
	C-F bond length in Angstroms	-11,900	,000	-201,074	-143,956
	No. of F neighboring atoms in trans position	12,875	,000	10,168	13,841

a. Dependent Variable: C-F bond dissociation energy in kcal/mol

Coefficients^a

Model		Correlations			Collinearity Statistics	
		Zero-order	Partial	Part	Tolerance	VIF
1	(Constant)					
	C-F bond length in Angstroms	-,728	-,728	-,728	1,000	1,000
2	(Constant)					
	C-F bond length in Angstroms	-,728	-,612	-,406	,745	1,343
	No. of F neighboring atoms in trans position	,747	,642	,440	,745	1,343

a. Dependent Variable: C-F bond dissociation energy in kcal/mol

Model Summary^c

Model	R	R Square	Adjusted R Square	Std. Error of the Estimate
1	,728 ^a	,530	,528	11,80924032
2	,851 ^b	,724	,721	9,07781878

a. Predictors: (Constant), C-F bond length in Angstroms

b. Predictors: (Constant), C-F bond length in Angstroms, No. of F neighboring atoms in trans position

c. Dependent Variable: C-F bond dissociation energy in kcal/mol

Model Summary^c

Model	Change Statistics					Durbin-Watson
	R Square Change	F Change	df1	df2	Sig. F Change	
1	,530	268,807	1	238	,000	
2	,193	165,771	1	237	,000	1,490

c. Dependent Variable: C-F bond dissociation energy in kcal/mol

Tabulka X.3: Statistické parametry dvouparametrové regrese pro závislost disociační energie vazby C-F na počtu uvolněných C-C vazeb a počtu sousedících atomů fluoru navázaných v poloze trans.

Coefficients^a

Model		t	Sig.	95,0% Confidence Interval for B	
				Lower Bound	Upper Bound
1	(Constant)	45,511	,000	83,088	90,606
	Conjugation - No. of formed C-C bonds	-16,815	,000	-16,860	-13,324
2	(Constant)	26,962	,000	63,625	73,656
	Conjugation - No. of formed C-C bonds	-8,719	,000	-10,878	-6,868
	No. of F neighboring atoms in trans position	9,331	,000	8,619	13,232

a. Dependent Variable: C-F bond dissociation energy in kcal/mol

Coefficients^a

Model		Unstandardized Coefficients		Standardized Coefficients
		B	Std. Error	Beta
1	(Constant)	86,847	1,908	
	Conjugation - No. of formed C-C bonds	-15,092	,897	-,737
2	(Constant)	68,640	2,546	
	Conjugation - No. of formed C-C bonds	-8,873	1,018	-,433
	No. of F neighboring atoms in trans position	10,925	1,171	,464

a. Dependent Variable: C-F bond dissociation energy in kcal/mol

Coefficients^a

Model		Correlations			Collinearity Statistics	
		Zero-order	Partial	Part	Tolerance	VIF
1	(Constant)					
	Conjugation - No. of formed C-C bonds	-,737	-,737	-,737	1,000	1,000
2	(Constant)					
	Conjugation - No. of formed C-C bonds	-,737	-,493	-,327	,571	1,751
	No. of F neighboring atoms in trans position	,747	,518	,350	,571	1,751

a. Dependent Variable: C-F bond dissociation energy in kcal/mol

Model Summary ^c

Model	R	R Square	Adjusted R Square	Std. Error of the Estimate
1	,737 ^a	,543	,541	11,64999674
2	,816 ^b	,666	,663	9,98375020

a. Predictors: (Constant), Conjugation - No. of formed C-C bonds

b. Predictors: (Constant), Conjugation - No. of formed C-C bonds, No. of F neighboring atoms in trans position

c. Dependent Variable: C-F bond dissociation energy in kcal/mol

Model Summary ^c

Model	Change Statistics					Durbin-Watson
	R Square Change	F Change	df1	df2	Sig. F Change	
1	,543	282,757	1	238	,000	1,742
2	,123	87,072	1	237	,000	

c. Dependent Variable: C-F bond dissociation energy in kcal/mol