

## ***Abstrakt***

Tato bakalářská práce se zabývá studiem termodynamiky procesu tvorby kvantových teček z kyseliny citronové a ethylendiaminu. Kvantové tečky jsou nanočástice s mimořádnými optickými a elektrickými vlastnostmi, které mají potenciál využití v mnoha aplikacích, jako jsou například senzory či solární články.

Cílem bakalářské práce je prozkoumat, jaké vlivy ovlivňují termodynamiku tvorby kvantových teček z kyseliny citronové a ethylendiaminu a jaký je vztah mezi těmito faktory a vlastnostmi kvantových teček. Teoretická část práce zahrnuje problematiku a změny struktury teček při různých podmínkách. Praktická část práce se věnuje teoretickým výpočtům termodynamických parametrů, jako jsou Gibbsova energie, entropie, entalpie a teoretická struktura molekuly při standardních laboratorních podmínkách. Byl vyšetřen základní mechanismus vzniku IPCA za použití DFT a funkcionálu B97D z kyseliny citronové a ethylendiaminu. Vzniká monomer kyseliny citronové a etylen diaminu, IPCA a reakce je exotermická.

## ***Klíčové slova***

molekulární fluorofor, uhlíkové tečky, termodynamika, teoretické výpočty, reakční cesta.

## ***Keywords***

molecular fluorophore, carbon dots, thermodynamics, theoretical calculations, reaction pathway

## Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracoval samostatně a použil jsem pouze uvedenou literaturu a zdroje informací. Všechny použité zdroje jsem řádně citoval a všechny části práce jsou mým vlastním originálním dílem. Dále prohlašuji, že jsem neporušil žádná autorská práva ani pravidla akademické integrity a že jsem postupoval v souladu se stanovenými etickými normami.

## Poděkování

Chtěl bych touto cestou vyjádřit své poděkování všem, kteří mi pomohli s touto bakalářskou prací. Nejprve bych chtěl poděkovat mému vedoucímu práce, prof. RNDr. Michalovi Otyepkovi, Ph.D. za jeho cenné rady, odborné vedení a neustálou podporu během celého výzkumu. Dále bych chtěl poděkovat Mgr. Michalu Langerovi, Ph.D. za trpělivost a pomoc při experimentální části práce. Bez jejich ochoty a nadšení by tato práce nebyla možná. Rovněž bych chtěl poděkovat své rodině, přátelům a doc. Ing. Martině Hřibové Ph.D., za neustálou podporu, povzbuzování a pochopení, které mi poskytovali během celého studia. Nakonec bych chtěl vyjádřit vděčnost naší škole a fakultě za poskytnutí vynikajícího vzdělání a za to, že mi umožnily získat tuto cennou zkušenost. Děkuji všem, kteří se na této práci podíleli, za jejich přínos a podporu.

# Obsah

<b>Úvod</b> .....	- 1 -
<b>Teoretická část</b> .....	- 2 -
<b>1.1 Metody přípravy nanomateriálů</b> .....	- 2 -
1.1.1 Bottom-Up .....	- 2 -
1.1.2 Top-Down.....	- 2 -
<b>1.2 Uhlíkové nanostruktury</b> .....	- 2 -
1.2.1 Grafen .....	- 3 -
1.2.2 Uhlíkové nanotrubičky (CNT – Carbon Nanotubes).....	- 3 -
1.2.3 Fullereny .....	- 4 -
<b>1.3 Základy termodynamiky</b> .....	- 5 -
1.3.1 Zákony termodynamiky .....	- 5 -
1.3.2 Entalpie (H).....	- 8 -
1.3.2 Entropie (S) .....	- 9 -
1.3.3 Gibbsova energie (G).....	- 9 -
1.3.4 Chemická rovnováha.....	- 10 -
1.3.5 Kinetika chemických reakcí .....	- 10 -
<b>1.4 Molekulární fluorofory</b> .....	- 10 -
1.4.1 Luminiscence.....	- 11 -
1.4.2 Excitační přechody .....	- 11 -
1.4.3 HOMO a LUMO orbitaly .....	- 11 -
1.4.4 Jablonského diagram .....	- 12 -
1.4.4 Franck – Condonův princip .....	- 12 -
1.4.5 Stokesův posun .....	- 13 -
1.4.6 Charakteristika molekulárních fluoroforů.....	- 13 -
<b>1.5 Kvantové tečky</b> .....	- 13 -
1.5.1 Struktura kvantových teček .....	- 13 -
1.5.2 Optické vlastnosti kvantových teček.....	- 14 -
1.5.3 Využití kvantových teček.....	- 14 -
<b>1.6 Uhlíkové kvantové tečky</b> .....	- 14 -
1.6.1 Historie uhlíkových teček .....	- 14 -
1.6.2 Vlastnosti a modifikace uhlíkových teček .....	- 14 -
<b>1.7 Úvod do syntézy uhlíkových teček</b> .....	- 15 -
<b>1.8 Syntéza a přečištění CD</b> .....	- 17 -

1.9 Funkce IPCA v CD .....	- 19 -
1.10 Foto-luminiscenční stavy v CD .....	- 21 -
1.11 Vztah mezi IPCA a uhlíkovými jádry .....	- 22 -
1.12 Syntézy jednotlivých složek .....	- 22 -
1.12.1 syntéza CD .....	- 22 -
1.12.2 Přečištění IPCA .....	- 22 -
1.12.3 Syntéza uhlíkových jader .....	- 23 -
1.13 Úvod do výpočetní chemie .....	- 23 -
1.13.1 Metody <i>Ab initio</i> .....	- 23 -
1.13.2 Kompozitní metody kvantové chemie .....	- 24 -
1.12.1 Metoda založená na teorii funkcionálu hustoty (DFT) .....	- 25 -
<b>2. Praktická část</b> .....	- 33 -
2.1. Použitý software .....	- 33 -
2.2. Nastavení výpočtů programu Gaussian .....	- 33 -
2.3. Výpočty .....	- 34 -
2.4 Funkcionál B97D .....	- 34 -
2.5 Struktury a jejich energie .....	- 35 -
2.6. Reakční mechanismus a hodnoty energií .....	- 44 -
<b>Diskuse výsledků</b> .....	- 47 -
<b>Závěr</b> .....	- 50 -
<b>Zkratky</b> .....	- 51 -
<b>Citace/ Zdroje</b> .....	- 52 -

# Úvod

Uhlíkové nanostruktury, včetně uhlíkových teček, mají v poslední době stále větší význam v širokém spektru oborů a nacházejí uplatnění v mnoha aplikacích. V oblasti elektroniky se uhlíkové nanostruktury využívají pro výrobu tenkých vrstev, tranzistorů s vysokou rychlostí a mikroelektronických zařízení s vylepšenými elektrickými vlastnostmi. V katalýze chemických reakcí poskytují uhlíkové nanostruktury vysokou povrchovou plochu a specifickou reaktivitu, což umožňuje efektivní katalytické procesy a snižuje spotřebu drahých katalyzátorů. V oblasti biomedicíny se uhlíkové nanostruktury využívají jako nosiče léčiv, senzory pro detekci biomolekul a materiály pro obnovu tkání.

Jednou z metod přípravy uhlíkových teček je proces pyrolýzy organických látek v přítomnosti katalyzátorů. Tato metoda umožňuje získat uhlíkové nanostruktury s přesně definovanou velikostí, morfologií a chemickými vlastnostmi. Pyrolýza probíhá za vysokých teplot, při kterých dochází k termickému rozkladu organických molekul a tvorbě uhlíkových struktur. Přítomnost katalyzátorů zajišťuje kontrolu růstu a morfologie uhlíkových nanostruktur.

Vzhledem k jejich unikátním vlastnostem mají uhlíkové nanostruktury potenciál revolučně ovlivnit mnoho oblastí. Je proto zásadní provádět důkladné studie, které se zaměřují na jejich výrobu, charakterizaci a aplikace. Tato práce se věnuje přesně takovému zkoumání uhlíkových teček získaných pyrolýzou organických látek, a to z hlediska termodynamiky jejich vzniku a porovnání s experimentálními daty. V úvodní části této práce věnující se termodynamice počátečních kroků přípravy uhlíkových teček je diskutována teorie termodynamiky a následně představen postup přípravy uhlíkových teček a popsány experimentální metody použité pro jejich charakterizaci. Dále následuje popis použité metodiky výpočtu termodynamických parametrů studované chemické reakce. V experimentální části jsou uvedeny dosažené výsledky výpočtů a experimentů a je diskutováno jejich vzájemné porovnání. V závěru jsou shrnuty dosažené výsledky a zhodnocena celková přínosnost této práce pro oblast přípravy uhlíkových nanostruktur.

Cílem této práce je posouzení termodynamiky vzniku uhlíkových teček z kyseliny citronové a ethylendiaminu mechanismem navrženým Songem et al. [26]. Termodynamické výpočty reakce za laboratorních podmínek budou provedeny pomocí výpočetní metody DFT (Density Functional Theory) s využitím funkcionálu B97D. Cílem analýzy bude porovnat naměřené experimentální výsledky [26] s výsledky zde vypočtenými a posoudit, zda mechanismem reakce navrženým v literatuře [26] je možné provést reakci i za zde zvolených laboratorních podmínek a jaká bude struktura produktů a reaktantů v tomto případě.

# Teoretická část

## 1.1 Metody přípravy nanomateriálů

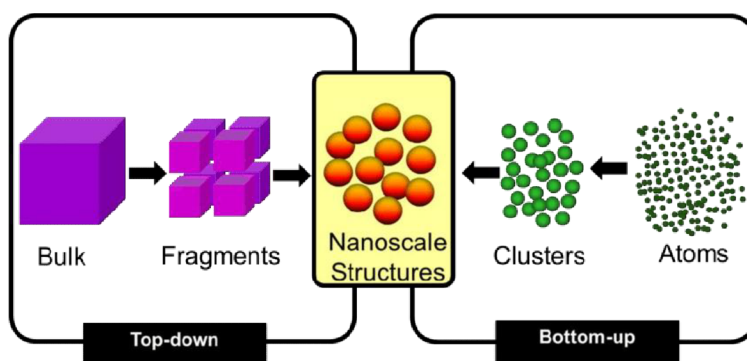
Metody přípravy nanomateriálů jsou rozdělovány do dvou kategorií z hlediska přístupu. Jedna kategorie přípravy, též zvaná chemická, je nazývána Bottom-Up a druhá, považovaná i jako fyzikální, se označuje Top-Down. Oba postupy kontrolovaně vytvářejí nanostruktury a nanočástice o daném tvaru a velikosti.

### 1.1.1 Bottom-Up

Metoda Bottom-Up je označována jako postup zdola nahoru, či též chemický nebo syntetický postup. Využívá řízených chemických reakcí, při kterých vznikají specifické nano struktury. Jedná se o finančně méně nákladnou metodu než postup Top-Down. Principem chemické metody je skládání struktur z nejmenších částic hmoty – atomů či molekul, ze kterých vznikají složitější makromolekulární látky. Velikost nanočástic připravených metodou Bottom-Up se pohybuje v rozmezí 2–10 nm. [1, 73]

### 1.1.2 Top-Down

Metoda Top-Down je označován jako postup shora dolů, též fyzikální nebo rozkladný proces. Principem způsobu Top-Down je cílené zmenšování objektů makrosvětla až do požadované nano velikosti. Pro zmenšování částic se provádí třeba následující operace: leptání, rozpouštění, ozařování, litografie, mechanické drcení atd. Každý následující krok pracuje s menšími částicemi než krok předchozí. Procesy se opakují až do dosažení požadované velikosti. Velikost částic se pohybuje od 10–100 nm. [1, 73] Výhodou této metody je dobrá manipulovatelnost a kontrola postupného zmenšování připravovaných částic.



Obrázek 1 grafické znázornění metod přípravy nanomateriálů [35]

## 1.2 Uhlíkové nanostruktury

Nejčastější rozdělení nanočástic podle velikostí je geometrické dělení, podle kterého se nanostruktury kategorizují do čtyř základních kategorií (viz. Tab. 1).

Tabulka 1 Rozdělení velikosti nanočástic podle geometrických parametrů [73]

0D	Všechny rozměry v oblasti jednotek nm (kvantové tečky)
1D	Jeden rozměr větší jak 100 nm (nanotrubičky)
2D	Dva rozměry větší než 100 nm (grafen)
3D	všechny rozměry v oblasti 100 nm (nanokrystaly)

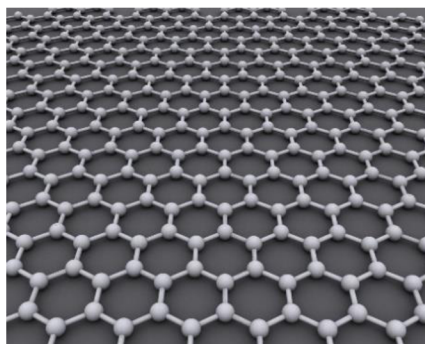
Látky v rozměrech nano se mohou lišit od stejných molekul o běžných rozměrech a nanočástice tak mohou charakteristické optické, elektrické, fyzikální a chemické vlastnosti. Uvedené vlastnosti

umožňují využití nanočástic například v medicíně pro přepravu léčiv, ve stavebnictví pro nanokompozity, v chemii, elektronice atd. [9]

Mezi nejčastěji používané i zkoumané nano látky patří grafen, uhlíkové nanotrubičky, fullereny a zde analyzované uhlíkové tečky.

### 1.2.1 Grafen

Jedná se o uhlíkatou nanostrukturu geometrického typu 2D. Atomy uhlíku se nachází v hybridním stavu  $sp^2$  a jsou vázány do šestičlenných kruhů. Každý atom uhlíku je vázáný pomocí tří σ-vazeb se sousedními atomy uhlíku a přispívá jedním elektronem do vodivého pásma, které se táhne přes celý plát grafenu. Tyto vodivé pásy přispívají k unikátním elektrickým vlastnostem, které jsou popsány pomocí teorií pro nehmotné relativistické částice. Přenašeče elektrického náboje mají v grafenu spíše lineární než kvantovou charakteristiku, též grafen vykazuje i dobrou vodivost tepla. Jedná se o stabilní, pevný a flexibilní materiál s dobrou elektrickou a tepelnou vodivostí. Dále se jedná o materiál silně pohlcující světlo ve všech viditelných délkách, což je důvod jeho černého zbarvení. Pevnost grafenu je asi 100x větší než ocel o stejné tloušťce. Grafen je i nadále považován jako nejužitečnější uhlíkovou nanostrukturu, kvůli jeho pevnosti, tepelné a elektrické vodivosti. Jedná se i o nejtěžší materiál na světě. Proběhnul i návrh od IUPAC, aby označení grafen byl použit pouze pro 2D strukturu a označení grafit pro 3D strukturu složenou z listů grafenu. [10, 42, 43]



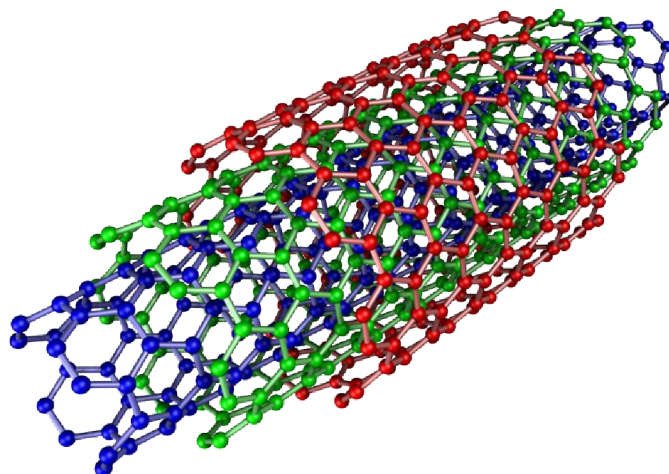
Obrázek 2 - struktura Grafenu [41]

#### 1.2.1.1 – geometrie grafenu

Šestiúhelníková mřížková struktura je přímo viditelná pomocí transmisního elektronového mikroskopu, kdy je grafenová vrstva natažená mezi dvě kovové tyče. Snímky z elektronového mikroskopu ukazují zvlnění grafenové vrstvy s amplitudou přibližně jednoho nanometru. Tato odchylka v rovině může být způsobena nestabilitou jednotlivých krystalů nebo přítomností znečištění. Struktura je též patrná na tunelovém elektronovém mikroskopu podporovaném oxidem křemičitým. Pomocí metody Ab initio byla vypočtena termodynamická nestabilita grafenu při velikosti pod 20 nm a plně stabilní se stává pro molekuly větší jak 24000 molekul. [44]

### 1.2.2 Uhlíkové nanotrubičky (CNT – Carbon Nanotubes)

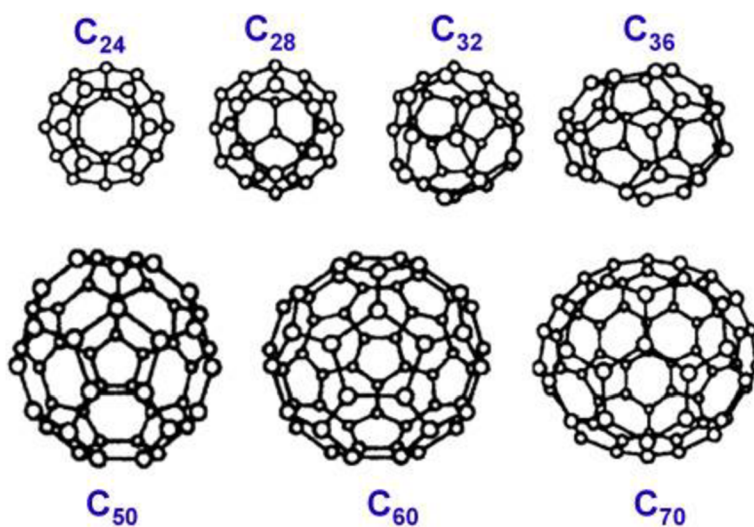
Jedná se o uhlíkové vlákno složené z koaxiální grafenových válců zakončené poloviční molekulou fullerenu. Uhlíkové nanotrubičky mají průměr několik nanometrů, což je asi  $10^4$ krát tenčí než lidský vlas. Nanotrubičky se zařazují dle geometrie do skupiny 1D. CNT se následně dělí na jednostěnné (SWNTs) a mnohostěnné (MWNTs). SWNTs jsou tvořeny jedním grafenovým válcem o průměru 1,4 nm. MWNTs jsou tvořeny více vrstvami grafenových válců, které jsou od sebe vzdáleny přibližně 0,34 nm a dosahují tloušťky 2 nm až 25 nm. [11, 12]



Obrázek 3 Struktura MWNTs [38]

### 1.2.3 Fullereny

Jedná se o mnohostěnné klastrové molekuly, seskládané z pětičlenných a/nebo šestičlenných uhlíkových segmentů uspořádaných do tvaru duté „koule“. Každá fullerénová struktura má zápis  $C_n$  a obsahuje 12 pětičlenných a  $\frac{n}{2} - 10$  šestičlenných cyklů. Mezi nejčastější fullereny patří  $C_{60}$  a  $C_{70}$ . Fullereny podléhají chemickým reakcím jako je například: oxidace, hydrogenace, adice atd., kdy se na povrch fullerenů vážou funkční skupiny, které mění jejich vlastnosti. [13]



Obrázek 4 Fullerenové struktury [39]



## 1.3 Základy termodynamiky

### 1.3.1 Zákony termodynamiky

#### 1.3.1.1 První zákon termodynamiky

Změna vnitřní energie soustavy je rovna součtu práce vykonané okolními tělesy působící na soustavu a tepla odevzdaného okolními tělesy soustavě. První zákon termodynamiky lze matematicky zapsat:

$$\Delta U = W + Q$$

kde  $\Delta U$  je změna vnitřní energie,  $W$  je práce vykonaná soustavou nebo vůči soustavě a  $Q$  teplo soustavy. První zákon termodynamický má i upravenou formu podle toho, zda se jedná o izotermickou, izochronickou, izobarickou nebo adiabatickou změnu v soustavě.

Pokud soustava koná práci, kdy dochází ke změně objemu proti vnějšímu tlaku  $p$ , tak soustava koná práci mechanickou:

$$\Delta W = p \cdot \Delta V$$

Po úpravě původního vzorce plyne vztah:

$$Q = \Delta U + p \cdot \Delta V.$$

Pro účely výpočtu byl definována funkce  $H$  neboli entalpie či tepelný obsah a byl dostáván vztah:

$$H = U + p \cdot V$$

[6] [21] [22]

#### 1.3.1.2 Druhý zákon termodynamiky

Druhý zákon termodynamiky říká, že entropie uzavřeného systému se vždy zvyšuje nebo zůstává konstantní při každém procesu. Entropie je měřítkem neuspořádanosti či neuspořádanosti systému, a tak druhý zákon termodynamiky říká, že v přírodě se věci nakonec rozpadají na menší části a energie se rozptýlí do prostoru, což znamená, že všechny izolované systémy se přirozeně pohybují směrem ke stavu s vyšší entropií.

Druhý zákon termodynamiky má také důležité důsledky pro efektivní využívání energie. Podle druhého zákona nelze úplně přeměnit veškerou energii na užitečnou práci, protože vždy vznikne nějaký odpadní tepelný tok, který zvyšuje entropii. To je důvod, proč stroje, jako jsou motory a generátory, nikdy nemohou být 100% účinné.

Celkově druhý zákon termodynamiky říká, že entropie uzavřeného systému se nikdy nemůže snížit, a že všechny izolované systémy se přirozeně pohybují směrem ke stavu s vyšší entropií. [6,21,22,75]

##### 1.3.1.2.1 Druhý zákon termodynamiky: Carnotův stroj

Carnotův tepelný motor, je tepelný stroj, který pracuje na základě Carnotově cyklu, který se skládá ze dvou izotermických a dvou adiabatických dějů. Základní model tohoto motoru vyvinul Nicolas Léonard Sadi Carnot v roce 1824, a byl graficky rozšířen Benoîtem Paulem Émilem Clapeyronem v roce 1834 a matematicky prozkoumán Rudolfem Clausiem v roce 1857. Jedná se o dílo, které vedlo k základnímu termodynamickému konceptu entropie. Carnotův tepelný motor je nejvýkonnějším motorem, který je teoreticky možný. Účinnost závisí pouze na absolutních teplotách

zásobníků tepla za tepla a za studena, mezi kterými pracuje. Tepelný motor působí tak, že přenáší energii z teplé oblasti do chladné oblasti prostoru, a přitom část této energie převádí na mechanickou práci. Cyklus může být také obrácený. Systém může být opracován vnější silou, a přitom může přenášet tepelnou energii z chladnějšího systému do teplejšího systému, čímž funguje jako chladicí zařízení nebo tepelné čerpadlo než tepelný motor. Je důležité podotknout, že každý termodynamický systém existuje v určitých stavech. Termodynamický cyklus nastává, když systém prochází řadou různých stavů, a nakonec se vrátí do svého počátečního stavu. Při procházení tímto cyklem může systém převádět práci na svém okolí, a tím fungovat jako tepelný motor. Carnotův cyklus má 4 následně popsané fáze [6, 68, 70,75]

1.3.1.2.1 Carnotův cyklus:

1) Izotermická expanze – plyn v počátečním stavu je definován tlakem  $p_1$ , teplotou  $T_1$  a objemem  $V_1$  se izotermicky rozpíná a u toho plyn koná práci  $W_{1\rightarrow 2}$  na úkor tepla  $Q_1$ . Vztah mezi teplem a prací je  $-W_{1\rightarrow 2} = Q_1$ . Na konci procesu se plyn dostane do stavu  $p_2, T_1$  a  $V_2$  a zároveň platí  $p_2 < p_1$  a  $V_2 > V_1$  a:

$$\Delta S_{krok-1} = \frac{Q_1}{T_1}.$$

2) Adiabatická expanze – v druhém kroku se plyn nachází ve stavu  $p_2, T_1$  a  $V_2$ . V průběhu adiabatické expanze nedochází k výměně tepla s okolím a plyn vykonává práci  $W_{2\rightarrow 3}$  se ztrátou vnitřní energie:

$$W_{2\rightarrow 3} = U_2 - U_3$$

Při úbytku vnitřní energie dochází ke snížení teploty. Na konci procesu se plyn dostane do stavu  $p_3, T_2$  a  $V_3$  a zároveň platí že  $p_3 < p_2$  a  $V_3 > V_2$  a  $T_2 < T_1$ . Při tomto kroku se hodnota entropie nemění.

3) Izotermická komprese – třetí krok přímo navazuje na adiabatickou expanzi. Během izotermické komprese je na plyn vykonávána práce, která je následně předávána okolí ve formě tepla. Z hlediska rozsahu je rekompresní práce prováděná okolím a v tomto kroku je menší než práce vykonaná okolím v kroku 1, protože se systém vyskytuje při nižším tlaku v důsledku nižší teploty, tj. odolnost vůči stlačení je při kroku 3 nižší než síla rozpínání v kroku 1. Práce  $W_{3\rightarrow 4} = -Q_3$ . Na konci procesu se plyn dostane do stavu  $p_4, T_2$  a  $V_4$  a zároveň platí  $p_4 > p_3$  a  $V_4 < V_3$  a:

$$\Delta S_{krok-3} = \frac{Q_3}{T_2}$$

4) Adiabatická komprese Při adiabatické kompresi je plyn stlačován, přičemž je dokonale tepelně izolován, a tak nedochází k výměně tepla s okolím. Práce  $W_{4\rightarrow 1}$  vykonána na plynu je spotřebována pro zvýšení vnitřní energie:

$$W_{4\rightarrow 1} = U_4 - U_1$$

Kvůli tomu, že se jedná o procesy pracující v cyklu, skončí plyn ve stejném stavu, jako byl na počátku kroku 1. [6, 68, 70,75]

### 1.3.1.2.2 Carnotova věta:

Žádný tepelný stroj pracující mezi dvěma teplotami nemůže mít vyšší účinnost než Carnotův stroj pracující mezi stejnými teplotami.

$$n_I = \frac{W}{Q_1} = 1 - \frac{T_3}{T_1}$$

$W$  = práce vykonaná systémem

$Q_1$  = je teplo vložené do systému (tepelná energie vstupující do systému)

$T_1$  = teplota při ohřevu

$T_3$  = teplota ochlazená

Důsledkem Carnotovy věty je, že všechny reversibilní motory pracující se stejnými teplotami jsou stejně účinné. Snadno se prokáže, že účinnost  $n$  je maximální, je-li celý cyklický proces vratným procesem. To znamená, že celková entropie systému a okolí, zůstává konstantní. Vzhledem k tomu, že se pracovní kapalina po jednom cyklu vrací do stejného stavu a entropie systému je stavovou funkcí, změna entropie systému pracovního je 0. Znamená to tedy, že celková změna entropie motoru je nulová, aby byl proces vratný a účinnost motoru maximální. [68, 70]

### 1.3.1.2.3 Efektivita reálného tepelného motoru:

U skutečného tepelného motoru je termodynamicky proces obecně ireverzibilní. Pracovní plyn nebo tekutina se po jednom cyklu vrátí zpět do počátečního stavu čili změna entropie fluidního systému je tedy rovna 0, ale součet změn entropie v horkém a studeném zásobníku v tomto jediném cyklickém procesu je větší než 0. Další stavovou veličinou je vnitřní energie pracovní látky a její celková změna v jednom cyklu je 0. Celková práce systému  $W$  se rovná čistému teplu vloženému do systému:

$$W = Q = Q_1 + Q_3$$

U reálného motoru nejsou ideálně vratné kroky 1 a 3 Carnotova cyklu, při kterých je teplo pohlcováno pracovní kapalinou z horkého zásobníku a následného uvolňování do studeného a zde je rozdíl teplot mezi teplotou zásobníku a teplotou kapaliny během výměny tepla. Při přenosu tepla z horkého zásobníku  $T_1$  do kapaliny bude mít ohřátá kapalina menší teplotu, než je teplota zásobníku, a proces pro kapalinu nezůstává nutně izotermický. Když  $\Delta S_1$  je celková změna entropie v prvním kroku cyklu, tak tuto hodnotu lze vyjádřit pomocí:

$$\Delta S_1 = \int \frac{dQ_1}{T}$$

Pokud teplota kapaliny  $T$  je vždy nižší než teplota zásobníku  $T_1$ , takže:

$$\Delta S_1 \geq \int \frac{dQ_1}{T_1} = \frac{Q_1}{T_1}$$

Podobný tvar má i rovnice v třetím kroku cyklu, kdy dochází k přechodu tepla z kapaliny do zásobníku:

$$\Delta S_3 \geq \frac{Q_3}{T_3} < 0$$

Jelikož je předpokládáno, že změna entropie je nulová při cyklickém procesu, musí tudíž platit, že:  $\Delta S_{\text{cyklus}} = \Delta S_1 + \Delta S_2 = 0$

Spojením předchozích rovnic je možné odvodit vztah, který vyjadřuje poměr mezi prvním a třetím krokem.

$$-\frac{T_3}{Q_3} \geq \frac{T_1}{Q_1} (x)$$

Rozšířením této rovnice vznikne vztah:

$$\frac{W}{Q_1} \leq 1 - \frac{T_3}{T_1}$$

Tudíž platí:

$$n \leq n_I$$

kde  $n_I$  je účinnost Carnotova tepelného stroje a  $n$  je účinnost reálného tepelného stroje pracujícího mezi stejnými teplotami jako Carnotův stroj. Na rozdíl od reálného tepelného stroje pracuje Carnotův stroj reverzibilně, tudíž rovnice (x) je rovnovážná, proto je účinnost skutečného motoru vždy menší než ideální Carnotův motor. Rovnice (x) dokazuje, že se celková entropie systému a okolí se zvyšuje u skutečného motoru, protože zisk entropie studeného zásobníku  $Q_3$ , při stálé teplotě  $T_3$  je větší než ztráta entropie teplého zásobníku  $Q_1$  při teplotě  $T_1$ . Nerovnost rovnice (x) je opodstatněná Clausiovou větou, která říká, že účinnost Carnotova tepelného stroje je nezávislá na povaze pracovní látky. [68, 69, 70, 75]

### 1.3.2 Entalpie (H)

Entalpie neboli tepelný obsah je veličina vyjadřující uloženou tepelnou energii v látce a jedná se o termodynamickou funkci, která je určena pro soustavu s neměnným počtem částic. Matematické vyjádření entalpie je úzce spjaté s prvním termodynamickým zákonem, více kapitola 1.3.1.1. Jednotkou entalpie v systému SI je joule (J). Rovnice tedy říká, že entalpie se rovná vnitřní energii systému zvětšené o součin tlaku systému a jeho objemu. [6] [21] [22]

#### 1.3.2.1 Reakční teplo $\Delta H$

Jedná se o množství tepla, které soustava během reakce přijme nebo odevzdá. Reakce probíhá za konstantního tlaku. Je-li  $\Delta H > 0$ , jedná se o reakci endotermickou a/nebo odevzdává-li energii  $\Delta H < 0$ , jedná se o reakci exotermickou.

Standartní slučovací teplo  $\Delta H_{298}^0$  značí teplo pohlcené/odevzdané reakcí, při které vznikne 1 mol sloučeniny z prvku. Standartní slučovací tepla prvků jsou nulová.

Standartní spalné teplo  $\Delta H_{298}^0$  označuje teplo pohlcené/odevzdané reakcí, při které je 1 mol látky spálen při reakci s kyslíkem. Spalná tepla prvků je nulová. [6]

#### 1.3.2.2 Hessův zákon

Reakční teplo u reakce za stálého tlaku je rovno změně entalpie a u reakce za stálého objemu změně vnitřní energie.

Řečeno jinak: Výsledné reakční teplo závisí pouze na počátečním a konečném stavu, nikoli na stavech přechodných. [6, 73]

### 1.3.2.3 Kirchhoffův zákon

Jedná se vztah popisující změnu standardního spalného/slučovacího tepla, když reakce probíhá za jiné než standardní teploty.

$$\Delta H_{(T_2)}^o = \Delta H_{(T_1)}^o * \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_{pm}^o * \Delta T$$

[6]

### 1.3.2 Entropie (S)

Jedná se o jeden z nejdůležitějších pojmů ve fyzice, vyskytuje se tam, kde se pracuje s pravděpodobností možných stavů daného systému. V termodynamice entropie slouží k formulaci druhého zákona termodynamiky a k vyjádření nevratnosti tepelných pochodů. V případě diskrétních stavů i pravděpodobností je entropie nejčastěji definovaná jako veličina typu:

$$S = -k \sum_i P_i \ln P_i$$

Suma se provádí přes všechny mikro stavy odehrávajících se v zadaném makro stavu a  $P_i$  je pravděpodobnost i-tého stavu a  $k$  je Boltzmannova konstanta. V termodynamice je definována jako redukované teplo, což je podíl tepla  $Q$  a teploty  $T$ . Při vratném ději je součet redukovaných tepel roven nule.

$$S = \frac{\Delta Q}{T}$$

[6]

### 1.3.3 Gibbsova energie (G)

V termodynamice je Gibbsova energie, někdy označována jako Gibbsova volná energie, termodynamickým potenciálem, kterým popisuje systém za konstantní teploty a tlaku, a je používána k výpočtům maximální reversibilní práce. Jedná se tedy o veličinu určující maximální hodnotu nerozlišující práce, která může být termodynamicky extrahována z termodynamicky uzavřeného systému. Tohoto maxima je možné dosáhnout tehdy, když dochází k reversibilní přeměně systému. Tudíž pokles Gibbsovy je roven práci vykonané systémem mínus práce tlakových sil působících na systém. Tento termodynamický potenciál dosahuje v soustavě minimální hodnoty, pokud soustava setrvává v rovnováze za konstantního tlaku, teploty a látkového množství. Gibbsova energie byla definována v roce 1873 Josiahem Willardem Gibbsem jako:

*Největší množství mechanické práce, kterou lze získat z daného množství určité látky v daném počátečním stavu, aniž by se zvýšil její celkový objem nebo umožnil přenos tepla do vnějších těles nebo z vnějších těles, s výjimkou případů, kdy je po uzavření procesů ponecháno v jejich počátečním stavu.*

Pokud jsou reaktanty a produkty všechny ve svých termodynamických standardních stavech, pak je definiční rovnice volné Gibbsovy energie napsána jako:

$$\Delta G^o = \Delta H^o - T\Delta S^o$$

Při chemických přeměnách se energie mezi konečnou  $\sum G_{produkty}$  a počáteční  $\sum G_{reaktanty}$  hodnotou Gibbsovy energie mohou nastat v systému tři situace, když vycházíme z rovnice:

$$\Delta G = \sum G_{produkty} - \sum G_{reaktanty}$$

První situace  $\Delta G = 0$

Soustava se nachází v rovnováze, jelikož nedochází k energetickým změnám.

Druhá situace  $\Delta G > 0$

$\sum G_{produkty}$  je větší než  $\sum G_{reaktanty}$  čili se jedná o energii endoergickou, tudíž je nutné do systému energii dodat buď změnou tlaku či teploty

Třetí situace  $\Delta G < 0$

$\sum G_{reaktanty}$  je větší než  $\sum G_{produkty}$ , takže se jedná o exoergickou reakci.

#### 1.3.4 Chemická rovnováha

Jedná se o stav, kdy jsou koncentrace produktů a reaktantů konstantní v čase. K tomuto stavu dojde tehdy, když se rychlost chemické reakce rovná rychlosti rozkladu (rychlost zpětné chemické reakce). Chemická rovnováha vznikne v takové reakci, kdy bude změna Gibbsovy energie nejbližší nule. Změna Gibbsovy energie a rovnovážné konstanty je dána:

$$\Delta G^o = -RT \ln K_{eq}$$

$K_{eq}$  – Rovnovážná konstanta

R – Molární plynová konstanta

T – Teplota v kelvinech

[6] [21] [22]

#### 1.3.5 Kinetika chemických reakcí

Chemická kinetika studuje rychlost chemických reakcí. Analýza vlivů, které tuto rychlost ovlivňují, podává informace o reakčním mechanismu reakce. Podle toho, zda koncentrace látek ovlivňují rychlost, dělíme reakce na reakce nultého, prvního a druhého řádu. Mezi hlavní efekty, které ovlivňují rychlost reakce, patří: skupenství a koncentrace reaktantu i jejich poměr, přítomnost katalyzátoru, teplota reakce a tlak, při které je reakce prováděna. [6] [24]

### 1.4 Molekulární fluorofory

Fluorescenční molekuly, známé jako molekulární fluorofory, jsou schopné absorbovat energii záření určité vlnové délky a následně vyzařovat záření o vyšší vlnové délce. Tato vlastnost je charakteristická pro různé typy fluoroforů, včetně malých molekul, jako jsou uhlíkové tečky, sloučeniny s aromatickým jádrem nebo proteiny. Absorpce dané vlnové délky, účinnost přenosu energie a doba emise jsou ovlivněny jak strukturou fluoroforu, tak chemickým prostředím, protože molekula v excitovaném stavu interaguje s okolními molekulami. Každý molekulární fluorofor má specifické absorpční a emisní maximum, což se projevuje ve vlnových délkách. Emisní spektrum obvykle vykazuje vyšší ostrost než excitační spektrum a posunuje se k delším vlnovým délkám a nižší energii. Fluorofory mohou být buzeny různými typy energie, včetně ultrafialového záření, viditelného spektra a emise energie se může pohybovat od viditelného světla až do blízké infračervené oblasti. [25]

#### 1.4.1 Luminiscence

Jedná se o proces, který se odehrává při vzájemném působení elektromagnetického záření a hmoty. Během tohoto interakčního procesu může dojít k absorpci elektromagnetického záření, což může vést k excitaci elektronu. Luminiscence je závislá na energii záření. Při absorpci záření jsou elektrony přesunuty ze svého základního stavu do excitovaného stavu, který je energeticky vyšší. Při návratu zpět do základní energetické hladiny, což se nazývá deexcitace, elektron uvolní část absorbovaného záření ve formě záření s nižší energií. Luminiscence se následně dělí na fosforescenci a fluorescenci v závislosti na jejich povaze. [2, 3, 4, 5,73]

#### 1.4.2 Excitační přechody

Excitační přechody jsou v kvantové fyzice procesy, při kterých částice (např. atom, molekula) přechází z nižšího energetického stavu do vyššího. Tyto procesy jsou spojeny s absorpcí energie. Naopak, pokud se částice nachází v nějakém vyšším energetickém stavu, může při přechodu do nižšího stavu uvolnit energii a dochází k emisi fotonu. Výsledkem excitace je vytvoření excitovaného stavu, který je nestabilní a má tendenci se vrátit zpět do svého základního stavu. To může nastat spontánně nebo na základě vnějšího podnětu. Když se částice vrátí do svého základního stavu, uvolní se energie v podobě elektromagnetického záření. Tento jev nazýván emise. Vlnová délka vyzářeného záření odpovídá rozdílu energie mezi excitovaným a základním stavem.

Přechody mezi různými energetickými stavy atomů a molekul jsou důležité pro pochopení různých fyzikálních a chemických jevů. Například spektroskopické metody využívají těchto přechodů k identifikaci a analýze různých druhů atomů a molekul. Při měření spektra je pozorováno, jak různé vlnové délky elektromagnetického záření interagují s částicemi a jaké spektrální čáry jsou vytvářeny. Excitační přechody jsou také důležité pro různé technologie, jako jsou laserové diody nebo LED diody. Tyto diody využívají přechodů mezi různými energetickými stavy k produkci světla.

#### 1.4.3 HOMO a LUMO orbitaly

HOMO a LUMO jsou zkratky pro pojmy Highest Occupied Molecular Orbital (nejvyšší obsazený molekulový orbital) a Lowest Unoccupied Molecular Orbital (nejnižší neobsazený molekulový orbital). Tyto pojmy jsou důležité pro pochopení chemických reakcí a vlastností molekul. Molekuly se skládají z atomů, které jsou navzájem spojeny chemickými vazbami. Molekulové orbitaly jsou prostorové oblasti kolem atomů, ve kterých se elektrony v molekule nacházejí. HOMO je molekulový orbital s nejvyšší energií, ve kterém jsou elektrony obsazeny, zatímco LUMO je molekulový orbital s nejnižší energií, který je neobsazený.

Přechod HOMO a LUMO hraje důležitou roli v chemických reakcích, jako jsou například polymerace, oxidace, redukce, elektro-cyklické reakce a další. Při těchto reakcích může docházet k přesunu elektronů z HOMO na LUMO, což způsobuje změnu molekulových vlastností a může vést k tvorbě nových molekul. Přechod HOMO na LUMO může být pozorován například při absorpci elektromagnetického záření molekulou, jako je například u fotovoltaiických článků, kde dochází k absorpci světla a následnému přesunu elektronů z HOMO na LUMO a vytvoření elektrického proudu.

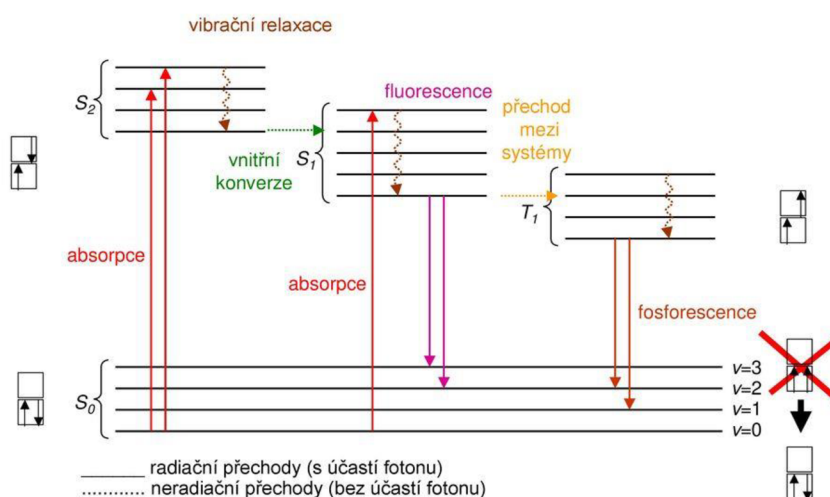
HOMO a LUMO orbitaly, jsou také důležité pro pochopení vlastností organických molekul. Například u aromatických sloučenin může být HOMO lokalizován na aromatickém kruhu, zatímco LUMO se nachází v oblasti nenávaných elektronových párů. To způsobuje charakteristické reakce aromatických sloučenin, jako jsou elektrofilní aromatické substituce nebo diels-alderova reakce. Celkově lze říci, že HOMO a LUMO jsou důležité pojmy pro pochopení elektronové struktury molekul

a chemických reakcí, a jejich výzkum má významné aplikace v oblastech jako jsou organická chemie, fyzikální chemie nebo fotovoltaika. [6,73]

#### 1.4.4 Jablonského diagram

Jedná se o molekulární spektroskopický diagram zobrazující přechody mezi elektronovými stavy v molekule. V diagramu jsou stavy uspořádány svisle podle jejich energie a vodorovně podle spinové multiplicity. Nezářivé přechody jsou zobrazeny vlnitými, čerchovanými nebo tečkovanými šipkami, zatímco zářivé přechody jsou znázorněny plnými šipkami. Stavy elektronu jsou vyznačeny silnými čarami a podstavy slabými čarami. Zářivé přechody se mohou odehrávat, když foton interaguje s elektronem v určitém rozsahu vlnových délek, což způsobuje přechod elektronu ze stavu nižšího do stavu vyššího, který se nazývá excitovaný stav. Při následném přechodu na energeticky nižší hladinu dochází k emitování energie ve formě fotonu s nižší energií než absorbovaný foton, a tento proces se nazývá relaxační přechod na základní hladinu. [5] [6] [7]

### Jablonského diagram



Obrázek 5 Jablonského diagram [37]

#### 1.4.4 Franck – Condonův princip

Hmotnost jádra atomu je výrazně větší než hmotnost elektronu. Elektronové přechody v molekule probíhají výrazně rychleji, než na ně jsou schopny jádra reagovat. Při přechodu elektronu do jiných energetických stavu se na těchto místech zvyšuje elektronová hustota, zatímco na místech původních se elektronová hustota snižuje. Na jádra atomů, které byly ve stacionárním stavu, začne působit nové silové pole a změna silové pole je způsobena změnou pozice elektronové hustoty, a jádra začnou vibrovat kolem svých původních pozic – molekulová relaxace. Molekula po absorpci není v rovnovážném stavu a začne přeskupovat své prostorové uspořádání. Aby došlo k emisi záření, musí molekula zaujmout rovnovážné uspořádání. Během elektronového přechodu je zachována vlnová funkce. Při excitaci jsou preferovány nejmenší prostorové změny molekuly a elektron přechází na excitovanou vibrační hladinu, pro kterou platí, že intenzita přechodů je úměrná čtverci integrálu vlnových funkcí obou energetických stavů. [6,73]



#### 1.4.5 Stokesův posun

Elektron v excitovaném stavu kvůli sérii vibračních relaxací ztrácí část své energie. Při následné deexcitaci se emituje záření o nižší energii, o vyšší vlnové délce než původně absorbované. Maximum vlnové délky emitovaného záření je od maxima vlnové délky absorbovaného záření posunuto. Tento posun dvou maxim je nazýván Stokesův posun [8,73]

#### 1.4.6 Charakteristika molekulárních fluoroforů

Fluorofory jsou charakterizované specifickými vlastnostmi, které jsou jedinečné pro každý fluorofor kvůli jeho struktuře a obsažených molekulách. Mezi specifické charakteristické vlastnosti patří:

Stokesův posun – Rozdíl mezi absorbovanou a excitovanou vlnovou délkou.

Životnost fluoroforu – Jedná se o délku existence excitovaného stavu, než dojde k deexcitaci. Měřeno v pikosekundách.

Molární absorpční koeficient – Množství absorbovaného světla při určité vlnové délce, závisí na koncentraci fluoroforu.

Kvantový výtěžek – Jedná se o poměr emitovaných a absorbovaných fotonů.

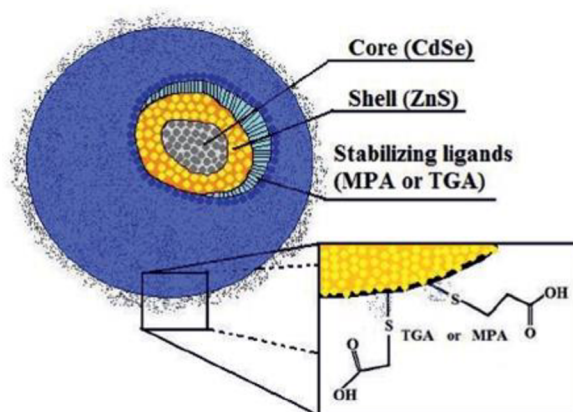
Tmavá frakce – Jedná se o podíl fluorescenčně emisně aktivních molekul. U kvantových teček 20 až 90 procent nevykazuje fluorescenci. [25]

## 1.5 Kvantové tečky

Kvantové tečky neboli v angličtině Quantum Dots, zkráceně QDs, jsou krystalické nanočástice o velikosti nanometru. Dle geometrického dělení spadají do geometrie 0D. Vyskytují se buď v klastrovém uspořádání o velikosti do 10 nm nebo jako volné částice. Kvantové tečky jsou označovány též jako umělé atomy. Toto označení vyplývá z toho, že mají jako atomy diskrétní rozdělení energetických hladin, které lze kontrolovat změnou velikosti a geometrii kvantových teček. Kvantové tečky fungují jako elektronové pasti o určité kapacitě, přičemž mají omezené množství elektronů, které mohou pohltit. Kvantové tečky s uhlíkovým jádrem se nazývají uhlíkové tečky. [14,15,73]

#### 1.5.1 Struktura kvantových teček

Struktura a složení kvantových teček ovlivňují jejich vlastnosti. Energie kvantových teček je kvantována a nabývá diskrétních hodnot. Velmi časté uspořádání kvantových teček je Core/Shell neboli jádro/obal. Uspořádání jádro/obal značí, že jeden druh atomu tvoří jádro tečky a další druh atomu vytváří kolem jádra obal. Na obal mohou být vázány i jiné molekuly a tím jsou ovlivněné výsledné fyzikálně chemické vlastnosti kvantových teček. [15,16,73]



Obrázek 6 Core/Shell struktura QD [40]

### 1.5.2 Optické vlastnosti kvantových teček

Kvantové tečky se řadí mezi fluorofory, což jsou látky schopné absorbovat fotony a poté emitovat záření o jiné vlnové délky. Excitační a emisní spektra uhlíkových teček jsou ovlivněna jak svým chemickým složením ale i rozměry a strukturou tečky. Rozdíl vlnových délek u excitace a emise kvantových teček mohou být až stovky nm. [14,73]

### 1.5.3 Využití kvantových teček

Výhodou kvantových teček oproti organickým fluoroforům je jejich dlouhodobá foto-stabilita. Další výhodou kvantových teček je modifikovatelnost jejich povrchu funkčními skupinami, kterým jde docílit třeba změna rozpustnosti či afinita ke specifickým molekulám. Jedinečné optické vlastnosti umožňují jejich použití pro biologické aplikace, jako je například pozorování buněk, orgánů atd. v jejich přirozeném prostředí (*in vivo*), a zároveň *in vitro*, které se zabývá o pozorování v uměle vytvořených podmínkách. [17,73]

## 1.6 Uhlíkové kvantové tečky

### 1.6.1 Historie uhlíkových teček

Uhlíkové tečky byly prvně objeveny v roce 2004 skupinou Xu et al. [66] když prováděli čištění jednotěnných uhlíkových nanotrubic. Tento objev podnítil velký výzkumný zájem motivovaný cílem využití jejich fluorescenčních vlastností. Uhlíkové tečky byly zařazeny jako nová třída nano uhlíkových fluoroforů, které disponují dobrou elektrickou i tepelnou vodivostí, v základu velmi nízkou toxicitou, vysokou chemickou stabilitou, šetrností k životnímu prostředí, jednoduchou syntézou a výhodnými optickými vlastnostmi. Dále byly zkoumány hlavně kvůli jejich intenzivní a laditelné emisní fluorescenci, která umožňuje použití uhlíkových teček v biomedicině, optonice a katalýze chemických reakcí. Hodně byly diskutovány základní mechanismy, které vedou k fluorescenčním vlastnostem uhlíkových teček, a vše naznačovalo, že emise záření vzniká díky elektronovým přechodům v jádře tečky, ovlivněné efekty kvantového omezení. [61] [62] [63]

### 1.6.2 Vlastnosti a modifikace uhlíkových teček

Struktura jádra a modifikace obalu určuje celkové vlastnosti uhlíkových teček. Modifikace povrchu pomocí karboxylových skupin na obalu tečky přispívá k biokompatibilitě a k dobré rozpustnosti ve vodě. Tato povrchová úprava uhlíkových teček umožňuje i vodivost elektronů, které se pak řadí k protonově vodivým nanočásticím. Dále uhlíkové tečky jsou vhodné i pro pasivaci a

chemickou modifikaci různých polymerních, anorganických, organických a biologických materiálů. Povrchovou pasivací uhlíkových teček se zlepšují fluorescenční, tak i mechanické vlastnosti. Bylo zjištěno, že hydroxamové a amino kyseliny funkcionalizované na uhlíkové tečky mohou v odlišném pH měnit jejich zbarvení do barev trikolory, červené, žluté a zelené. Trikolora může být zachována ve filmové matici ORMOSIL.

Nejčastějším důvodem modifikací uhlíkových teček je zvyšování kvantového výtěžku. Pro zlepšení kvantového výnosu se obvykle používají metody povrchové pasivace či povrchového dopingu, aby došlo k zabránění znečištění povrchu uhlíkových teček prostředím, které by mohlo narušovat jejich fotoluminiscenční mechanismus. Pasivace se provádí obalením uhlíkových teček tenkou izolační vrstvou polymerních materiálů přichytávaných na povrch uhlíkových teček. Mezi časté pasivační látky patří polyethylenglykol, polyvinylpyrrolidon anebo třeba hovězí sérový albuminový protein (BSA).

[64, 65, 61,66]

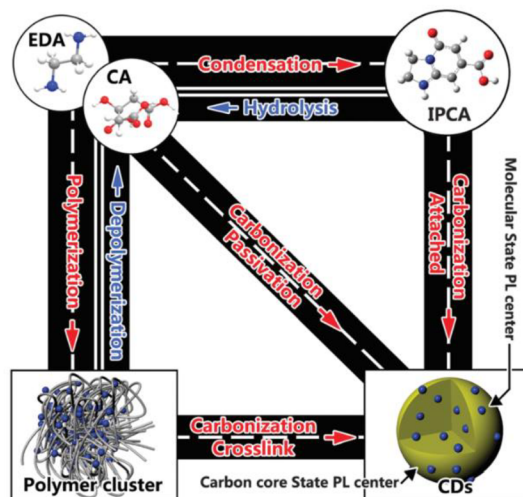
Kromě pasivace se používá i doping povrchu, kterým se na povrch přidávají specifické funkční skupiny nebo prvky, které zlepšují vlastnosti uhlíkových teček. Mezi hojně používané prvky aplikované při dopingu patří například fosfor, síra a dusík, přičemž právě dusík patří mezi prvky, který se používá nejčastěji, jelikož bylo prokázáno, že velice zlepšuje emisní fotoluminiscenci. Mechanismy, jimiž doping dusíku zvyšuje fluorescenční kvantový výnos uhlíkových teček, jakožto i strukturu silně N-dopovaných uhlíkových teček, jsou v literatuře velmi diskutovanými tématy. Skupina Zhou et al. při zkoumání elektronové struktury a fotoluminiscenčního mechanismu zjistila, že N doping je téměř jistě zodpovědný za modrou luminiscenci. Byla prozkoumána i syntéza nových nanokompozitů založených na uhlíkových tečkách s neobvyklými vlastnostmi. -Byl navržen nanokompozit obsahující CD a magnetické nanočástice  $Fe_3O_4$  určené jako prekurzory s nanozymetickou aktivitou.

[65, 66, 67]

## 1.7 Úvod do syntézy uhlíkových teček

Uhlíkové tečky jsou nanočástice složené převážně z uhlíku o maximální velikosti 10 nm. V roce 2004 byly objeveny fluorescenční fragmenty jednotěnných nanotrubic, což vedlo k následnému prozkoumávání možností syntézy, struktury společně s foto-luminiscenčním mechanismem, a jejich využití. Pro syntézu jsou hlavní dva základní mechanismy, a to buď metoda Top-down, kdy dochází ke štěpení větších molekul na menší, tento mechanismus je někdy nazýván řezání; a mechanismus Bottom-up, kdy dochází ke skládání menších fragmentů (molekul) do větší molekuly, tento proces je nazýván karbonizace. Dále existují další dvě rozdělení foto-luminiscenčního mechanismu pro syntézu CD. Nejčastěji používaným mechanismem je vytvořeno uhlíkové jádro s dokonalými krystaly s malým počtem defektů a modifikačních skupin a povrchový stav je určený hybridizací uhlíkové kostry a vazbami s modifikačními skupinami. [26]

Jednou ze základních a velice důležitých výchozích složek pro přípravu uhlíkových teček je kyselina citrónová (dále CA). Jedná se o organickou kyselinu se systematickým názvem 2-hydroxypropan-1,2,3-trikarboxylová či 3-karboxy-3-hydroxypentandiová kyselina, která se vyskytuje, jak vypovídá název, v citrusových plodech a je také součástí metabolického cyklu živočichů i rostlin. Nejčastěji je využívána při pyrolytických i karbonizačních procesech. Při těchto procesech bylo



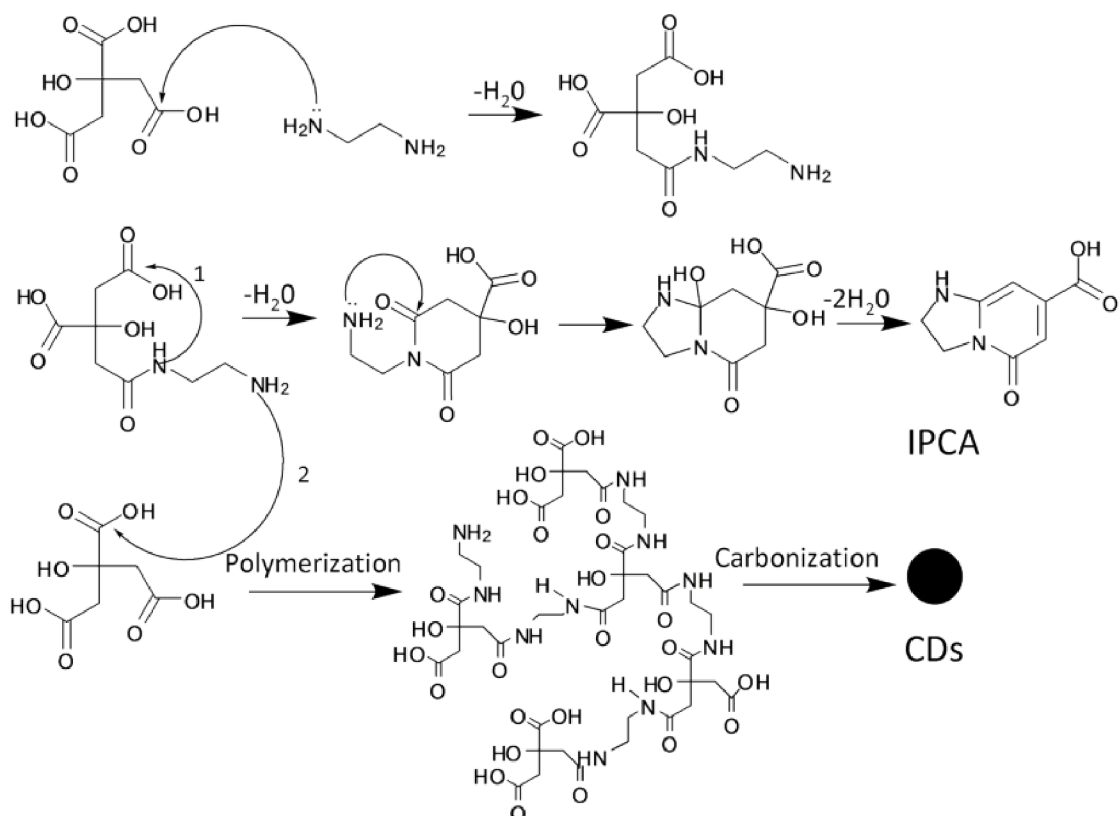
Obrázek 7 Schématické znázornění vztahu mezi produkty reakce CA a EDA [26]

dokázáno, že CA tvoří fluorescenční uhlíkové struktury, u karbonizačních procesů při mechanismu bottom-up vznikaly struktury s velkým kvantovým výtěžkem. Pomocí modifikací, někdy nazývaných doping či pasivace povrchu, lze posílit fotoluminiscenci uhlíkových teček na bázi CA. CD byly z CA a sloučenin obsahujících amino skupiny byly připravovány pomocí termických nebo mikrovlnných metod. Vědecký tým Bourlinos et al. uvedl, že některé sloučeniny amoniaku mohou být použity jako modifikátory povrchu QD. Tvzení bylo upraveno týmem Zhai et al., který ukázal CD z CA a primárních aminů, které byly považovány za N – modifikační prekurzory a povrchově pasivační látky. Mezi N-modifikační/pasivační látky patří i močovina a konjugovaná báze CA neboli citrát, který byl též zvolen jako účinný prekurzor pro syntézu CD. [26]

Skupina Yubina Songa ohlásila CD z CA a ethylendiaminu (dále jen EDA), která se vyznačovala velkým kvantovým výtěžkem, snadnou syntetizovatelností a dobrou biologickou komptabilitou, z čehož vyplynulo, že syntetizované CD mají velký potenciál pro aplikace. Bohužel důvod fotoluminiscenčního mechanismu zatím není znám, ale tento typ CD je považován za základní model, na kterém se zkoumá chemická struktura fotoluminiscenčního mechanismus. Nejprve byla provedena optimalizace podmínek syntézy a následně byl pročištěn CD pro snazší porozumění foto-luminiscenčnímu mechanismu. Bylo zjištěno, že při syntéze CD nevznikají jen uhlíkové tečky, ale i jiné fluorescenční uhlíkové struktury. Významnou nalezenou strukturou je imidazo[1,2-a]pyridin-7-karboxylová kyselina neboli IPCA. Následnou analýzou vzniklých uhlíkových struktur bylo zjištěno, že skutečným původcem foto-luminiscenčního jevu byla právě molekula IPCA. Praktickou syntézou v kombinaci s teoretickými výpočty bylo dokázáno, že vysoký kvantový výtěžek fotoluminiscenčního jevu byl přiřazen molekule IPCA. Díky výzkumu dalších složek vzniklých při reakci byl navrhnut model výsledné struktury IPCA, načež bylo zjištěno, že uhlíkové tečky jsou směsí IPCA a oligomeru kyseliny citronové a EDA s obsahem dvou foto-luminiscenčních center se dvěma hlavními foto-luminiscenčními stavy. [26]

## 1.8 Syntéza a přečištění CD

CD byly syntetizovány tepelnou úpravou CA a EDA za regulace vstupních podmínek, které ovlivňovaly výsledek. Důležité faktory reakce byly různé poměry reaktantů, pH a teplota reakce. Pro zajištění nejvyšší čistoty CD byl stanoven poměr CA: EDA 1:1 a počáteční teplota byla navržena 200°C, přičemž při těchto podmínkách je dosažen nejvyšší výtěžek. Pro úpravu pH byly použity kyseliny chlorovodíková nebo hydroxid sodný. [26]



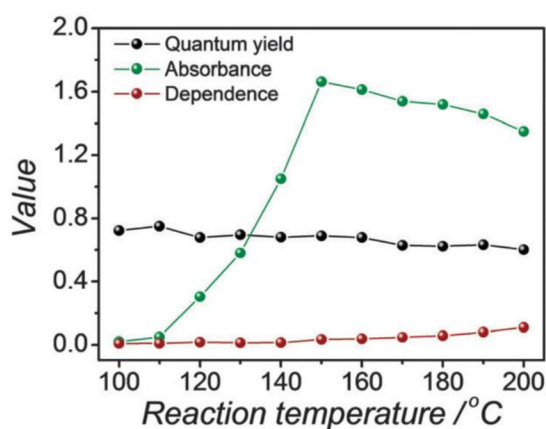
Obrázek 8 Upravený mechanismus reakce příprav CD z CA a EDA navržené Yubinem Songem [26]

Pro analýzu uhlíkových teček byly použity absorbanční záření, kvantový výtěžek  $\lambda_{EX}$  (vlnová délka excitovaného světla) d níže vysvětlený poměr  $D_{EP}$ . Absorpční vrcholy IPCA jsou kolem 340 nm, zatímco absorbanční CA a EDA je v této oblasti skoro nulová při 300násobně zředěném roztoku odebraném z reakční nádoby. Větší hodnoty absorbanční indikují větší hodnoty vzniklého produktu. Kvantový výtěžek byl měřen srovnávací metodou, kde referenční látka je chinin-sulfát. Z hodnoty kvantového výtěžku vyplývá účinnost foto-luminiscence. Poslední kvantifikační hodnotou je  $D_{EP}$ , která je kvantifikací chování fosfo-luminiscence. Hodnota  $D_{EP}$  udává poměr dvou foto-luminiscenčních stavů, kde  $I$  označuje intenzitu foto-luminiscence při dané vlnové délce. Hodnoty vlnových délek byly zvoleny z vlnových délek deexcitace jednotlivých foto-luminiscenčních stavů, kdy vlnová délka deexcitace uhlíkového jádra je 440 nm a celkového molekulárního stavu 360 nm. Pokud by spektra neměla mezi sebou žádnou závislost, byla by hodnota  $D_{EP}$  velice nízká, zatímco spektra na sobě závislá by vykazovala vyšší hodnoty. [26]

$$D_{ep} = \frac{I_{440 EX}}{I_{360 EX}}$$

Počáteční molární poměr reaktantů, podíl označený jako hodnota R (CA:EDA), ovlivňuje kvantový výtěžek a množství vzniklých CD. Při reakci docházelo k zajímavým jevům. Pokud hodnota R byla nízká, byl kvantový výtěžek vysoký, ovšem pro velmi nízké či extrémně vysoké hodnoty R byl kvantový výtěžek minimální. Vodný roztok CD měl adsorbční pás s maximem kolem 350 nm, a tedy zasahoval až do oblasti viditelného světla, což dávalo roztoku žluté zbarvení. Dalším pozorovaným jevem bylo, když hodnota R byla rovná 1, tak roztok byl velice tmavý. Předpokládaným vysvětlením tohoto jevu byla velká koncentrace uhlíkových jader. Počáteční hodnota pH byla velice důležitá, jelikož při nízkých hodnotách pH byly CD závislé na  $\lambda_{EX}$  s malým kvantovým výtěžkem. Když následně došlo ke změně pH z nízkého na vysokou, tak se hodnota  $\lambda_{EX}$  přesunula do oblasti červeného viditelného spektra. Při neutrálním pH byla vysoká výnosnost reakce a v lehké zásaditém prostředí došlo k velkému kvantovému výtěžku. [26]

Reakční teplota hraje důležitou roli při syntéze a její regulací se dají měnit vlastnosti vzniklých CD. Při zvyšování teploty se CD polymerního charakteru mění na tečky charakteru karbogenicího. Při teplotách vyšších jak 200°C lze získat CD s nižším kvantovým výtěžkem, ale větší závislostí  $\lambda_{EX}$ . V oblasti teplot od 100°C do 200°C byl luminiscenční vrchol při různých teplotách v podstatě stejný, ale při vyšších teplotách se zvyšovala absorbance ve viditelné oblasti. Největší hodnota kvantového výtěžku byla při teplotách 140°C-150°C. Jako modelový vzorek byly zvoleny CD připravené při teplotě 140°C-150°C a neutrálním pH, kdy přebytky reaktantu byly odstraněny pomocí dialýzy přes dialyzační vak 3500 D. Při analýze hmotnostních spekter při použití jemných ionizačních technik byl nalezený nejsilnější pík v oblasti o molární hmotnosti 180 g/mol. Molekula se specifickou fotoluminiscencí v modrém viditelném spektru byla určena jako molekula s hmotností 180 g/mol. Pro objasnění chemické struktury fluoroforu musely být od sebe separovány jednotlivé produkty. CD připravené za

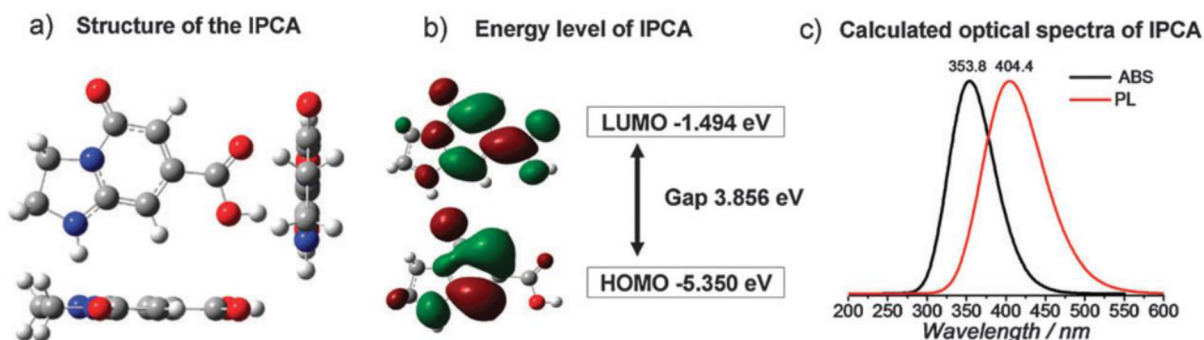


Obrázek 9 Graf Závislosti vlastností CD na reakční teplotě [26]

teploty 140°C (označeno CD-140) byly odděleny pomocí sloupcové chromatografie na oxidu křemičitém. Bylo získáno několik šarží s tím, že šarže číslo 1 vykazovala nejsilnější fluorescenci, ale její charakterizace ukázala, že se jedná o žlutý prášek obsahující spíše volné molekuly než nano-tečky. [26]

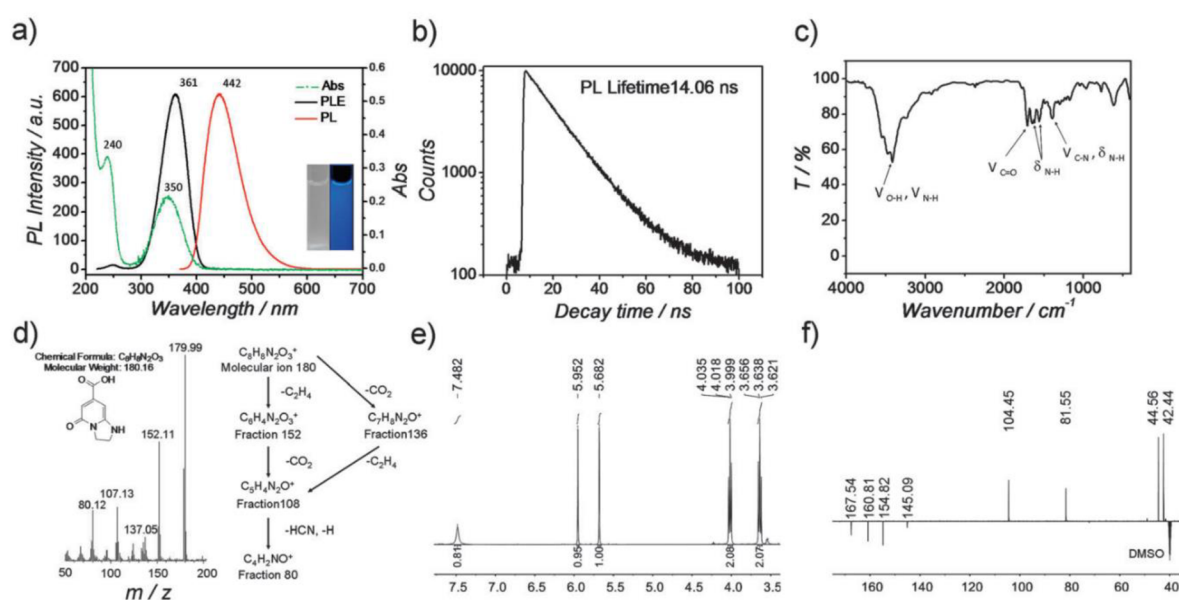
## 1.9 Funkce IPCA v CD

Na základě výsledků molekulární analýzy a hmotnostních spekter byla struktura molekul v první řadě určena jako shodná se strukturou molekuly IPCA. Model struktury, energetické stavy a vypočtená optická spektra čisté IPCA jsou znázorněna na obrázku č. 10.

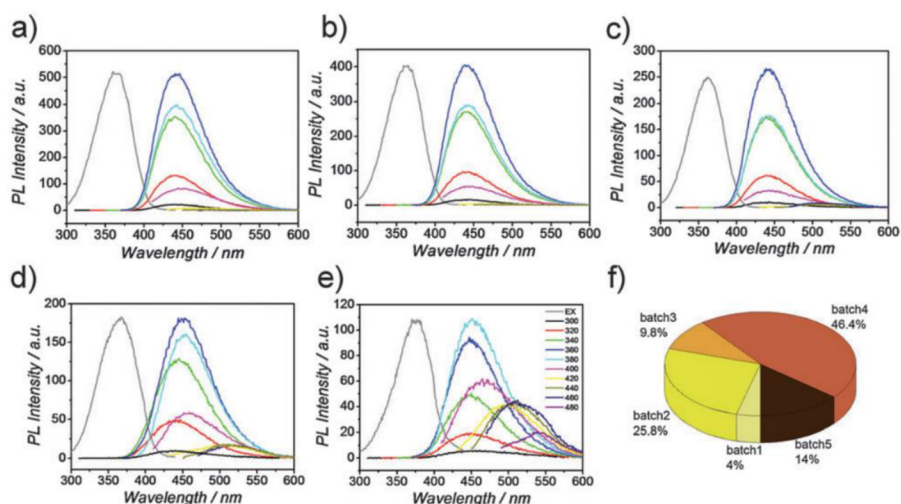


Obrázek 10 Výsledky výpočtů programu Gaussian: a) optimalizované konformace IPCA. b) Hraniční orbitální energie IPCA. c) Vypočtená Absorbance a PL spektra z Gaussianu [26]

Na obrázku 11a, je dále ukázána silná foto-luminiscence v UV oblasti při 240 nm a 350 nm. Spektrum CD bylo velice podobné jako spektrum IPCA, což dokazuje, že molekula IPCA hodně přispívá k absorpci modrého světla. Molekula IPCA ve vodném roztoku o koncentraci 0,01 mg/l má absorpční koeficient 0,21 a jeho molární absorpční koeficient je  $3780 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  a kvantový výtěžek byl ve vodném roztoku 85,84 % a v prášku 0,97 % a životnost excitovaného stavu byla 14,06 ns. Jako doplňková technika pro analýzu IPCA byla použita infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací. IPCA byla dále analyzována pomocí programu Gaussian, čímž došlo k potvrzení její optimální struktury. Většina atomů zůstává v rovině s konjugovanými cykly, což je považováno za původ luminiscence. LUMO pásmo bylo stanoveno na -1,494 eV a HOMO na -5,350 eV a předpokládaná absorpce a foto-luminiscence téměř odpovídá teoretickým výsledkům. [26]



Syntéza IPCA byla provedena za laboratorního tlaku z CA a EDA rozpuštěném v 1-methoxy-2-(2-methoxyethoxy)ethanu. Rozpouštědlo bylo zvoleno z důvodu dobré teplotní stability a dostačující polariry. Přítomnost IPCA byla potvrzena hmotnostní spektroskopii, ačkoliv tato metoda nebyl tak výnosná, jako metoda hydrotermální, tak touto metodou bylo dokázáno, že IPCA jde získat pomocí základních organických syntéz. Pro separaci byla zvolena sloupcová chromatografie, ač se nemusí jednat o nejúčinnější separační metodu, jelikož se polární amino a karboxylové skupiny mohou zachytit na chromatografické koloně čili dojde ke snížení separační účinnosti. Vzniklé CD vykazovaly dobrou rozpustnost ve vodných roztocích a malou v organických rozpouštědlech, extrakce byla prováděna z vodného roztoku CD-140. Jako separační roztok byl zvolen ethyl-acetát z důvodu dostatečné polariry pro částečné rozpouštění IPCA a udržování fázového rozhraní, aby uhlíková jádra zůstala ve vodném roztoku. Touto metodou lze získat čisté IPCA, o čemž svědčí naměřená spektra vodíková spektra magnetické rezonance. [26]



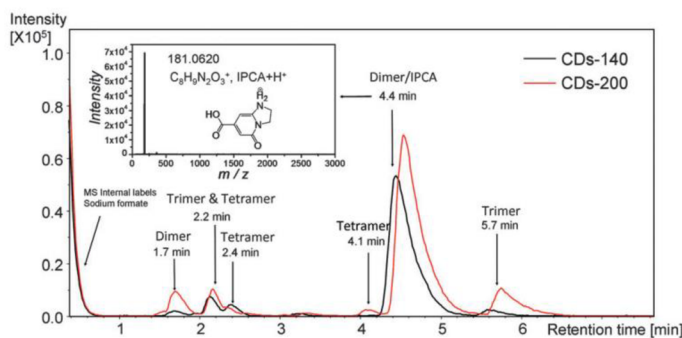
Obrázek 12 foto-luminiscenční spektra 5. šarží IPCA (a-e) graf F) je znázornění přibližného hmotnostního zastoupení dané šarže [26]

Jestliže je IPCA důležitým fotoluminiscenčním centrem u CD, lze vlastnosti CD vysvětlit z nového hlediska nezávislosti  $\lambda_{EX}$  na foto-luminiscenci. IPCA je v pevném skupenství stabilní látkou a nedochází ani k odpařování ani k rozkladu. Problém nastal u vodných roztoků, kde dochází k ovlivnění kyslíkem a/nebo světlem. Zde je stabilita IPCA nižší a dochází k ovlivnění foto-luminiscenčního jevu. V průběhu dní se bezbarvý roztok IPCA změnil na žlutý a poté na oranžový roztok a došlo k poklesu kvantového výtěžku z 85,84% na 74,83%. Při vystavení IPCA záření v UV oblasti nedocházelo ke změnám. Byla vyslovena teorie, že změnu foto-luminiscenčního mechanismu mohla způsobit oxidace některých amino skupin, popřípadě změna izomerace amino skupiny způsobená světlem. Analýzy byly prováděny pomocí nukleární magnetické rezonance. [26]

Ve druhé a třetí šarží bylo ukázáno pomocí vodíkových spekter magnetické rezonance, že šarže obsahují více nečistot a více IPCA, což vedlo k tmavší barvě roztoku. Další součástí těchto šarží byly oligomery vzniklé kondenzací CA a EDA, což jsou nízkomolekulární sloučeniny složené z merů, které byly hlavními sloučeninami těchto šarží. Jako další produkty byly detekované di – až tetra-mery. Detekce byla prováděna pomocí kapalinové chromatografie s hmotnostní spektrometrií. Oligomery s vyšším stupněm polymerace jsou pomocí této metody obtížně detekovatelné. Před samotnou charakterizací byly CD přečištěné dialýzou, jelikož pomocí této metody není uhlíkové jádro detekovatelné, a navíc by mohlo dojít k poškození chromatografické kolony. Stále však nebylo prokázáno, zda vzniklé oligomery přispívají do fotoluminiscence CD, i když oligomer s podobnou strukturou jako IPCA také vykazoval fluorescenci, ale s nižším kvantovým výtěžkem. [26]



4. a 5. šarže byly frakce zachycené na koloně, jejichž výsledné roztoky byly tmavé a s menší



Obrázek 13 Chromatogram LC-MS CD-140 a CD-200 [26]

foto-luminiscencí než šarže předchozí. V těchto frakcích nebyl pozorovaný žádný signál ve vodíkových spektrech magnetické rezonance, což může vyplývat z nehomogenosti chemických struktur nebo špatné rozpustnosti dimethylsulfoxidu (DMSO), který byl použit jako rozpouštědlo. Frakce byly považované za CD, které vznikly polymerizací a karbonizací CA. Aby byly odděleny od původních uhlíkových teček, byly tyto molekuly nazvané uhlíkovým jádrem. Uhlíkové jádro je nano-struktura, která je spojená s oligomerem nebo IPCA na jeho povrchu nebo vnitřní části. Větší množství uhlíkových jader lze získat pomocí syntézy za vyšší teploty. Nejvíce uhlíkových jader bylo získáno při syntéze za teploty 200°C (označeno CD-200). Experimentální pozorování ukázalo, že se jedná o směs koloidních a nano-struktur o velikost 2–6 nm a IPCA. Agregace těchto struktur může být původcem foto-luminiscence v pevné formě IPCA a CD. [26]

## 1.10 Foto-luminiscenční stavy v CD

CD obsahují jako své komponenty uhlíková jádra, oligomery a IPCA, která zároveň je považována za hlavní centrum foto-luminiscence a je i základním materiálem molekulární struktury CD. Zároveň byly nějaké foto-luminiscenční jevy objeveny i v uhlíkovém jádru. Na jedné straně měly vodné roztoky obsahující uhlíkové jádra chování závislé na  $\lambda_{EX}$  a na základě dynamických spekter fluorescenčních spekter bylo sponzorováno, že životnosti foto-luminiscenčního stavu je složena z průměrné foto-luminiscence, která je závislá na změně  $\lambda_{EX}$ . Na základě této informace bylo zjištěno, že uhlíkové jádro vykazuje fluorescenční aktivitu a tento stav je označován jako uhlíkový jaderný stav, který je odlišný od molekulárního stavu. Je nepochybné, že uhlíková jádra získaná pomocí kolonové chromatografie obsahují IPCA (Indolové polykarboxylové kyseliny), které jsou označovány jako tečky. Bylo proto nutné připravit samotné uhlíkové jádro, které bylo připraveno z CA při 200°C bez přidání dalších reakčních činidel. Vzniklá uhlíková struktura byla pozorována pomocí transmisního elektronového mikroskopu. Vodný roztok vzniklé struktury vykazoval slabou foto-luminiscenci v oblasti modrého světla, která byla závislá na  $\lambda_{EX}$ , které se velice podobala chování uhlíkových jader oddělených z CD. Uhlíkové jádra byla připravena i při teplotě 140°C, ale vykazovala výrazně nižší fotoluminiscenci. Na rozdíl od CD-140 vykazovala uhlíková jádra-140 závislost  $\lambda_{EX}$  na foto-luminiscenci. Životnost fotoluminiscence uhlíkových jader-140 byla nižší než u CD-140, ale na rozdíl od CD-140 vykazovala velké sklony k rozpadu. Strukturální základ fotoluminiscenčního centra byl připsán struktuře podobné grafenu. [26]

Po přidání EDA do systému došlo ke složitějším situacím, jelikož došlo ke tvorbě IPCA i oligomerů, protože EDA může fungovat jako spojovací článek mezi CA a uhlíkovými jádry čili došlo k jeho pasivaci. Při adici CA byl poměr uhlík/dusík vyšší, což naznačuje, že CA se může podílet na reakci více a regulací CA/EDA lze ovlivnit strukturu a foto-luminiscenční chování. To může vést ke vzniku CD

se silnou nehomogenitou a dispergovatelností. Toto jsou důvody, proč ještě nebyly objasněny chemické struktury a foto-luminiscenční mechanismy, jelikož je to velice složité, ale výzkum stále probíhá. Při porovnání s fluorofory s vysokým kvantovým výtěžkem se očekávalo, že uhlíková jádra budou mít nízký kvantový výtěžek a zřejmou závislost  $\lambda_{EX}$  na fotoluminiscenci. Studie zjistila, že fotoluminiscence některých CD pochází ze specifických okrajových stavů, které se skládají z několika atomů uhlíku na uhlíkové kostře či okrajových skupin s C=O. Vyhodnocením bylo navrženo, že krajní skupiny na struktuře uhlíkových jader podobné IPCA mohou být základní příčinou IPCA. [26]

## 1.11 Vztah mezi IPCA a uhlíkovými jádry

Silné foto-luminiscenční vlastnosti CD byly připisovány převážně IPCA. Nejprve byly prodiskutovány možnosti propojení chemického systému. První zvláštní jev nastal, když byly CD čištěny pomocí dialýzy. Roztoky v dialyzačním vaku i mimo něj vykazovaly modrou fluorescenci. Z toho vyplývá, že IPCA může existovat navázána na CD, tak i ve volné formě. Vazba IPCA s CD může být způsobena kovalentní vazbou, fyzikálními nebo supra-molekulárními interakcemi. Druhý, níže uvedený, jev byl překvapující, protože bylo předpokládáno, že reaktanty jsou v rovnováze. V systému se však objevilo mnoho reverzibilních tendencí ke kondenzaci a hydrolyze. Jak bylo v předchozích oddílech psáno, kondenzací CA a EDA vznikají oligomery a polymery v různém polymeračním stupni, mezi nimi i IPCA, která se dá považovat za dimer s vysokou termodynamickou stabilitou a dále vzniká uhlíkové jádro jako produkt extrémní dehydratace. Poté, co čistá IPCA prošla hydrotermálním procesem, došlo ke snížení kvantového výtěžku, tento jev naznačuje, že u IPCA může dojít k přeměně na uhlíkové jádro při vyšších teplotách. [26]

Pomocí chemické rovnováhy lze vysvětlit hodně jevů v CD, přičemž tato rovnováha jde ovlivnit spoustou faktorů. Mezi tyto faktory patří poměr výchozích látek, pH, kdy neutrální prostředí je nejvýhodnější při tvorbě IPCA a při hodnotě R rovno jedné vzniká nejvíce uhlíkových jader. Teplota sice ovlivňuje chování CD, ale z výsledků kapalinové chromatografie s hmotnostní spektrometrií u CD-200 a CD-140 bylo odpozorováno, že by mohly obsahovat stejné komponenty a teplotou je ovlivněn jen jejich poměr. Oligomery byly dominantní složkou v CD připravených za nižších teplot, zatím co uhlíková jádra měla větší četnost u CD připravených za vyšších teplot, zřejmě kvůli karbonizaci CA. [26]

## 1.12 Syntézy jednotlivých složek

### 1.12.1 syntéza CD

CA byla zakoupena od společnosti Aladdin (Čína), jedná se o CA o čistotě 99,5 %. EDA byl zakoupen od firmy Alfa Aesar (USA), jedná se o EDA o čistotě 99 %. Samotné CD byly syntetizovány pomocí metody Bottom-up pomocí karbonizace. 1 mmol CA (0,1921 g) bylo rozpuštěno s 1 mmol (67 ml) EDA v 10 ml demineralizované vodě. 25 ml vzniklého roztoku bylo převedeno do autoklávy s teflonovým povrchem, kde byl zahříván na teplotu 140°C po dobu 10 hodin a následně byl nechán samovolně zchladnout na pokojovou teplotu, vznik CD-140. Tento proces byl opakován s jinými výchozími teplotami a jiným poměrem reaktantů. [26]

### 1.12.2 Přečištění IPCA

Získaný roztok ze syntézy, volně vytemperovaný na pokojovou teplotu, byl odpařen pro získání práškové formy CD. Prášek byl dále separován pomocí kolonové chromatografie, kde jako stacionární fáze byla zvolena oxid křemičitý a jako mobilní fáze byla použita směs methanol/ethyl-acetát v poměru 2:1. První bezbarvá šarže, která vykazovala vysokou foto-luminiscenci, byla čistá IPCA. Další metoda

získání čisté IPCA bylo rozpuštění 0,5g CD v 50 ml demineralizované vody a extrahování do ethylacetátu a pak následném sušení ve vakuové rotační odparce. [26]

### 1.12.3 Syntéza uhlíkových jader

Uhlíkové jádra byla připravena rozpuštěním 5 mmol CA v 10 ml demineralizované vody. Roztok byl dále převeden do autoklávu s teflonovým povrchem, kde byl zahříván na teplotu 140°C po dobu 8 hodin a následně byl nechán samovolně zchladnout na pokojovou teplotu, vznik uhlíkových jader-140. [26]

## 1.13 Úvod do výpočetní chemie

Výpočetní chemie je teoretické odvětví chemie, které využívá počítačových simulací při řešení chemických problémů. Využívá poznatků teoretické chemie, které jsou zakomponovány do specifických počítačových programů. Výpočetní chemie se používá při řešení kvantově mechanických stavů látek, které jsou analytickými metodami těžko zjistitelné. Výhodou výpočetní chemie je doplňování poznatků o analyzovaných látkách a zároveň i k předpovídání chování látek neznámých. Mezi předpovídané vlastnosti patří struktura molekul, absolutní a relativní energie, hustota elektrického náboje, dipólové momenty, vibrační frekvence, spektroskopické veličiny a průběhy kolize a interakce s jinými částicemi. Kvůli velkým požadavkům na výkon výpočetního zařízení dochází zde k aproximacím, které zahrnují zjednodušené formy, aby došlo k usnadnění výpočtu nebo k jeho urychlení. Dochází ke dvěma typům aproximace, kdy první typ je zjednodušení rovnic a druhý typ je omezení velikosti systému. Máme dvě základní metody výpočetní chemie, a to buď empirické nebo semi-empirické metody, které využívají vyzkoumané vstupní parametry a metodu ab-initio využívající principy kvantové mechaniky a základních fyzikálních konstant. Mezi nejčastější aproximace patří Born – Oppenheimerova aproximace, která ulehčuje řešení Schrödingerovy rovnice za předpokladu, že jádra atomů zůstávají nehybné a aproximace plochy potenciální energie. Empirické metody spadají do kategorie chem-informatiky, která využívá principu strojového učení založeného na fyzikálně-chemických metodách. [27, 28, 30]

### 1.13.1 Metody Ab initio

Programy pro Ab initio metody jsou postupy založené na kvantově-mechanických technikách, které řeší Schrödingerovu rovnici s molekulárním hamiltoniánem. Rovnice nezahrnují žádné empirické parametry a jsou odvozeny přímo z teoretických principů a nejsou zde zahrnuty experimentální data. Nejedná se o přesné hodnoty, ale výpočty dávají přibližné hodnoty. Z toho vyplývá, že počáteční aproximace musí být řádně definována, aby bylo možné poté řešit chybové meze. [28, 29]

Nejjednodušší typem Ab initio postupů pro výpočty elektronové struktury je metoda Hartree – Fock s rozšířením molekulární orbitální teorie, ve které dochází k zanedbání interakce elektron – elektron. Jelikož jsou tyto metody tlačeny na hranice svých možností, výsledky se přibližují k výsledkům řešení nerelativistické Schrödingerovy rovnice. Pro získání přených hodnot je nutné zahrnout do výpočtů spinové a relativistické orbitaly důležité pro těžké atomy. Při výběru metody je nutné zvolit sadu funkcí, které se používají k rozšíření molekulárních orbitalů pomocí lineární kombinace atomových orbitalů. Ab-initio postupy musí definovat úroveň teorie a základní sadu. Celková molekulární energie je hodnocena jako funkce molekulární geometrie neboli povrch potenciální energie. Povrch potenciální energie se využívá pro určení dynamiky reakcí a stacionární body na ploše jsou předpoklady izomerů a různých přechodných struktur. Důležitým cílem je stanovení a výpočet termochemických veličin, mezi které patří entalpie či chemická přesnost. Chemická přesnost je

veličina, která určuje předpověď realistických chemických struktur. Ab initio postupy se nazývají kompozitní metody kvantové chemie. [28, 29, 31]

### 1.13.2 Kompozitní metody kvantové chemie

Kvantová chemie je založena na několika samostatných simulačních metodách. Kombinuje základní sadu s vysokou úrovní teorie, která je složena z teorií o nižší úrovni zkombinovaných se základními sadami. Využívají se k výpočtům termochemických veličin, mezi které patří atomizační a ionizační energie, entalpie a elektronová afinita. [34, 33]

#### 1.13.2.1 Gaussian-2 (G2) teorie

G2 je založena na 7 výpočtech:

- 1) molekulární geometrie je získána optimalizací Møller – Plessetova teorie perturbací s použitím 6-31G (d) základna a všechny elektrony zahrnuté do poruchy.
- 2) Nejvyšší úrovní teorie je kvadratická konfigurační interakce výpočet s jednoduchým a dvojitým buzením a trojnásobným příspěvkem buzení (QCISD (T)) s Sada základů 6-311G (d)
- 3) Účinek polarizačních funkcí se hodnotí pomocí výpočtu Møller – Plessetova teorie perturbací se sadou základů 6-311G (2df, p)
- 4) Účinek difuzních funkcí se hodnotí pomocí výpočtu Møller – Plessetovi teorie perturbací s množinou základů 6-311 + G (d, p)
- 5) Největší základna je 6-311 + G (3df, 2p)
- 6) Hartree – Fock optimalizace geometrie s bází 6-31G (d)
- 7) Výpočet frekvence se sadou základů 6-31G (d) pro získání vibrační energie nulového bodu (ZPVE)

[34, 33]

#### 1.13.2.2 Gaussian-3 (G3) teorie

G3 teorie je obdobná teorii G2, jen dochází ke změně základního souboru 6-311G na 6-31G a Møller – Plessetova teorie perturbací požívá větší základ který je nazýván G3large. Elektrony zde nekorelují jen s valenčními elektrony, jako v G2, ale je zde zohledňována i spin-orbitální korelace. [33, 34]

#### 1.12.4.3 Gaussian-4 (G4) teorie

Teorie G4 je složena z předchozích Gaussových teorií se snahou posunout G3 teorii dále. Toto zahrnuje zavedení exploračního systému pro získání základních Hartree-Fockových energií, použití termochemických korekcí, úrovní B3LYP / 6-31G (2df, p), geometrii, nahrazením bodového výčtu QCIST (T) za CCSD (T) a přidáním polarizačních funkcí do Møller – Plessetova teorie perturbací. Metoda využívající G4 teorii bývá používána pro prvky první řady (Na – F), druhá řady (Na – Cl) a třetí řady A prvků. [34, 33]

### 1.12.1 Metoda založená na teorii funkcionálu hustoty (DFT)

Jedná se o metodu využívanou u kvantově mechanických výpočtů pro výpočty elektronových struktur. Popularita metody DFT je dána její přijatelnou náročností pro výpočty, která o moc nepřevyšuje metodu dle Hartreeho-Focka, přestože jsou výsledky daleko přesnější, jelikož zahrnují korelační energii. Dále nepracuje se složitou vlnovou funkcí o  $3N$  souřadnic vektorů, ale s elektronovou hustotou, což je funkce pouze o třech prostorových souřadnicích. Ačkoliv pořád dochází ke zlepšení metody, stále je problém pro použití DFT pro popis přechodových stavů i pro mezimolekulární interakce. V případě užití v materiálových vědách, ab initio metody DFT používají předpovědi chování materiálu na základě kvantově mechanických výsledků a neberou v úvahu vyšší parametry, jako jsou například základní vlastnosti materiálu. [46]

#### 1.12.1.1 Funkcionály v DFT

Pro lepší porozumění funkcionálu je vhodné nejprve si vysvětlit, jak fungují běžné funkce. Běžná funkce přijímá nezávislou proměnnou, obvykle číslo, a poskytuje výstup, jiné číslo. Tedy funguje jako zobrazení mezi prostorem čísel, kdy dojde k převodu jedné hodnoty na jinou hodnotu. Funkcionál pracuje podobným způsobem, s tím rozdílem, že místo čísla je vstupem funkce. Funkcionál tedy přijímá funkci jako argument a poskytuje jinou funkci jako výstup. Jednoduše řečeno, funkcionál zobrazuje z prostoru funkcí do prostoru funkcí. Mezi jednoduché příklady funkcionálů patří například určitý integrál, který může mít následující zápis:

$$F[f(x)] = \int_a^b f(x) dx$$

Do určitého integrálu v kvantové mechanice dosadíme funkci a výsledkem je číslo, které reprezentuje energii. Tento výraz je příkladem základního funkcionálu ve kvantové mechanice pro výpočet energie.

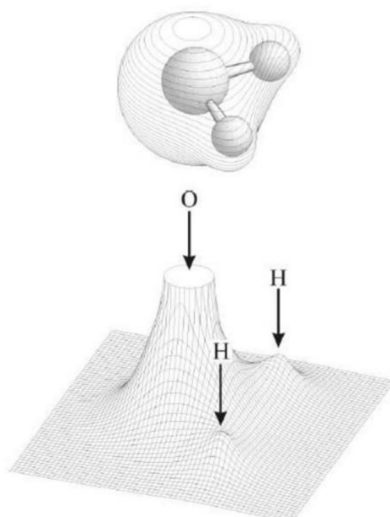
$$E[\psi] = \int \psi^* \hat{H} \psi d\tau$$

Funkce a funkcionály mají i stejné vlastnosti, mezi které patří i maximum a minimum, dále existují i různé analogie k derivaci funkce čili mluvíme i o variaci funkcionálu. U variací funkcionálu je důležité, jak se mění hodnota funkcionálu, když dojde k mírné změně funkce a dá se tak dokázat, že minimum funkcionálu je jeho variace nulová a můžeme tak napsat zjednodušené formy variací jako je třeba simplifikovaná forma energie:

$$\delta E[\Psi] = 0$$

Po tomto vysvětlení se můžeme vrátit k hodnotě, která je důležitá pro DFT, a to je elektronová hustota která se značí  $\rho(r)$ . Výhoda elektronové hustoty na rozdíl od vlnové funkce je, že elektronová hustota má přímý fyzikální význam. Jedná se totiž o pravděpodobnost, že se elektron nachází v nějakém bodě v prostoru. Je důležité porozumět rozdílu mezi elektronovou hustotou a čtvercem vlnové funkce, kdy čtverec vlnové funkce udává pravděpodobnost výskytu prvního elektronu v bodě  $r_1$  se spinem  $m_{s1}$ , druhého elektronu v bodě  $r_2$  se spinem  $m_{s2}$ , atd. Jedná se tedy o velice náročné výpočty se  $4N$  proměnnými, kde  $N$  je počet elektronu, zatímco elektronová hustota pracuje pouze se třemi proměnnými, ale přesto má elektronová hustota a vlnová délka mezi sebou souvislost dle vztahu:

$$\rho(r) = N \int |\Psi(r_1, r_2, r_3, r_4, \dots, r_n)|^2 dr_2 \dots dr_n$$



Obrázek 14 Elektronová hustota vody [45]

Provede-li se integrace čtverce vlnové funkce pro všechny ostatní elektrony kromě prvního, dochází ke zjištění pravděpodobnosti přítomnosti libovolného elektronu, přičemž poloha ostatních elektronů není předmětem zájmu a vyžaduje se integrace v tomto ohledu. Tento postup by měl být rovněž aplikován na druhý, třetí až n-tý elektron. Vzhledem k antisymetrii vlnové funkce by výsledek byl totožný. Z toho vyplývá násobící faktor  $N$ . Pro elektronovou hustotu platí:

$$\rho(r) > 0$$

Pokud provedeme integraci elektronové hustoty přes celý prostor, získáme celkový počet elektronů:

$$\int \rho(r) dr = N$$

V oblasti jader je elektronová hustota největší hodnotou, neboť elektrony budou preferovat blízkost kladně nabitých jader, což odpovídá maximalizaci funkcionálu.:

$$\lim_{r_i \rightarrow 0} \left[ \frac{\rho}{\rho r} + 2Z_a \right] \bar{\rho}(r) = 0$$

kde  $\bar{\rho}$  je angulárně zprůměrovaná hodnota elektronové hustoty a  $Z_a$  je náboj příslušného atomového jádra. Z těchto vlastností je známo, že při znalosti elektronové hustoty mohou být získány informace o počtu elektronů, poloze a náboji jader, což jsou informace potřebné ke specifikaci molekulárního hamiltoniánu:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \Delta_i + \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^K \frac{Z_a}{r_{iA}}$$

Pro účely zjednodušení byl v této formulaci vynechán faktor, který popisuje odpuzování mezi jednotlivými jádry. Tento faktor je v rámci Born-Oppenheimerovy aproximace považován za konstantní. Pokud je hodnota elektronové hustoty známa, můžeme pomocí řešení Schrödingerovy rovnice získat energii a k ní příslušnou vlnovou funkci. [46, 47, 48, 74, 75]

### 1.12.1.2 Hohenbergovy-Kohnovy teorémy

Hohenberg s Kohnem publikovali článek, který obsahoval dva teorémy, které odstartovaly vývoj DFT metod. K pochopení teorému je důležité definovat pojem externí potenciál neboli  $v_{ext}$ , který určuje, v jakém vnějším poli se elektrony nachází. V zápise hamiltoniánu má externí potenciál následující tvar:

$$v_{ext} = \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^K \frac{Z_A}{r_{iA}}$$

Jedná se o celkovou interakci elektronů s coulombickým potenciálem atomových jader, která je nazývána externím potenciálem. Termín "externí" je používán, protože metody DFT se zaměřují na elektronický aspekt a nebere v úvahu pohled jader. První teorém DFT poukazuje na významnost elektronové hustoty jako základní veličiny:

*„Pro libovolný systém interagujících elektronů je externí potenciál  $v_{ext}$  jednoznačně určen elektronovou hustotou“*

Z toho vyplývá, že při jednoznačně určeném externím potenciálu je možné znát hamiltonián a vlnovou funkci. Tím je umožněno sčítat vlnovou funkci a energii, které jsou zcela určeny pouze elektronovou hustotou. Elektronová energie se tedy stává funkcí elektronové hustoty:

$$E_{el} = E_{el}[\rho]$$

Kdyby elektronová hustota byla známa a spolu s ní byl znám také funkcional, mohou být získány energie bez nutnosti řešit vlnové funkce a Schrödingerovu rovnici. Přesný tvar Hohenbergova-Kohnova funkcionalu  $F_{HK}[\rho]$  není dodnes znám.

Druhý Hohenberg-Kohnův teorém říká metodu výpočtu elektronové hustoty a zní následovně:

*Předpokládejme, že danému externímu potenciálu  $v_{ext}$  přísluší elektronová hustota  $\rho_0$ . Pak pro jakoukoli jinou elektronovou hustotu  $\rho'$  bude platit:*

$$E[\rho_0] < E[\rho']$$

Jedná se o variantu k variačnímu principu. [74]

### 1.12.1.3 Kohnovy-Shamovy rovnice

K přibližnému řešení určení funkcionalu  $F_{HK}[\rho]$  pomáhají Kohnovy-Shamovy rovnice, ve kterých je zahrnutá coulombická interakce elektronů a korelační a výměnné efekty a samotná kinetická energie elektronů, která je nejsložitější částí pro vyjádření funkcionalu pro kinetickou energii. Pokud jsou k dispozici  $N$  elektronů, kde  $i$ -tý elektron je umístěn v molekulovém orbitalu  $\phi_i$ , kinetická energie může být vyčíslena pomocí následujícího vztahu.:

$$E_{kin} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \int \phi_i \Delta_i \phi_i dr_i$$

Tímto je spočítána energie pro elektron popsaný jedno elektronovou vlnovou funkcí čili orbitalem, takto postavená teorie definujeme fiktivní systém mezi sebou neinteragujících elektronů stejně jako v Hartreeho-Fockově teorii, kde elektrony mezi sebou interagují pouze pomocí efektivních potenciálů, který je zvolen tak, aby elektronová hustota byla rovna hustotě reálného systému čili funkcional bude vyjádřen následovně:

$$E_{[\rho]} = T_{n[\rho]} + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r_1) - \rho(r_2)}{r_{12}} + V_{nekl}(\rho) + \{T_{|\rho|} - T_{n|\rho|}\} + \int v \rho dr$$

kde  $T_{n[\rho]}$  je kinetická energie neinteragujícího systému, druhý člen rovnice odpovídá mezi elektronové repulzi, přičemž je dělen dvěma, aby nebyla interakce vyhodnocena dvakrát;  $V_{nekl}$  zahrnuje korelační a výměnnou energii elektronů, člen ve složené závorce je rozdíl kinetických energií reálného a neinteragujícího systému a konečný člen odpovídá interakci elektronů s jádrem. Při sjednocení neznámých členů dostaneme korelačně-výměnný potenciál.

$$E_{EX[\rho]} = [T_{[\rho]} - T_{n[\rho]}] + V_{nekl}$$

Pokud je na funkcionál aplikován variační princip, jsou získány rovnice o stejném tvaru jako rovnice pro neinteragující systémy, přičemž postačuje vyřešit jednoelektronovou Schrödingerovu rovnici. Následující rovnice je nazývána Kohnov-Shamova

$$\left(-\frac{1}{2}\Delta_i + V_{eff}\right)\phi_i = \epsilon_i\phi_i$$

kde za efektivní potenciál  $V_{eff}$  je dosazeno:

$$V_{eff} = v_{ext} + \frac{1}{2} \frac{\rho(r')}{|r - r'|} dr' + u_{xc}$$

kde  $u_{xc}$  je variace funkcionálu výměně korelačního principu, tvar funkcionálu byl odvozen tak, aby byly hodnoty elektronových hustot u fiktivního, tak i reálného systému stejné. Toto vede ke vzniku sady atomových orbitalů, z nichž lze odvodit elektronovou hustotu na základě následujícího vztahu.:

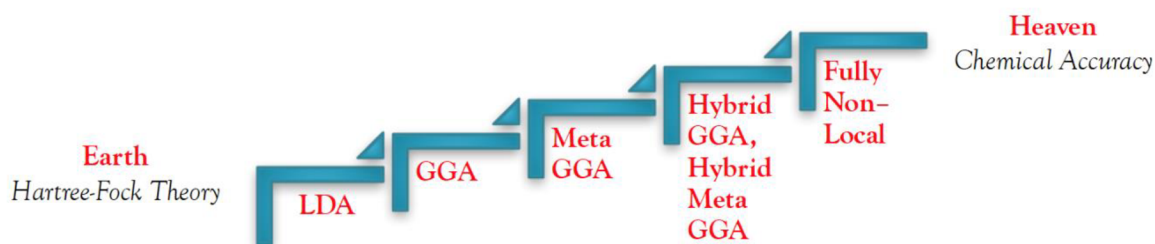
$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\phi_i|^2$$

Při dosazení této hodnoty do funkcionálu je získána hodnota energie. Kohnův-Shamův přístup k výpočtům by byl přesný, kdyby přesná hodnota výměně korelačního funkcionálu byla známa. Avšak, protože tato hodnota není známa, existuje mnoho metod k přibližnému určení tohoto funkcionálu. [49, 50, 74]

### 1.12.1.3 Jákobův žebřík

V DFT bývá často odkaz na biblickou postavu Jáкова a jeho sen (Genesis 28, 10-12), kdy Jákob šel na pouť do Charámu, a když usnul, zdál se mu sen o žebříku postaveném na zemi, který stoupal až k nebesům. Ve zde studovaném případě má žebřík 5 příček a nestojí na zemi, ale na Hartreeho-Fockově metodě a stoupá až chemické přesnosti. Každá příčka obsahuje další proměnnou, která je přidána do funkcionálu a tím by mělo docházet k větší přesnosti a k určení vlastností atomů a složitějších systémů. Samozřejmě přidáváním dalších proměnných zvyšuje náročnost výpočtů. Obsah jednotlivých příček je uveden níže. [52]





Obrázek 15 - Jákobův žebřík pro DFT, každá příčka přidává do funkcionálu jednu vstupní proměnnou [51]

#### 1.12.1.3.1 První příčka žebříku: Aproximace lokální hustoty LDA

Aproximace lokální hustoty neboli LDA z anglického Local Density Approximation vychází z teorie a modelu homogenního elektronového plynu, označovaného zkratkou HEG a je taky první větším úspěchem v DFT. Jedná se o teoretický fyzikální stav, kdy plyn na všech místech konstantní elektronovou hustotu, která je udržovaná rovnoměrně kladně nabitým prostředím. Jedná se o velice důležitý model pro DFT, jelikož pro něj existují exaktní simulace společně s přesnými výpočty. Tento model umožňuje popsat i valenční elektrony v kovech. Tímto modelem se dají popsat i modely atomů, které mají elektronovou hustotu nehomogenní následujícím způsobem. Prostor molekuly nebo atomu je rozdělen na malé segmenty o tvaru krychle, ve kterých je určena elektronová hustota ve středu každého segmentu. Tato hustota je následně dosazena do rovnice HEG. Energii celkového systému je pak určena jako součet energie jednotlivých segmentů. Matematicky je tato energie vyjádřena integrálem přes celý prostor. Tato rovnice je známa jako aproximaci lokální hustoty.:

$$E_{cx}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r)\varepsilon(\rho(r))dr$$

kde  $\varepsilon(\rho(r))$  je korelačně-výměnná energie HEG systému o hustotě  $\rho$  vztažená na jeden elektron. Pro získání konkrétního tvaru  $\varepsilon(\rho(r))$  musí být nejprve od sebe oddělena korelační a výměnná část:

$$\varepsilon(\rho(r)) = \varepsilon_c(\rho) + \varepsilon_x(\rho)$$

Pro výměnnou část se používá analytický vztah odvozený John C. Slaterem a po jehož jméně je i označována písmenem S:

$$V_x[\rho] = -\frac{3}{4}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}}\rho^{\frac{1}{3}}$$

Vztah pro korelační část se nedá přesně analyticky vyjádřit. Výsledný korelační funkcionál navrhli Voska, Wilka a Nusaira, po kterých tento funkcionál nese název VWN. Ve spojení se Slaterovým výrazem, dostaneme metodu SVWN, výměnná část se uvádí ve zkratce první z důvodu abecedního uspořádání. Později došlo k vylepšení SVWN metody, přičemž augmentace postupu je spinově závislá aproximace lokální hustoty, se zkratkou LSDA z anglických slov Local Spin Density Approximation, která pracuje zvláště se spinem  $s\uparrow$  a spinem  $s\downarrow$ . [52, 53, 60,74]

#### 1.12.1.3.2 Druhá příčka žebříku: Zobecněná gradientová aproximace GGA

Nevýhoda DFT metod je, že není známa přesná hodnota korelačně-výměnného členu. Jedno z řešení je využití aproximace lokální hustoty. V předchozí podkapitole byla popsána metoda LDA, která v každém bodě používala jen hodnotu elektronové hustoty. Další stupeň cesty k chemické přesnosti je přidání gradientu elektronové hustoty  $\nabla\rho(r)$ . Korelačně-výměnný funkcionál má pak následující tvar:

$$E_{cx}^{GGA}[\rho] = \int \rho(r) f(\rho, \nabla\rho) dr$$

Tvary funkcionálu dosazených do funkcionálů bývají hodně složité a obsahují hodně parametrů, které se dají nastavit dle potřeby výpočtů. Mezi funkcionály, které je možné nastavit do GGA, patří například funkcionál Beckeho, označovaný jako B88 nebo písmenem B, obsahující pouze jeden parametr. Mezi korelační funkcionály patří funkcionál dle Perewa, značeného jako P86 a funkcionál Lee, Yang a Paara, označovaného jako LYP. Kombinací těchto funkcionálů získáme nejpoužívanější výpočetní metody BLYP a BP86. GGA funkcionály jsou značně přesnější než LDA, a proto právě tyto funkcionály odstartovaly masové používání DFT v kvantové chemii. GGA vykazuje oproti LDA přesnější výsledky. Hojně používaný funkcionál je Perdew-Burke-Ernzerhof funkcionál neboli PBE a má následující tvar:

$$E_{xc}^{PBE}[\rho \uparrow, \rho \downarrow] = \int d^3r \rho \epsilon_x^{unif}(n) F_x(s)$$

kde  $F_x(s)$  je dán vztahem:

$$F_x(s) = 1 + \kappa - \frac{\kappa}{\left(1 + \frac{\mu s^2}{\kappa}\right)}$$

kde  $\mu$  přibližně 0,2159 a  $\kappa$  je rovno 0,804 a  $s$  je redukovaný gradient který má podobu:

$$s = \frac{|\nabla\rho|}{2k_f\rho}$$

kde  $k_f$  je Fermiho vlnový faktor s podobou:

$$k_f = \sqrt[3]{(3\pi^2\rho)}$$

Pro výměně spinově polarizovaný systém lze PBE získat vztah:

$$E_x(n \uparrow n \downarrow) = \frac{E_x[2n \uparrow] + E_x[2n \downarrow]}{2}$$

Pro korekční systém PBE je získán vztah:

$$E_c^{PBE}[\rho \uparrow \rho \downarrow] = \int d^3r \rho [\epsilon_c^{unif}(r_s, \zeta) + H(r_s, \zeta, t)]$$

kde  $r_s$  je Wigner-Seitzův poloměr:

$$r_s = \left(\frac{3}{4\pi\rho}\right)^{\frac{1}{3}}$$

$\zeta$  značí spinovu polarizaci:

$$\zeta = \frac{\rho \uparrow - \rho \downarrow}{\rho}$$

$t$  odpovídá bezrozměrnému gradientu hustoty:

$$t = \frac{[\nabla\rho]}{2\phi k_s \rho}$$

Spin škárovací faktor  $\phi$  má podobu:

$$\phi(\zeta) = \frac{\left[ (1 + \zeta)^{\frac{2}{3}} + (1 - \zeta)^{\frac{2}{3}} \right]}{2}$$

kde  $k_s$  odpovídá Thomas-Fermiho vlnové délce:

$$k_s = \sqrt{\frac{4k_f}{\pi a_0}}$$

kde  $a_0$  je Bohrov poloměr:

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2}$$

Pro  $H$  platí:

$$H = \left( \frac{e^2}{a_0} \right) y \phi^3 \ln \left\{ 1 + \frac{\beta}{y} t^2 \left[ \frac{1 + At^2}{1 + At^2 + 1 + A^2 t^4} \right] \right\}$$

Pro  $A$ , které je výměně-korelační funkcionály teorie funkcionálu hustoty:

$$A = \frac{\beta}{y} \left[ \exp \left\{ - \frac{\varepsilon_c^{unif}}{\frac{y \phi^3 e^2}{a_0}} \right\} - 1 \right]^{-1}$$

kde:  $y = 0,031091$ ,  $\beta \cong 0,066725$

[52, 54, 55, 56, 60,74]

#### 1.12.1.3.3 třetí příčka žebříku: Meta – Zobecněná gradientová aproximace, meta – GGA

Funkce meta-GGA, ve své původní podobě zahrnuje druhou derivaci elektronové hustoty a jedná se o přirozený vývoj po GGA, který zahrnuje pouze hustotu a její první derivaci ve výměně-korelačním potenciálu. V dnešní době je meta-GGA funkcionál odkazován na funkci, která zahrnuje závislost na hustotě kinetické energie orbitalů značeného symbolem  $\tau$ .

$$E_{XC}^{MGA}[\rho \uparrow \rho \downarrow] = \int d^3r \rho \varepsilon_{XC}^{MGA}(\rho \uparrow, \rho \downarrow, \nabla \rho \uparrow, \nabla \rho \downarrow, \tau \uparrow, \tau \downarrow)$$

kde funkce hustota kinetická energie obsazených  $\tau$  vypadá:

$$\tau_{\sigma}(r) = \sum_i^{Obsazené} \frac{1}{2} |\nabla \psi_{i\sigma}(r)|^2$$

[52, 57, 60,74]

#### 1.12.1.3.4 Čtvrtá příčka žebříku: Hybrid – Zobecněná gradientová aproximace, Hyper– GGA

Hyper – GGA je označení funkcionálu, které zahrnují hustotu exaktní výměnné energie jako lokální proměnnou korelační energie a funkcionálu, které závisí na hustotě výměnné energie a hybridní funkcionály. Pro výměně-korelační energii pak platí:

$$E_{xc}^{HGA}(\rho \uparrow, \rho \downarrow) = \int d^3r \varepsilon_{xc}^{HGA}(\rho \uparrow, \rho \downarrow, \nabla \rho \uparrow, \nabla \rho \downarrow, \tau \uparrow, \tau \downarrow, \varepsilon_x \uparrow, \varepsilon_x \downarrow)$$

kde  $\varepsilon_x \uparrow, \varepsilon_x \downarrow$  je spinová hustota výměnné energie která je daná funkcí:

$$\varepsilon_{x\sigma}(r) = -\frac{1}{2} \sum_{i\sigma j\sigma}^{obsazené} \varphi_{i\sigma}(r) \varphi_{j\sigma}(r) \int \frac{\varphi_{i\sigma}(r) \varphi_{j\sigma}(r')}{|r - r'|} dr'$$

[52, 58, 59, 60,74]

#### 1.12.1.3.5 Pátá příčka žebříku: dvojitě hybridní funkcionály

Funkcionály patřící do poslední části Jákobova žebříku využívají obsazené i neobsazené Kohn-Shamovy orbitaly, čímž vzrůstá náročnost výpočtů a simulací. Mezi tyto funkcionály patří i takzvané dvojitě hybridní funkcionály, které kombinují DFT společně s poruchovými metodami. Prvně je důležité stanovit Kohnovy-Shamovy orbitaly pomocí hybridního funkcionálu pomocí funkce:

$$E_{xc}^{hybrid} = a_1 E_x^{GGA} + (1 - a_1) E_x^{EXACT} + a_2 E_c^{GGA}$$

Za druhé je podstatné přeformulovat vylepšený funkcionál:

$$E_{xc}^{DH} = E_{xc}^{hybrid} + (1 - a_2) E_c^{KS-MP2}$$

kde  $E_c^{KS-MP2}$  je značení pro vypočtené MP2 korelace energie Kohn-Shamových orbitalů. Tento korelační člen nadále umožňuje celkový výpočet energie molekuly. Parametry  $a_1$  a  $a_2$  jsou zvoleny u různých metod jinak, kupříkladu u metody B2LYP je parametr  $a_1 = 0,47$  a parametr  $a_2 = 0,73$ . Výpočty skrze tuto metodu jsou sice hardwarově náročné, ale poskytují dobré výsledky. Přesnost výsledků se dá ovlivnit pomocí přidání výměnného členu, který se používá v metodě Hartreeho-Focka. V hybridních funkcionálech se tento člen přidává ke všem mezi-elektronovým vzdálenostem. Při použití lokálních funkcionálů pro mezi-elektronové vzdálenosti a Hartreeho-Fockův člen pro velké mezi-elektronové vzdálenosti, tím pádem se jedná o range-separated funkcionály používané pro výpočet excitovaných stavů. [52, 60,74]

## 2. Praktická část

### 2.1. Použitý software

Pro modelování struktur byla využita verze 1.2.0 programu Avogadro (Avogadro, MKN), který nabízí možnost extrakce vytvořených struktur do souborů s příponou .gau. Tyto soubory mohou být následně importovány do programu Gaussian verze 09. (Gaussian, Inc, USA). [72]

Gaussian je program umožňující výpočty elektronových struktur a obsahuje širokou škálu velice pokročilých dostupných modelovacích funkcí, které dají použít pro zkoumání jak skutečných chemických problému, tak i k ověření, zda by reakce mohla reálně existovat a jaké by byly termodynamické požadavky pro uskutečnění reakcí. Jednou z výhod Gaussianu jsou i nízké požadavky na požívaný hardware.

Program vychází ze základů kvantové mechaniky a je schopný na těchto bázích předpovídat strukturu molekuly a její přibližnou energii, molekulární vlastnosti sloučeniny, vibrační frekvence a výpočet reakcí v širokém spektru systémů. Program Gaussian lze aplikovat jak na stabilní sloučeniny, tak i na sloučeniny, které je obtížné nebo nemožné experimentálně pozorovat, ať už kvůli jejich povaze jako je například toxicita, hořlavost či radioaktivita, nebo k jejich vrozené pomíjivé povaze, kam patří například krátkodobé meziprodukty či přechodné struktury. Gaussian poskytuje širokou škálu výpočetních metod jako pro chemické procesy tak i pro modelování a výpočet molekulárních struktur. Seznam metod je k nalezení na oficiálních stránkách: <https://gaussian.com/g16main/>. [71]

V této bakalářské práci byl program Gaussian použit pro výpočty struktur a energií jednotlivých molekul.

### 2.2. Nastavení výpočtů programu Gaussian

Jako nastavení pro výpočty byla zvolena metoda DFT B97D, jelikož se jedná o rychlou a energeticky méně náročnou metodu. Dále bylo užito následující nastavení výpočtu experimentu v programu Gaussian (viz obrázek č. 16). Podrobné vysvětlení zkratk je s detailním vysvětlením k nalezení na: <https://gaussian.com/keywords/>

```
%Mem=1GB
%nproc=16
%chk=01-ac
#p B97D/6-31++G(d,p) SCF=Tight Opt=verytight Freq SCRF=(SMD,Solvent=water) scf=(xqc,noincfock, novaracc,maxcycle=500)

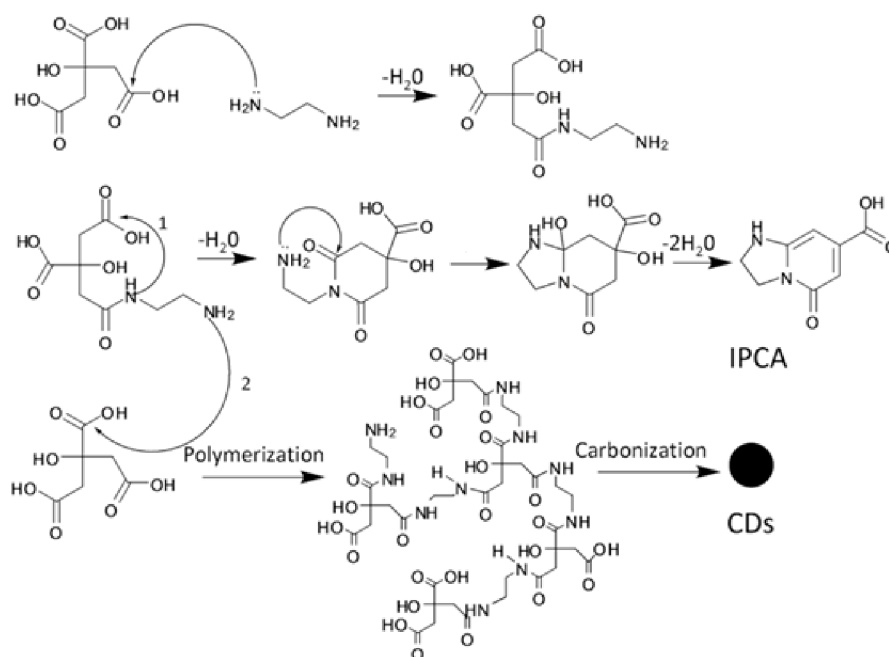
step 1, opt

0 1
O      -0.82839      0.15677      0.01603
H       0.13950      0.18446     -0.02124
H      -1.10724      0.71009     -0.72898
```

Obrázek 16 příklad použitého nastavení pro molekulu vody při použití výpočetní metody DFT B97D

### 2.3. Výpočty

Před prezentací výsledků je vhodné si připomenout reakční schéma navržené Songem [26]. Pro výpočet byl použit mnou upravený reakční mechanismus (obrázek č.17) kde došlo k opravení chyby která byla ve schématu v literatuře [26] uvedena. Songův postup byl dodržen s rozdílem, že oligomer pátého řádu byl nahrazen oligomerem řádu třetího, jelikož oligomery čtvrtého řádu se nacházely velice zřídka a oligomery pátého řádu se zde vůbec nevyskytovaly.



Obrázek 17 Reakční schéma zkoumané reakce převzato a upraveno z [26]

Výpočty byly prováděny pro molekuly: kyselina citronová (CA), ethylendiamin (EDA), voda, oligomer třetího řádu (OLY), oligomer CA-EDA, IPCA a jeho prekurzory/přechodné stavy (p1 IPCA a p2 IPCA)

### 2.4 Funkcionál B97D

Funkcionál B97D je jeden z funkcionalů využívaných v kvantově-chemických výpočtech založených na metodě funkcionalu hustoty (Density Functional Theory, DFT). Tento funkcional vychází z kombinace Beckeho výměnného funkcionalu B97 s korelačním funkcionalem D od Dionneho a spol.

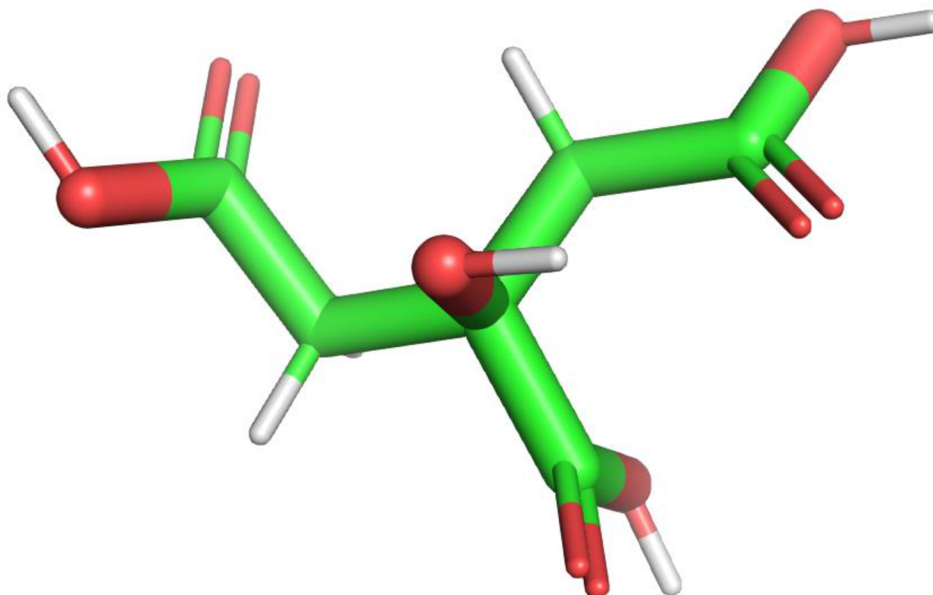
Funkcionál B97D je speciálně navržen pro výpočty slabých interakcí mezi molekulami, jako jsou van der Waalovy síly, což ho činí vhodným pro výpočty interakcí mezi organickými molekulami. Výhodou funkcionalu B97D oproti jiným funkcionalům využívaným v DFT je jeho schopnost vypočítat energetické hodnoty slabých interakcí s vysokou přesností.

Funkcionál B97D je také dobře ověřený a hojně využívaný v kvantově-chemických výpočtech, zejména v oblastech organické chemie a materiálových věd.

## 2.5 Struktury a jejich energie

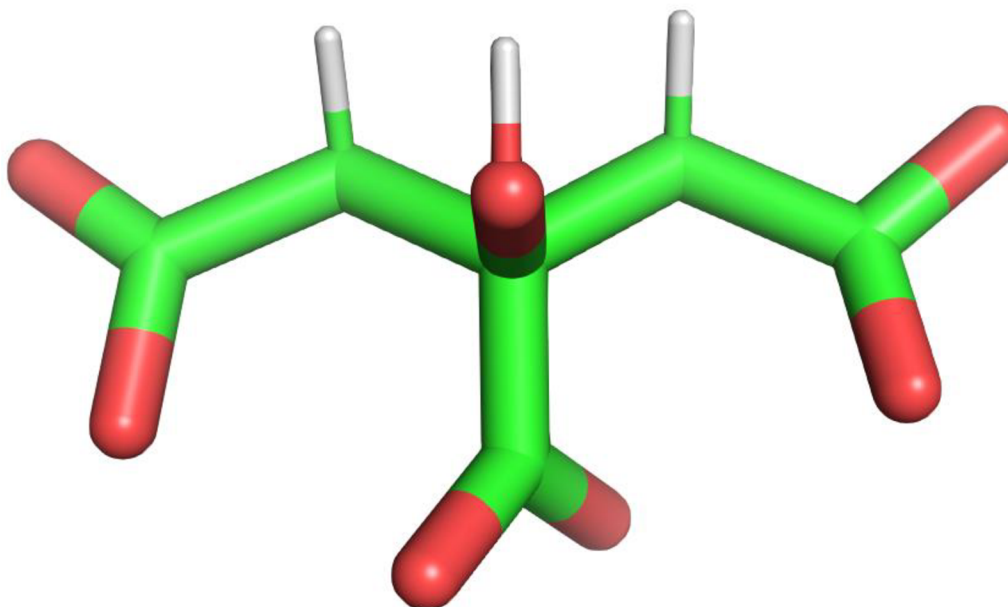
Níže jsou uvedeny struktury s nejnižší energií molekul vypočtené metodou B97D. Kalkulované energie jsou v základním stavu ve vodném prostředí a za standardních laboratorních podmínek.

Kyselina citrónová  $C_6H_8O_7$



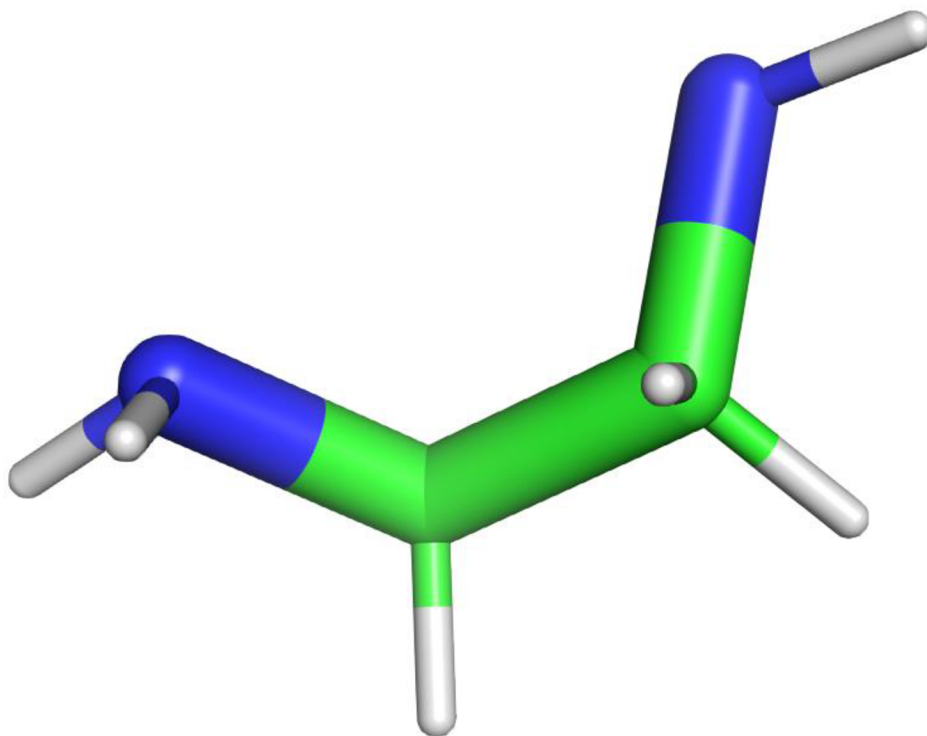
Obrázek 16 Kyselina citrónová– B97D

Kyselina citrónová  $C_6H_8O_7$  deprotonovaný stav



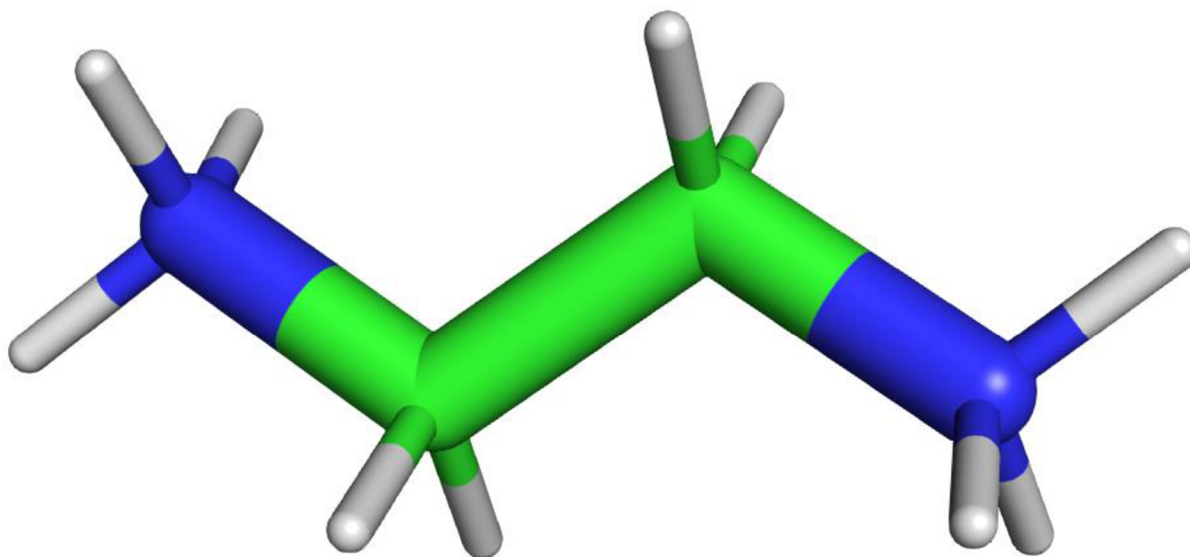
Obrázek 18 Kyselina citrónová deprotonovaný stav– B97D

Ethylendiamin  $C_2H_4(NH_2)_2$



Obrázek 20 Ethylendiamin B97D

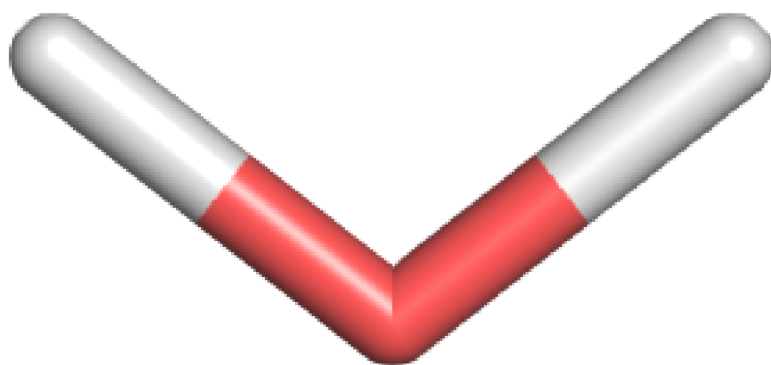
Ethylendiamin  $C_2H_4(NH_2)_2$  protonovaný stav



Obrázek 20 Ethylendiamin – protonovaný stav B97D

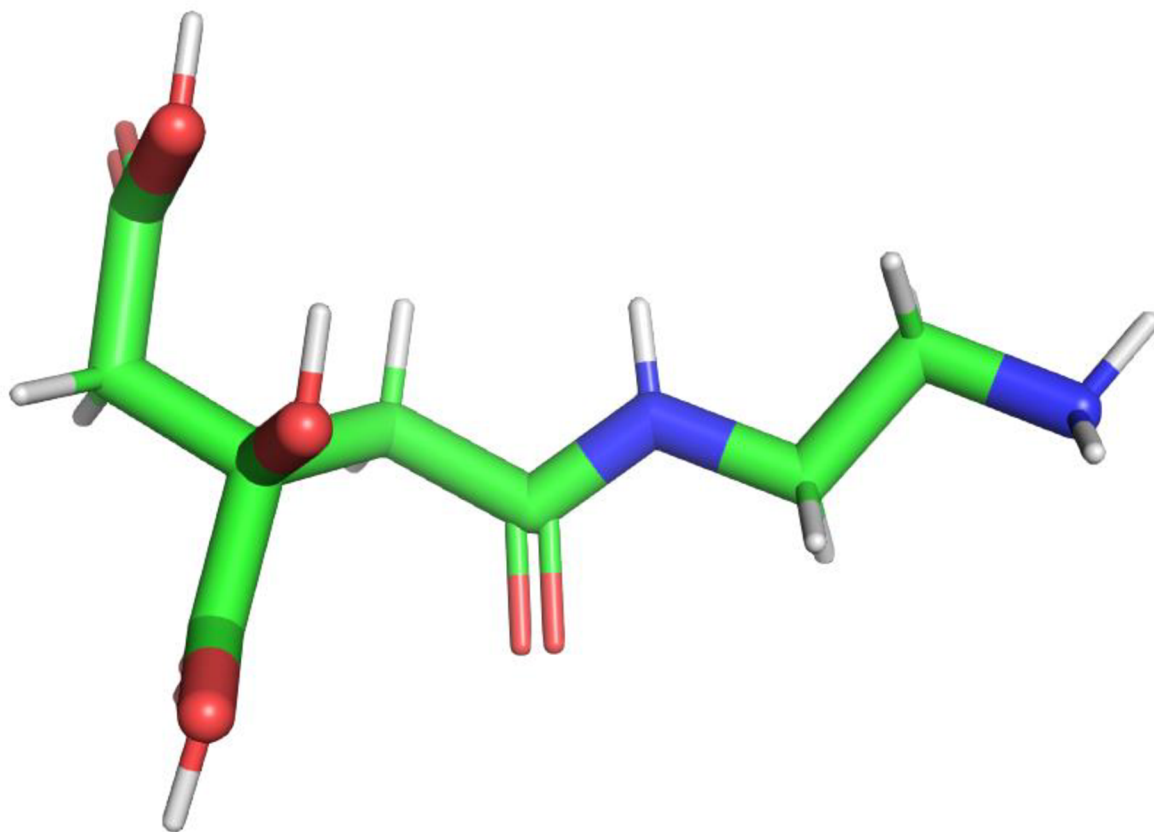


Voda H<sub>2</sub>O



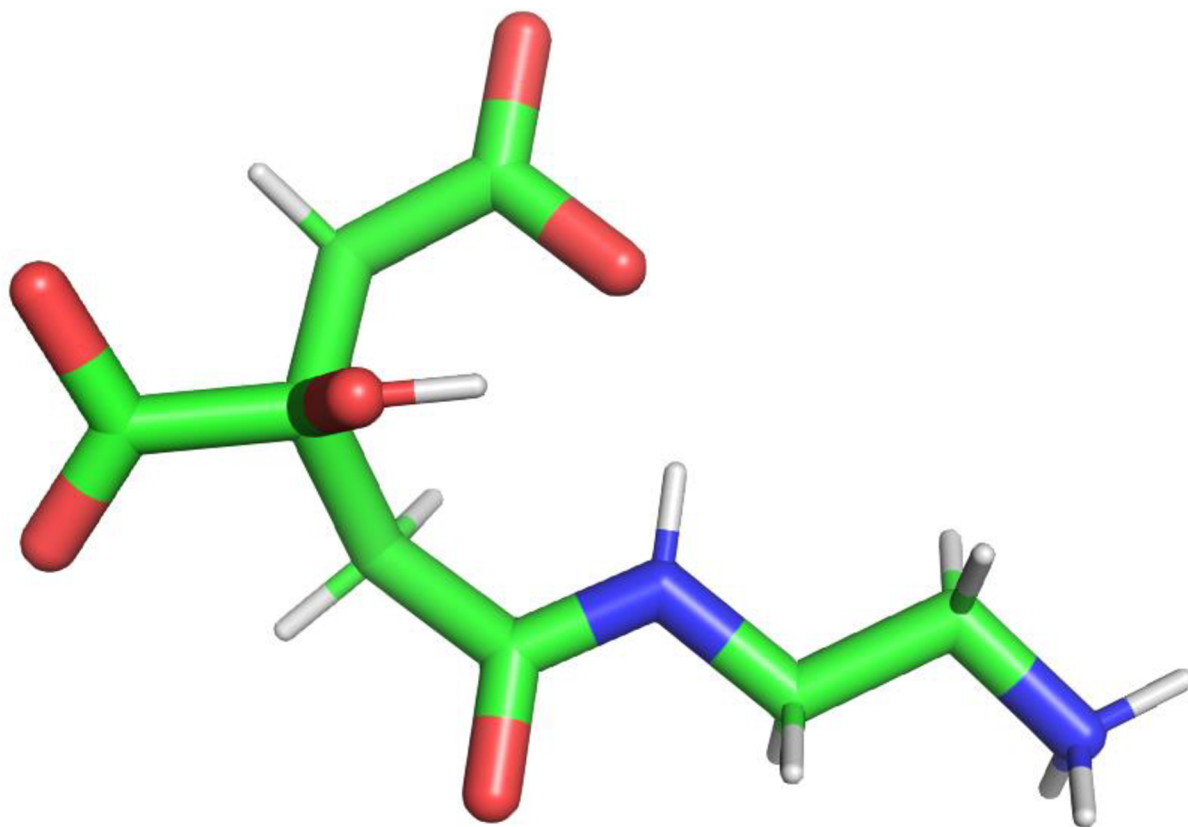
*Obrázek 21 Voda B97D*

oligomer CA-EDA



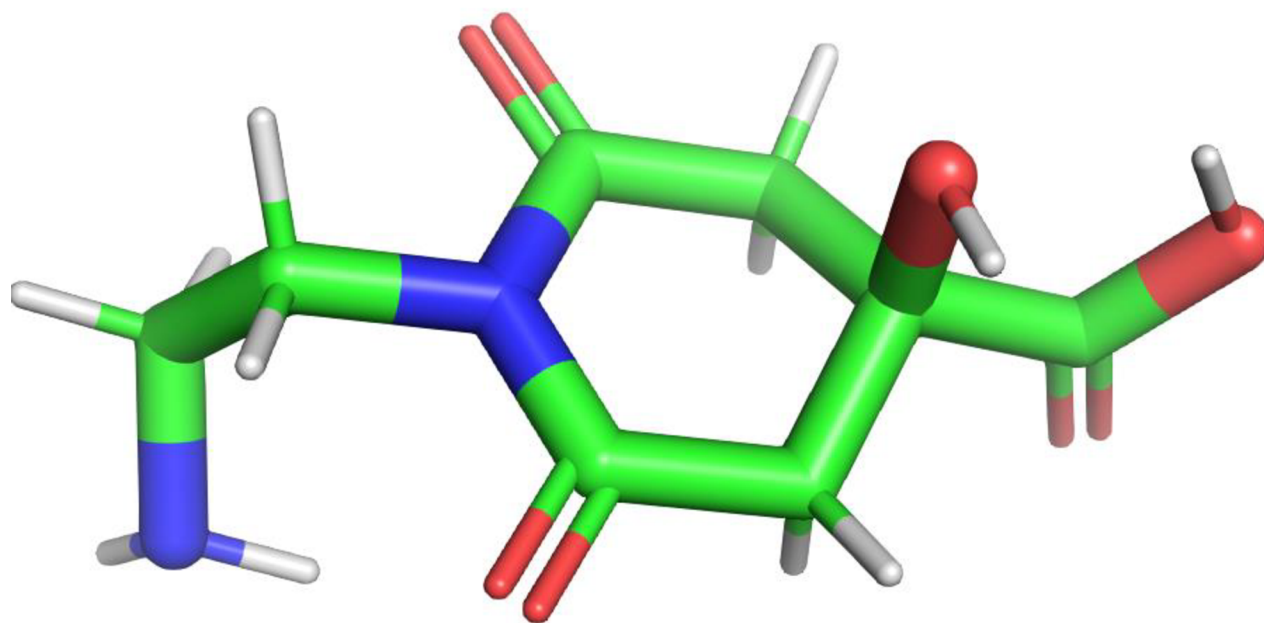
*Obrázek 22 oligomer CA-EDA B97D*

oligomer CA-EDA protonační stav



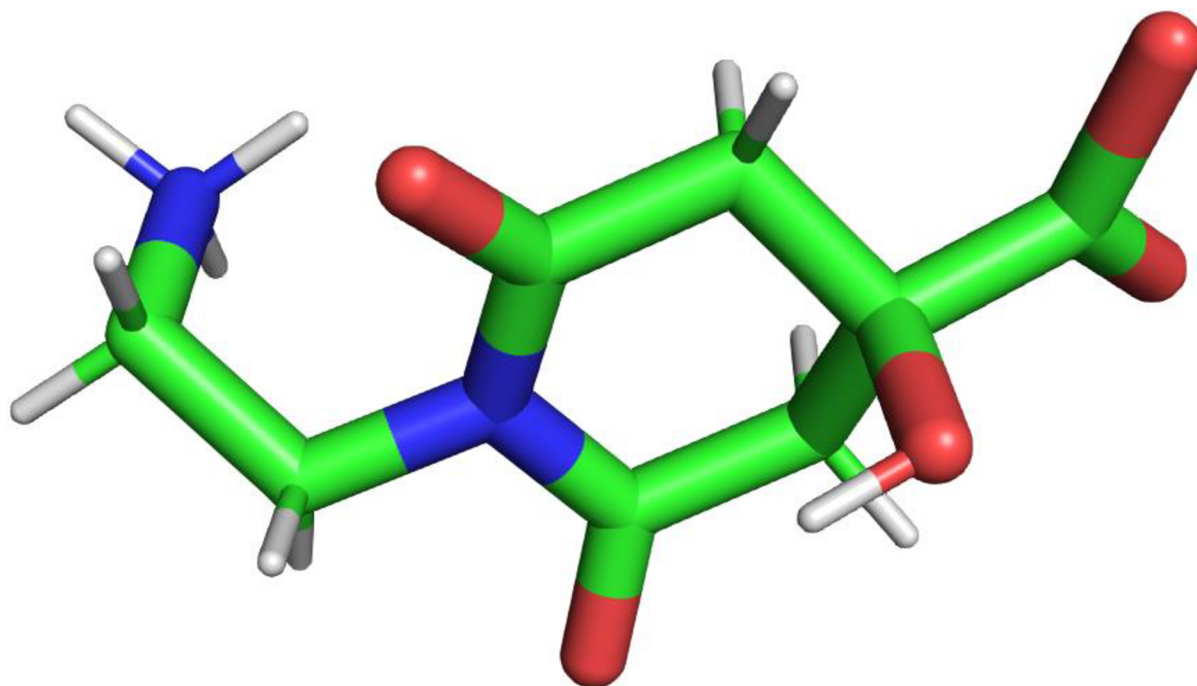
Obrázek 23 oligomer CA-EDA B97D

Prekurzor 1 IPCA



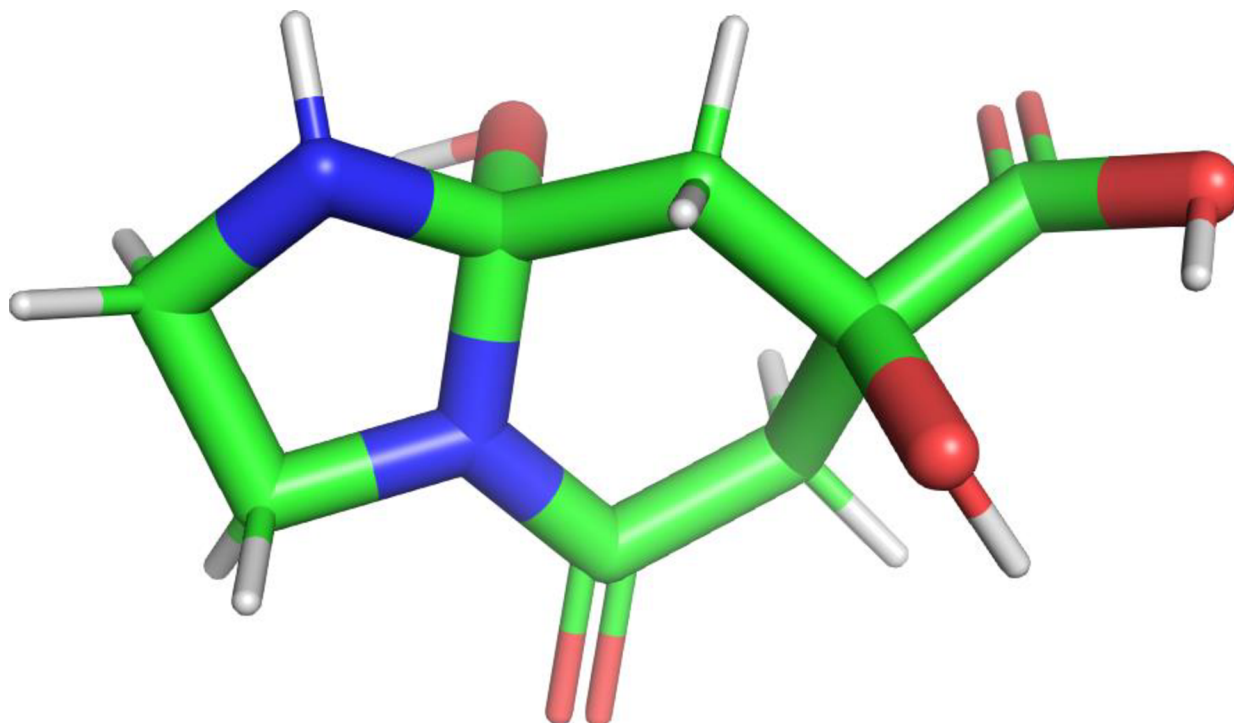
Obrázek 23 Prekurzor 1 IPCA B97D

Prekurzor 1 IPCA protonační stav



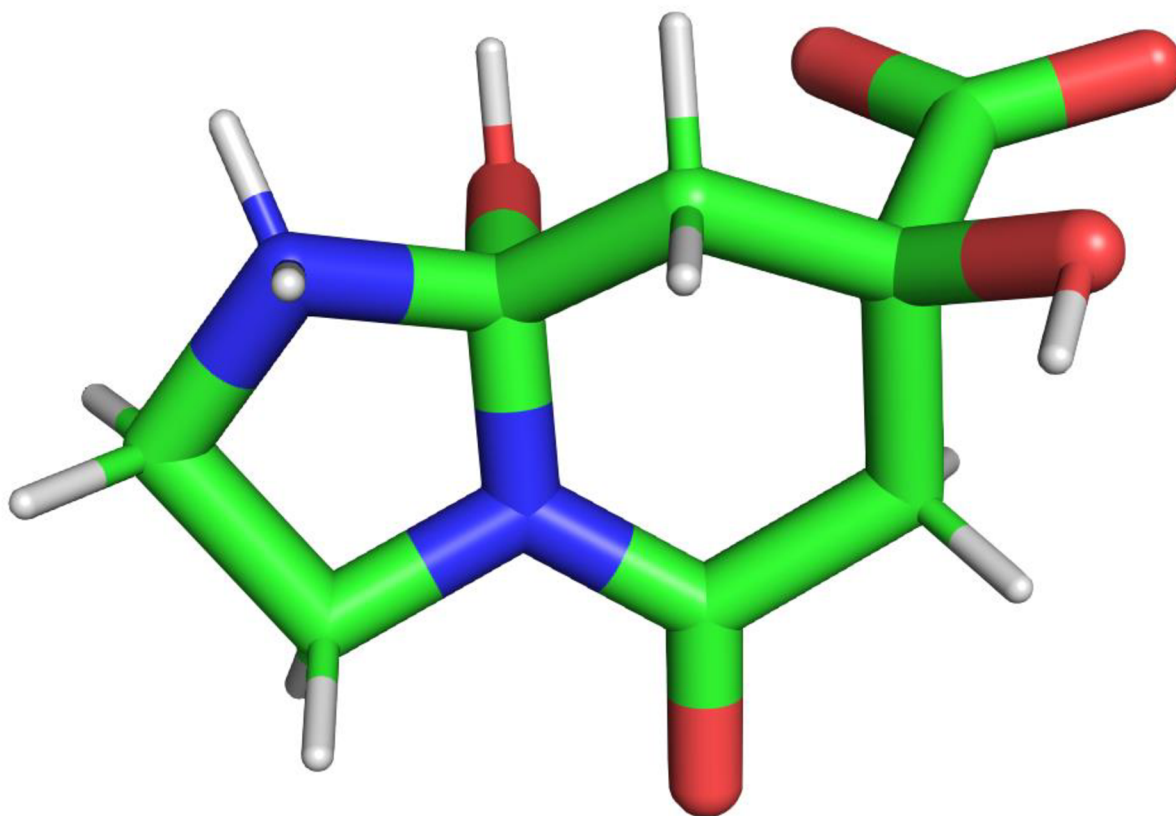
Obrázek 24 Prekurzor protonační stav 1 IPCA B97D

Prekurzor 2 IPCA



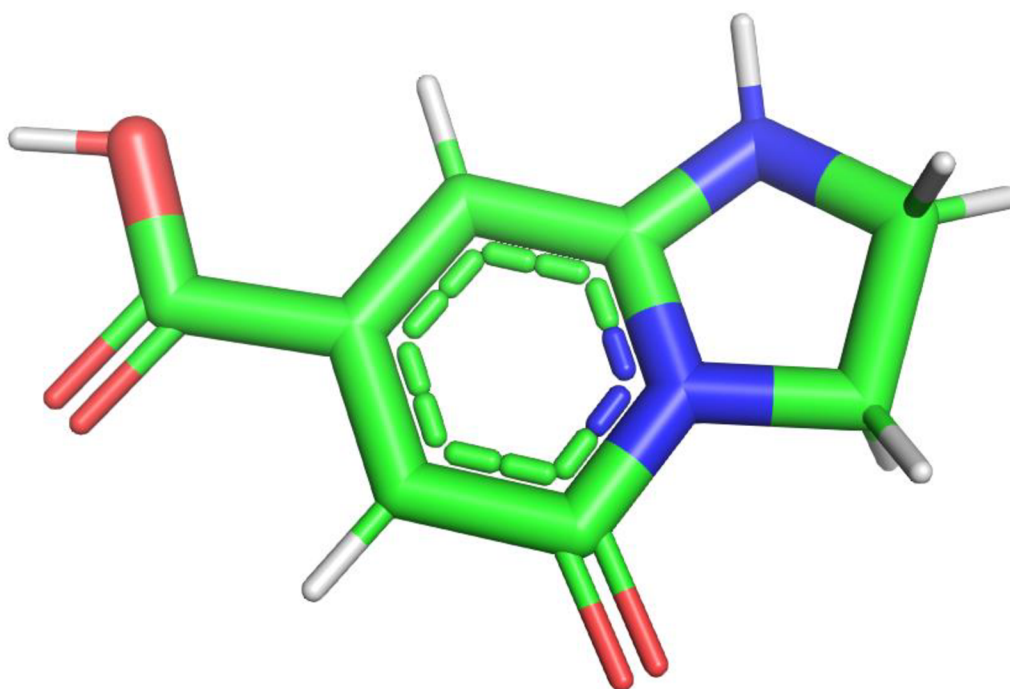
Obrázek 25 Prekurzor 2 IPCA B97D

Prekurzor 2 IPCA – protonační stav



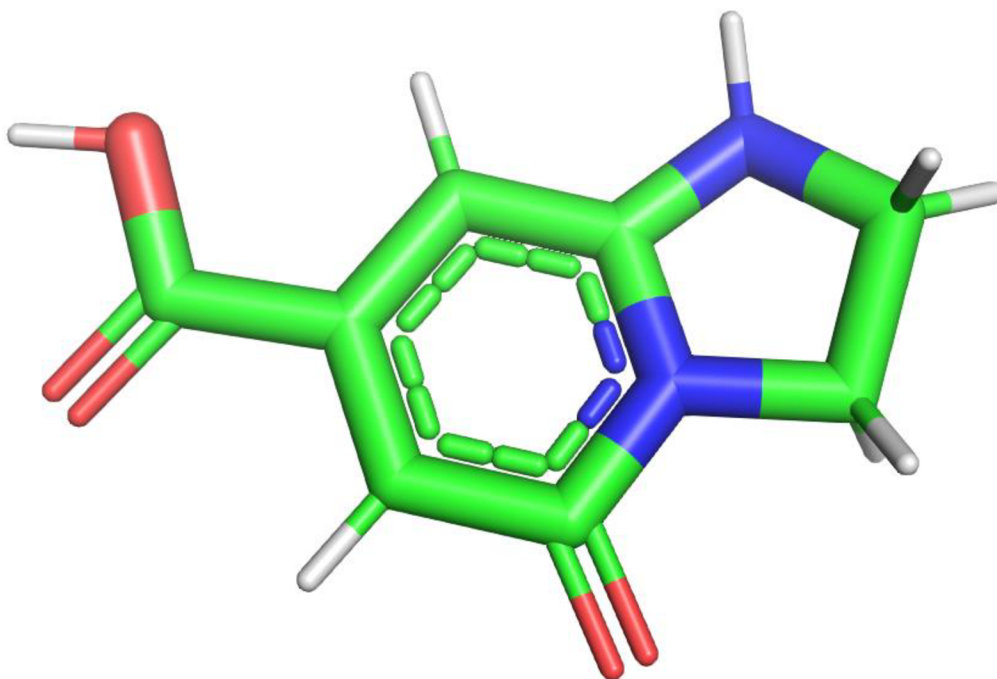
Obrázek 26 Prekurzor 2 IPCA- protonační stav B97D

IPCA



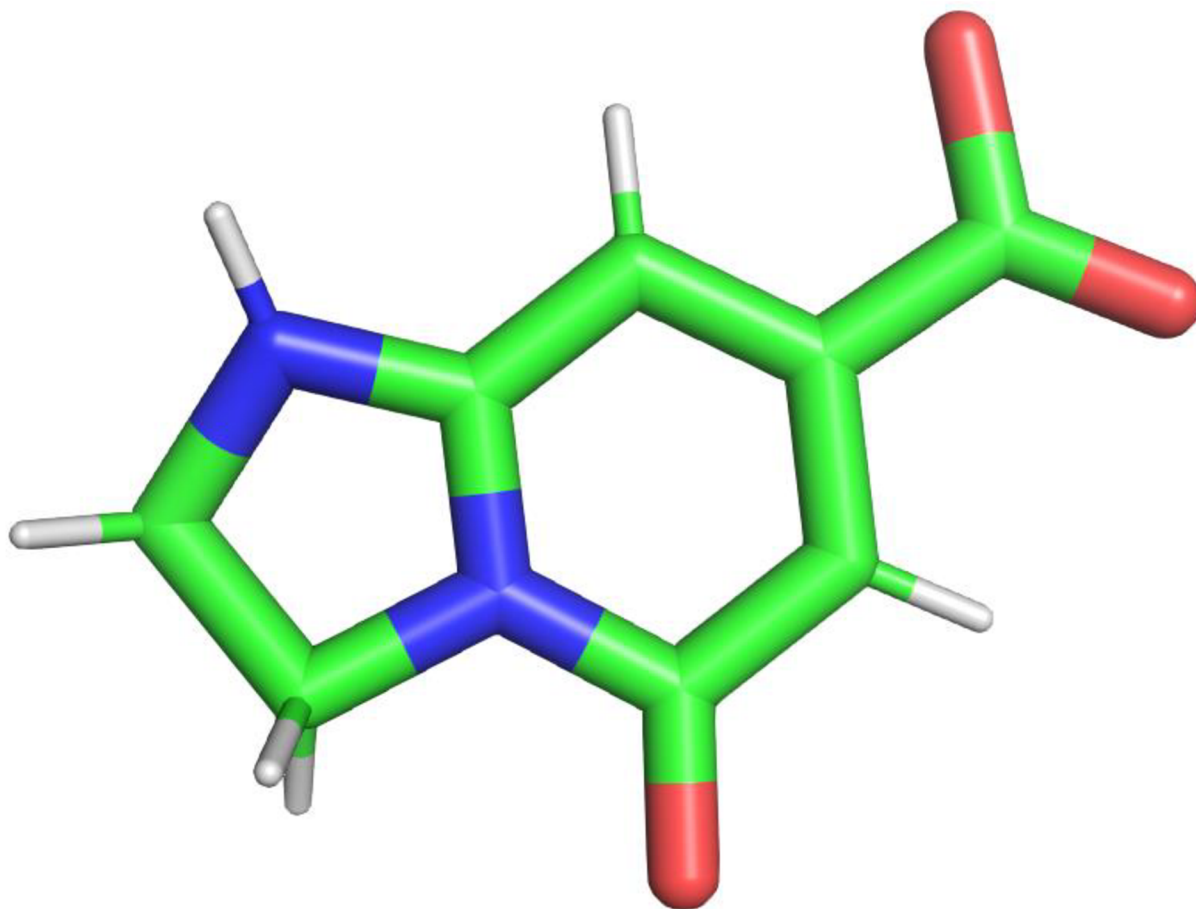
Obrázek 27 IPCA B97D

IPCA



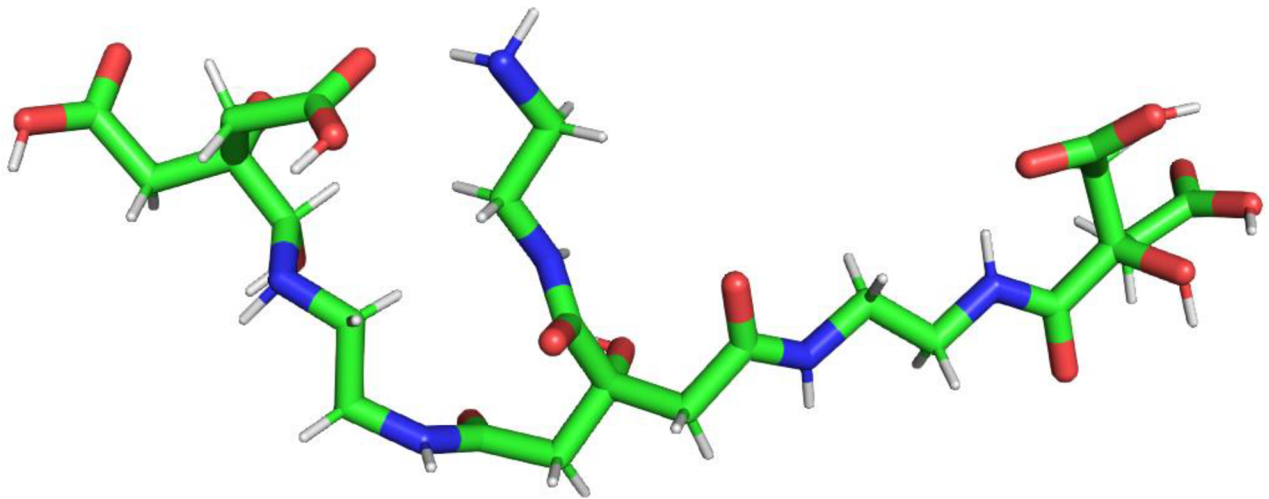
*Obrázek 28 IPCA B97D*

IPCA protonační stav



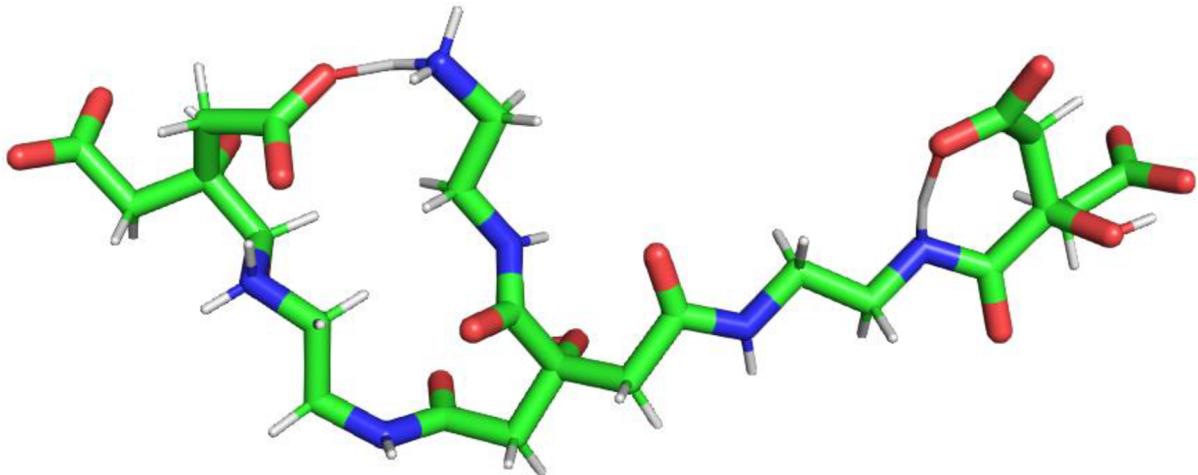
*Obrázek 28 IPCA protonační stav B97D*

Oligomer třetího řádu



Obrázek 29 Oligomer třetího řádu B97D

Oligomer třetího řádu protonační stav



Obrázek 30 Oligomer třetího řádu – protonační stav B97D

Energie jednotlivých struktur jsou zapsány do tabulky č. 1 a 2 a v tabulce č. 3 a 4 jsou uvedeny převedené hodnoty v kJ/mol.

Tabulka 1 Nejnižší energie struktur počítaných látek metodou B97D v Hartree a bez zohlednění protonačních stavů

	G (Hartree)	H (Hartree)	E (Hartree)
Kyselina citronová	-759,5793	-759,5233	-759,5243
Ethylendiamin	-190,3445	-190,3102	-190,3112
Voda	-76,4034	-76,3819	-76,4829
CA + EDA	-873,5383	-873,4715	-873,4724
p1 IPCA	-797,1490	-797,0920	-797,0929
p2 IPCA	-797,1298	-797,0762	-797,0772
IPCA	-644,3850	-644,3359	-644,3369
Oligomer 3. řádu	-2466,9103	-2466,8382	-2466,6853

Tabulka 2 Nejnižší energie struktur počítaných látek metodou B97D v Hartree v protonačních stavech

	G (Hartree)	H (Hartree)	E (Hartree)
Kyselina citronová	-758,2320	-758,1777	-758,1787
Ethylendiamin	-191,2507	-191,2161	-191,2171
Voda	-76,4034	-76,3819	-76,4829
CA + EDA	-873,4982	-873,4236	-873,3957
p1 IPCA	-797,1584	-797,1018	-797,1029
p2 IPCA	-797,1367	-797,0836	-797,0845
IPCA	-644,3958	-644,3533	-644,3542
Oligomer 3. řádu	-2466,3947	-2466,2551	-2466,2561

Tabulka 3 Energie struktur z tabulky č.1 přepočtené na kJ/mol bez zohlednění protonačních stavů

	G (kJ/mol)	H (kJ/mol)	E (kJ/mol)
Kyselina citronová	-1994275,45	-1994128,42	-1994131,05
Ethylendiamin	-499749,48	-499659,43	-499662,06
Voda	-200597,13	-200540,68	-200805,85
CA + EDA	-2293474,81	-2293299,42	-2293301,79
p1 IPCA	-2092914,70	-2092765,05	-2092767,41
p2 IPCA	-2092864,29	-2092723,56	-2092726,19
IPCA	-1691832,82	-1691703,91	-1691706,53
Oligomer 3. řádu	-6476872,99	-6476683,69	-6476282,26

Tabulka 4 Energie struktur z tabulky č.2 přepočtené na kJ/mol se zohledněním protonačních stavů

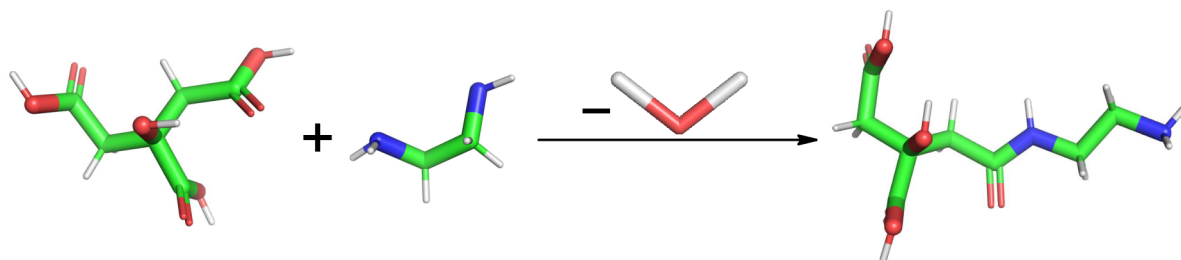
	G (kJ/mol)	H (kJ/mol)	E (kJ/mol)
Kyselina citronová	-1990738,12	-1990595,55	-1990598,18
Ethylendiamin	-502128,71	-502037,87	-502040,50
Voda	-200597,13	-200540,68	-200805,85
CA + EDA	-2293369,52	-2293173,66	-2293100,41
p1 IPCA	-2092939,38	-2092790,78	-2092793,66
p2 IPCA	-2092882,41	-2092742,99	-2092745,35
IPCA	-1691861,17	-1691749,59	-1691751,95
Oligomer 3. řádu	-6475519,28	-6475152,77	-6475155,39

## 2.6. Reakční mechanismus a hodnoty energií

Zde si pojdme připomenout jednotlivé kroky zkoumané reakce obsahující mnou vypočtenými strukturami.

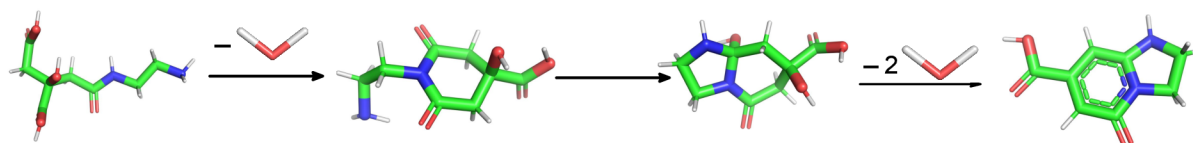
Krok 1.

Reakce kyseliny citronové a ethylendiaminu za uvolnění vody a vzniku oligomeru CA-EDA



Krok 2.

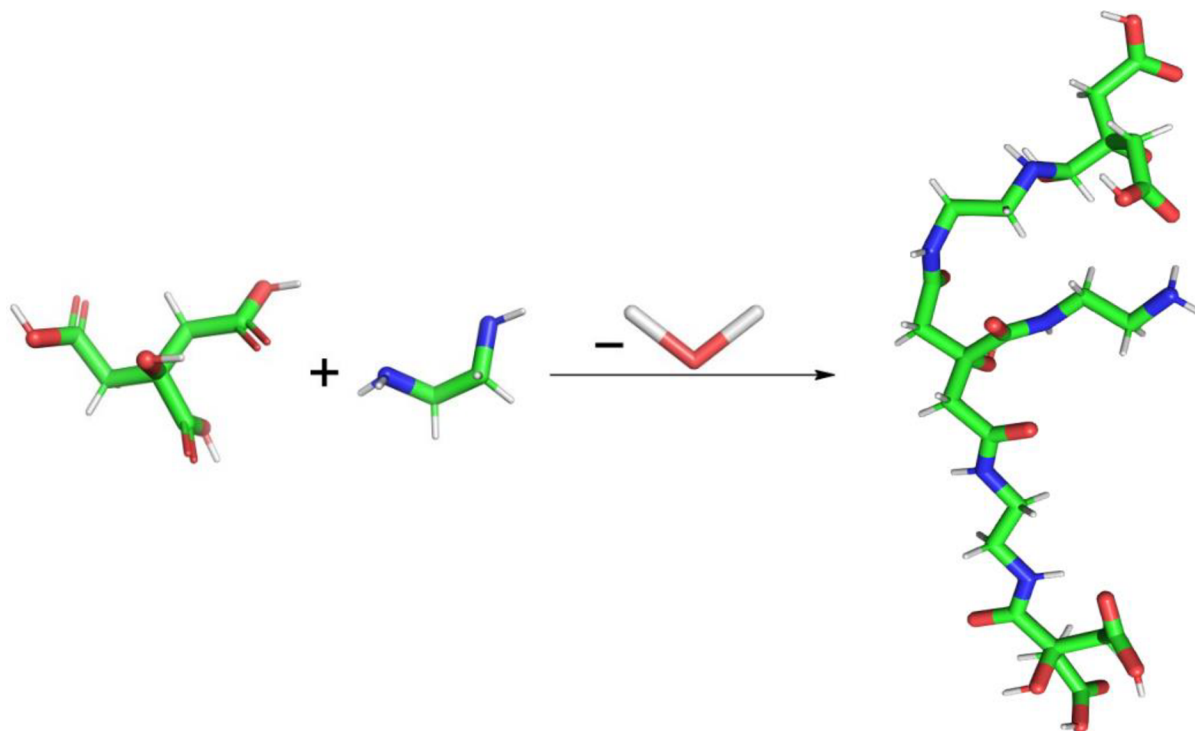
Ve druhém kroku dochází k přeměně oligomeru CA-EDA na IPCA za odštěpení 3 molekul vody





## Schéma vznik Oligomeru třetího řádu

Oligomer vzniká reakcí 3 molekul CA a 3 molekul EDA za odštěpení 5 molekul vody



Energie jednotlivých reakcí byly napsány do tabulky č.5 a 6 a v tabulce č. 7 a 8 jsou energie přepočteny v kJ/mol

Tabulka 5 Energie jednotlivých reakcí v Hartree bez zohlednění protonačních stavů

B97D	$\Delta G$ (Hartree)	$\Delta H$ (Hartree)	$\Delta E$ (Hartree)
Krok1	-0,0179	-0,0199	-0,1198
Krok2 (Přechod CA-EDA na p1IPCA)	-0,0141	-0,0024	-0,1034
Krok2 (Přechod p1IPCA na p2IPCA)	0,0192	0,0158	0,0157
Krok2 (Přechod p2IPCA na IPCA)	-0,062	-0,0235	-0,2255
Vznik Oligomeru třetího řádu	0,8441	0,7528	0,4067

Tabulka 6 Energie jednotlivých reakcí v Hartree se zohledněním protonačních stavů

B97D	$\Delta G$ (Hartree)	$\Delta H$ (Hartree)	$\Delta E$ (Hartree)
Krok1	-0,4189	-0,4117	-0,4828
Krok2 (Přechod CA-EDA na p1IPCA)	-0,0636	-0,0601	-0,1901
Krok2 (Přechod p1IPCA na p2IPCA)	0,0217	0,0182	0,0184
Krok2 (Přechod p2IPCA na IPCA)	-0,0659	-0,0335	-0,2355
Vznik Oligomeru třetího řádu	0,0364	0,0168	-0,4832

Tabulka 7 Energie jednotlivých reakcí v kJ/mol bez zohlednění protonačních stavů

B97D	$\Delta G$ (kJ/mol)	$\Delta H$ (kJ/mol)	$\Delta E$ (kJ/mol)
Krok1	-46,9965	-52,2475	-314,5349
Krok2 (Přechod CA-EDA na p1IPCA)	-37,0195	-6,3012	-271,4767
Krok2 (Přechod p1IPCA na p2IPCA)	50,4096	41,4829	41,2204
Krok2 (Přechod p2IPCA na IPCA)	-162,7810	-61,6993	-592,0503
Vznik Oligomeru třetího řádu	2216,1845	1976,4764	1067,7909

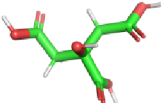
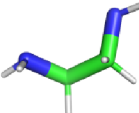

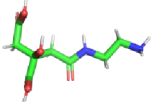
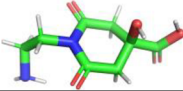

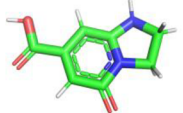
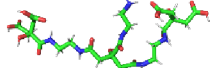
Tabulka 8 Energie jednotlivých reakcí v kJ/mol se zohledněním protonačních stavů

B97D	$\Delta G$ (kJ/mol)	$\Delta H$ (kJ/mol)	$\Delta E$ (kJ/mol)
Krok1	-1099,82	-1080,92	-1267,59
Krok2 (Přechod CA-EDA na p1IPCA)	-166,98	-157,79	-499,11
Krok2 (Přechod p1IPCA na p2IPCA)	56,97	47,78	48,31
Krok2 (Přechod p2IPCA na IPCA)	-173,02	-87,95	-618,31
Vznik Oligomeru třetího řádu	95,57	44,11	-1268,64

## Diskuse výsledků

Cílem práce bylo prozkoumání termodynamických hodnot přípravy IPCA z kyseliny citronové a ethylendiaminu navržené v literatuře [26]. Celkové vypočtené hodnoty reakcí byly zapsány do tabulky č. 1 včetně modelů výsledných struktur při laboratorní teplotě. Dle výsledku lze vidět, že reakce bude probíhat za daných podmínek. Jediná struktura, která zde nebude vznikat, je mnou navržený oligomer třetího řádu z důvodů vysoké energie molekuly. Jedním z důvodů, proč je energie molekuly vysoká, může být přítomnost aminoskupiny EDA poblíž karboxylové skupiny CA, jak můžeme vidět na obrázku č. 26, kde předpokládám, že by došlo k vytvoření další vazby a vzniku cyklu na oligomeru. Další možnými produkty budou různé variace dimerů a trimerů. Hodnoty energii pro reakce byly znova ukázány v tabulkách č. 2 a 3

Tabulka 1 Hodnota energie struktur metodou B97W

	G (kJ/mol)	H (kJ/mol)	E (kJ//mol)
Kyselina citronová 	-1994275,35	-1994166,23	-1994275,19
Ethylendiamin 	-499749,48	-499659,43	-499749,48
Voda 	-200597,18	-200540,68	-200597,13
CA + EDA 	-2293474,73	-2293299,16	-2293474,54
p1 IPCA 	-2092914,70	-2092765,05	-2092914,44
p2 IPCA 	-2092864,26	-2092723,56	-2092864,03
IPCA 	-1691832,71	-1691703,91	-1691832,55
Oligomer 3. Řádu 	-6476872,99	-6476683,69	-6476282,26

Z vypočtených termodynamických hodnot můžeme vypočítat rovnovážnou konstantu jednotlivých kroků, a změnu entropie, která nám říká, zda reakce bude vratná nebo nevratná, jednotlivé změny entropie a rovnovážné konstanty byly zapsány do tabulky č. 4 a 5.

Tabulka 2 Vypočtené hodnoty změny Gibbsovi energie entalpie a volné energie reakce kde nebyly zohledněné protonační stavy

B97D	$\Delta G$ (Hartree)	$\Delta H$ (Hartree)	$\Delta E$ (Hartree)
Krok1	-46,9965	-52,2475	-314,5349
Krok2 (Přechod CA-EDA na p1IPCA)	-37,0195	-6,3012	-271,4767
Krok2 (Přechod p1IPCA na p2IPCA)	50,4096	41,4829	41,2204
Krok2 (Přechod p2IPCA na IPCA)	-162,7810	-61,6993	-592,0503
Vznik Oligomeru třetího řádu	2216,1845	1976,4764	1067,7909

Tabulka 3 Vypočtené hodnoty změny Gibbsovi energie entalpie a volné energie reakce kde byly zohledněné protonační stavy

B97D	$\Delta G$ (kJ/mol)	$\Delta H$ (kJ/mol)	$\Delta E$ (kJ/mol)
Krok1	-1099,82	-1080,92	-1267,59
Krok2 (Přechod CA-EDA na p1IPCA)	-166,98	-157,79	-499,11
Krok2 (Přechod p1IPCA na p2IPCA)	56,97	47,78	48,31
Krok2 (Přechod p2IPCA na IPCA)	-173,02	-87,95	-618,31
Vznik Oligomeru třetího řádu	95,57	44,11	-1268,64

Tabulka 4 Vypočtené hodnoty rovnovážné konstanty reakce bez uvážení protonačních stavů

B97D	Rovnovážná konstanta reakce	S (kJ/mol)
Krok1	1,0191	-0,1576
Krok2 (Přechod CA-EDA na p1IPCA)	1,0150	-0,1242
Krok2 (Přechod p1IPCA na p2IPCA)	0,9799	0,1691
Krok2 (Přechod p2IPCA na IPCA)	1,0679	-0,5460
Vznik Oligomeru třetího řádu	0,4090	7,4331

Tabulka 5 Vypočtené hodnoty rovnovážné konstanty reakce s uvážením protonačních stavů

B97D	Rovnovážná konstanta reakce	$\Delta S$ (kJ/mol)
Krok1	1,5584	-3,6888
Krok2 (Přechod CA-EDA na p1IPCA)	1,0697	-0,5601
Krok2 (Přechod p1IPCA na p2IPCA)	0,9773	0,1911
Krok2 (Přechod p2IPCA na IPCA)	1,0723	-0,5803
Vznik Oligomeru třetího řádu	0,9622	0,3205

Z vypočtených hodnot nám vyplývá, že reakce, které vedou k tvorbě IPCA je termodynamicky příznivá a měla by probíhat spontánně. Vše vyplývá z toho, že změna Gibbsovy energie je negativní čili reakce může probíhat bez dodání energie z vnějšku. Negativní změna entalpie znamená, že reakce uvolňuje energii a tím pádem je exotermická, zatímco negativní změna vnitřní naznačuje, že energie v systému se snížila během reakce. Kladná změna entropie znamená, že entropie v systému se zvýšila během reakce. To by obvykle naznačovalo, že reakce je spontánní a může probíhat bez dodání energie z vnějšku. Stabilitu reakce určuje i to, zda se množství molekul snižuje nebo zvyšuje.

V našem případě počet molekul je konstantní nebo se zvyšuje. Jediný případ, kdy se počet molekul zvyšuje se krok 2, čili syntéza IPCA. Tím že tady dochází ke kladné změně entropie, znamená to, že je reakce je syntetická, tedy vytváří složitější molekuly z jednodušších. Zvýšení počtu molekul může také způsobit zvýšení počtu různých konformací molekul v systému, což vede k nárůstu entropie. V případě kladné změny entropie a zvyšujícího se počtu molekul během reakce lze tedy říci, že reakce je spontánní a může probíhat bez dodání energie z vnějšku. Celkově tedy, pokud je  $\Delta G$ ,  $\Delta H$  a  $\Delta E$  záporné,  $\Delta S$  kladné a počet molekul se zvyšuje, znamená to, že reakce je spontánní a může probíhat bez dodání energie z vnějšku.

Závěrem můžeme říci, že došlo k prozkoumání základního mechanismu vzniku IPCA za použití DFT a funkcionálu B97D z kyseliny citronové a ethylendiaminu za laboratorních podmínek. Zde v práci je uveden jeden vedlejší produkt reakce, a to mnou navržený oligomer od kterého se může odvádět další výzkum struktur oligomeru.

## Závěr

Cílem práce bylo vypočítat a stanovit základní termodynamické parametry které byly zapasány do tabulek č.1-5 v předchozí kapitole. Toto poznání je důležité, protože tečky jsou důležité primárně kvůli svým optickým vlastnostem a tím pádem mohou mít použití jako biosenzory v organismu na mapování třeba specifického druhu buněk jako jsou třeba nádorové a rakovinotvorné, kdy by mohl být použity i pro eliminaci těchto buněk, jelikož tyto dva typy buněk jsou náchylnější na teplotu. Dále se dají jako použít jako optické materiály kdy při příslušné modifikaci by dokázali absorbovat určité záření a přeměnit je na záření jiné, jedním z příkladů je použití ve vojenství, kdy jsou zkoumány materiály, které by absorbovali radiové nebo mikrovlnné záření a následně přemění na záření jiné radarem daného typu nedetekovatelné. Další využití je příprava katalyzátorů či nanomateriálů se specifickými vlastnostmi.

Na základě praktického experimentu Song et al. Byla modifikována chemická reakce, kterou navrhnul. V programu Gaussian verze 9 byly vypočteny příslušné hodnoty a struktury byly modelovány v programu Avogadro.

Bylo stanoveno, že reakce bude probíhat za vzniku monomeru z kyseliny citronové a ethylendiaminu a požadovaného IPCA. Další sloučeniny nebudou za daných standartních laboratorních podmínek vznikat, jelikož by bylo nutné energii do systému přidat. Z analýzy termodynamických veličin plyne, že reakce je exotermická a že bude probíhat.

## **Zkratky**

QD – Kvantové tečky z Anglického Quantum dots

CD – Uhlíkové tečky z Anglického Carbon dots

CA – kyselina citronová z Ang. Citrid acid

EDA – Ethylendiamin

IPCA - imidazo[1,2-a]pyridin-7-karboxylová kyselina

DFT – Teorie diferenčního pole

CNT – Uhlíkové nanotrubičky

## Citace/ Zdroje

- [1] HÁJKOVÁ, Zdeňka a Petr ŠMEJKAL. Nanovýroba v přírodovědném vzdělávání. Chemické listy. Praha: Česká společnost chemická, 2014, (108), 892-896. ISSN 0009-2770.  
[http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2014\\_09\\_892-896.pdf](http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2014_09_892-896.pdf)
- [2] Wikipedie: otevřená encyklopedie. Luminiscence [online]. 2023-05-02 [cit. 2023-05-02]. Dostupné z: <https://cs.wikipedia.org/wiki/Luminiscence>.
- [3] Wikiskripta. Luminiscence [online]. ©2019 [cit. 2023-05-02]. Dostupné z: <https://www.wikiskripta.eu/w/Luminiscence>.
- [4] PELANT, Ivan a Jan VALENTA. Luminiscence doma, v přírodě a v laboratoři. 1. vydání. Praha: Academia, 2014. 158 stran. ISBN 978-80-200-2394-0.
- [5] OTYEKPA, M. Struktura atomů a molekul. Vyd. 1. Olomouc: VUP, 2006. ISBN 80-244-1277-2.
- [6] ATKINS, P. a Julio DE PAULA. Fyzikální chemie. 1. vydání. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2013. xxvi, 915 s. ISBN 978-80-7080-830-6.
- [7] CHRISTIAN, Gary, Purnendu DASGUPTA a Kevin SCHUG. Analytical chemistry. 7th ed. Hoboken: Wiley, 2014. xxii, 826 s. ISBN 978-0-470-88757-8.
- [8] VALEUR, Bernard a Mário SANTOS. Molecular fluorescence: principles and applications. 2nd ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2013. xxi, 569 s. ISBN 978-3-527-32846-8.
- [9] Moderní nanotechnologie na počátku 21. století: kolekce učebních textů projektu OPVK NANOTEAM. Vyd. 1. Editor Ondřej Zítka. Brno: Vysoké učení technické v Brně, 2013. 221 s. ISBN 978-80-214-4802-5.
- [10] DONGLU, . Nanomaterials and Devices. Cincinnati: William Andrew, 2014. ISBN 978-1-4557-7754-9. <http://www.sciencedirect.com/science/book/9781455777549>
- [11] PARADISE, M., GOSWAMI, T. Carbon nanotubes – Production and industrial applications. Materials, 2007, vol. 28, no. 5, pp. 1477-1489. ISSN 02613069. DOI: 10.1016/j.matdes.2006.03.008. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0261306906000914>
- [12] CHOUDHARY, V., GUPT, A. Polymer/Carbon Nanotube Nanocomposites. In: Carbon Nanotubes - Polymer Nanocomposites. InTech, 2011. ISBN 978-953-307-498-6. DOI: 10.5772/18423. Dostupné z: <http://www.intechopen.com/books/carbon-nanotubes-polymer-nanocomposites/polymer-carbon-nanotube-nanocomposites>
- [13] OSAWA, E. Perspectives of Fullerene Nanotechnology. 1st ed. Springer Science+Business Media B.V., 2002. ISBN 978-0-306-47627-1.
- [14] HLAVÁČEK, A., SKLÁDAL, P. Kvantové tečky: příprava, konjugace a využití v bioanalytické chemii a biologii. Chemické listy, 2011, no. 105, pp. 611-615.
- [15] HULICIUS, E. Nanotechnologie a polovodičové kvantové tečky: Nanotechnology and quantum dots. 1st ed. Praha: České vysoké učení technické, 2012. 30 s. ISBN 978-80-01-04986-0.



- [16] VASUDEVAN, D., GADDAM, R., TRINCHI, A., COLE, I. Core-shell quantum dots: Properties and applications. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, vol. 636, pp. 395-404. ISSN 09258388. DOI: 10.1016/j.jallcom.2015.02.102. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925838815005319>
- [17] FOJTÍK, A. Nano - fascinující fenomén současnosti: nanočástice, nanostruktury a nanotechnologie - důmyslné formy hmoty: od objevu fenoménu po biomedicínské aplikace. 1st ed. Dobruška: COMTES FHT, 2014. 288 s. ISBN 978-80-260-7135-8.
- [18] WANG, Youfu; HU, Aiguo. Carbon quantum dots: synthesis, properties and applications. *Journal of Materials Chemistry C*, 2014, vol. 2, no. 34, p. 6921-6939. DOI: 10.1039/C4TC00988F. ISSN 2050-7526. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C4TC00988F>
- [19] HOLA, Katerina; ZHANG, Yu; WANG, Yu; GIANNELIS, Emmanuel; ZBORIL, Radek; ROGACH, Andrey. Carbon dots—Emerging light emitters for bioimaging, cancer therapy and optoelectronics. *Nano Today*, 2014, vol. 9, no. 5, p. 590-603. DOI: 10.1016/j.nantod.2014.09.004. ISSN 1748-0132. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1748013214001297>
- [20] BACON, Mitchell; BRADLEY, Siobhan; NANN, Thomas. Graphene Quantum Dots. *Particle*, 2014, vol. 31, no. 4, p. 415-428. DOI: 10.1002/ppsc.201300252. ISSN 0934-0866. Dostupné z: <http://DOI.wiley.com/10.1002/ppsc.201300252>
- [21] MALIJEVSKÝ, Anatol. Klasická a statistická termodynamika. *Chemické listy*, 1997, roč. 91, č. 9, s. 454-460. ISSN 0009-2770.
- [22] OBDRŽÁLEK, Jan a Alois VANĚK. Termodynamika a molekulová fyzika. Ústí nad Labem: PF UJEP, 1996. Kapitola E.4, s. 194. (český)
- [23] MASANES, Lluís a Jonathan OPPENHEIM. A general derivation and quantification of the third law of thermodynamics. *Nature Communications* [online]. Macmillan Publishers Limited, 14. březen 2017, roč. 8, č. 14538, s. 1-7 [cit. 2023-05-02]. ISSN 2041-1723. Dostupné z: <https://www.nature.com/articles/ncomms14538>
- [24] LAIDLER, Keith J. *Chemical Kinetics*. 3rd ed. Harper and Row, 1987. ISBN 0-06-043862-2.
- [25] XIONG, Y., SCHNEIDER, J., USHAKOVA, E. V. a Rogach, A. L. Influence of molecular fluorophores on the research field of chemically synthesized carbon dots. *Nano Today*, 2018, vol. 23, s. 124-139. ISSN 1748-0132. DOI: 10.1016/j.nantod.2018.10.010. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1748013218304419#fig0010>
- [26] SONG, Yubin, ZHU, Shoujun, ZHANG, Shitong, FU, Yu, WANG, Li, ZHAO, Xiaohuan a YANG, Bai. Investigation from chemical structure to photoluminescent mechanism: a type of carbon dots from the pyrolysis of citric acid and an amine. *Journal of Materials Chemistry C*, 2015, roč. 3, č. 17, s. 4317-4323. DOI: 10.1039/C5TC00813A.
- [27] Dronskowski, Richard (2005). *Výpočtová chemie materiálů v pevné fázi: Průvodce pro vědce o materiálech, chemiky, fyziky a další*. DOI : 10.1002 / 9783527612277 . ISBN 9783527314102 . S2CID99908474 .
- [28] SCHLEYER, P. R. (ed.). *Encyklopedie výpočetní chemie*. 1. vyd. Wiley, 1998. ISBN 0-471-96588-X.
- [29] LEWARS, Errol G. *Výpočetní chemie*. 1. vyd. Heidelberg: Springer, 2011. DOI: 10.1007/978-90-481-3862-3. ISBN 978-90-481-3860-9.

- [30] D. Young Computational Chemistry: A Practical Guide for Applying Techniques to Real World Problems, John Wiley & Sons (2001).
- [31] SIMONS, J. An Introduction to Theoretical Chemistry. Cambridge: Cambridge University Press, 2003. ISBN 978-0-521-53047-7.
- [32] DIXON, David A.; FELLER, David; PETERSON, Kirk A. Praktický průvodce spolehlivými prvními principy Počítačové termochemické předpovědi napříč periodickou tabulkou. In: Výroční zprávy ve výpočetní chemii [online]. Springer, 2012, s. 1-28 [cit. 2023-05-02]. DOI:10.1016/B978-0-444-59440-2.00001-6. ISBN 978-0-444-59440-2.
- [33] MAYHALL, Nicholas J.; RAGHAVACHARI, Krishnan; REDFERN, Paul C.; CURTISS, Larry A. Vyšetřování teorie Gaussian4 pro termochemii přechodových kovů. The Journal of Physical Chemistry A, 2009, roč. 113, č. 17, s. 5170-5175. ISSN 1089-5639. DOI:10.1021/jp809179q.
- [34] CHAN, Bun; DENG, Jia; RADOM, Leo. G4 (MP2) -6X: Nákladově efektivní vylepšení G4 (MP2). Journal of Chemical Theory and Computation, 2011, roč. 7, č. 1, s. 112-120. ISSN 1549-9618. DOI:0.1021/ct100542x.
- [35] Top-down and bottom-up synthesis of nanofabrication. ResearchGate [online]. [cit. 2023-05-02]. Dostupné z: <https://www.researchgate.net/publication/277574475/figure/fig1/AS:567424963809280@1512296061921/Top-down-and-bottom-up-synthesis-of-nanofabrication.png>
- [36] COMPARISON OF THE ENERGIES OF THE HOMO AND THE LUMO OF THE NEUTRAL GOLD AND SILVER CLUSTERS. Dostupné z: [https://www.researchgate.net/figure/Comparison-of-the-energies-of-the-HOMO-and-the-LUMO-of-the-neutral-gold-and\\_fig5\\_224328057](https://www.researchgate.net/figure/Comparison-of-the-energies-of-the-HOMO-and-the-LUMO-of-the-neutral-gold-and_fig5_224328057) [cit. 2023-05-02].
- [37] SlidePlayer.cz. [online]. [cit. 2023-05-02]. Dostupné z: [https://slideplayer.cz/12821043/78/images/slide\\_3.jpg](https://slideplayer.cz/12821043/78/images/slide_3.jpg).
- [38] Multi-walled Carbon Nanotube.png. In Wikipedia: The Free Encyclopedia [online]. Wikimedia Foundation, 2023-04-23 [cit. 2023-05-02]. Dostupné z: [https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/b/bc/Multi-walled\\_Carbon\\_Nanotube.png](https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/b/bc/Multi-walled_Carbon_Nanotube.png).
- [39] SCHWARZL, Florian et al. Nanocarriers for drug delivery. In: Nanobiomaterials Science, Development and Evaluation [online]. Elsevier, 2017, s. 29-78. ISBN 978-0-323-44923-6. Dostupné z: <https://ars.els-cdn.com/content/image/3-s2.0-B9780323449236000029-f02-02-9780323449236.jpg>.
- [40] ROTOMSKIS, Ricardas. The structure of quantum dots. In: Journal of Nanomaterials [online]. Hindawi, 2014, s. 1-15. ISSN 1687-4110. DOI: <https://DOI.org/10.1155/2014/689562>. Dostupné z: [https://www.researchgate.net/profile/Ricardas\\_Rotomskis/publication/273284833/figure/fig1/AS:294616861163521@1447253541663/The-structure-of-quantum-dots-The-TGA-and-MPA-molecules-possess-a-thiol-group-SH-and.png](https://www.researchgate.net/profile/Ricardas_Rotomskis/publication/273284833/figure/fig1/AS:294616861163521@1447253541663/The-structure-of-quantum-dots-The-TGA-and-MPA-molecules-possess-a-thiol-group-SH-and.png).
- [41] Wikipedie: Graphen. [online] Wikimedia Commons, 2011 [cit. 2. 5. 2023]. Dostupné z: <https://cs.wikipedia.org/wiki/Grafen#/media/Soubor:Graphen.jpg>
- [42] GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S. The rise of graphene. Nature Materials, 2007, 6(3), 183–191. DOI: 10.1038/nmat1849.
- [43] "graphene layer". IUPAC Compendium of Chemical Terminology. International Union of Pure and Applied Chemistry. 2009. DOI: 10.1351/goldbook.G02683.

- [44] MEYER, J.; GEIM, A. K.; KATSNELSON, M. I.; NOVOSELOV, K. S.; BOOTH, T. J.; ROTH, S. The structure of suspended graphene sheets. *Nature*, 2007, 446(7131), 60–63. DOI: 10.1038/nature05545.
- [45] KOCH, W.; HOLTHAUSEN, M. C. *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*. Weinheim: Wiley-VCH, 2000. ISBN 978-3-527-29915-1.
- [46] LEE, C.; YANG, W.; PARR, R. G. Development of the Colle–Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical Review B*, 1988, 37(2), 785–789. DOI: 10.1103/PhysRevB.37.785.
- [47] LEJAEGHERE, K., BIHLMAYER, G., BJORKMAN, T., et al. Reproducibility in density functional theory calculations of solids. *Science*, 2016, 351(6280), aad3000. ISSN 0036-8075. DOI:10.1126/science.aad3000.
- [48] BECKE, Axel D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *The Journal of Chemical Physics*, 1993, 98(7), 5648. ISSN 0021-9606. DOI:10.1063/1.464913.
- [49] HU, Yayun, MURTHY, G., RAO, Sumathi, JAIN, J. K. Kohn-Sham density functional theory of Abelian anyons. *Physical Review B*, 2021, 103(3), 035124. ISSN 2469-9950. DOI:10.1103/PhysRevB.103.035124.
- [50] PARR, Robert G., YANG, Weitao. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. Oxford University Press, 1994. ISBN 978-0-19-509276-9.
- [51] Awoonor-Williams, E., Jacob's Ladder. [online] Available at: <https://awoonor.github.io/images/jacobs-ladder.png> [Accessed 2 May 2023].
- [52] PERDEW, J. P., RUZSINSZKY, A., TAO, J., STAROVEROV, V. N., SCUSERIA, G. E. Prescription for the design and selection of density functional approximations: More constraint satisfaction with fewer fits. *The Journal of Chemical Physics*, 2005, vol. 123, no. 6, p. 062201. ISSN: 0021-9606.
- [53] CEPERLEY, D. M., ALDER, B. J. Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method. *Physical Review Letters*, 1980, vol. 45, no. 7, pp. 566-569. ISSN: 0031-9007.
- [54] PERDEW, J. P., et al. Prescription for the design and selection of density functional approximations: More constraint satisfaction with fewer fits. *The Journal of Chemical Physics*, 2005, vol. 123, no. 6, p. 062201. ISSN: 0021-9606.
- [55] MARTIN, R. M. *Electronic structure: basic theory and practical methods*. Cambridge: Cambridge University Press, 2004. ISBN 978-0521534406.
- [56] PERDEW, J. P., BURKE, K., ERNZERHOF, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Physical Review Letters*, 1996, vol. 77, no. 18, pp. 3865-3868. ISSN: 0031-9007.
- [57] TAO, J., et al. Climbing the Density Functional Ladder: Nonempirical Meta-Generalized Gradient Approximation Designed for Molecules and Solids. *Physical Review Letters*, 2003, vol. 91, no. 14, p. 146401. ISSN: 0031-9007.
- [58] JARAMILLO, J., SCUSERIA, G. E., ERNZERHOF, M. Local hybrid functionals. *The Journal of Chemical Physics*, 2003, vol. 118, no. 3, pp. 1068-1073. ISSN: 0021-9606.

- [59] ARBUZNIKOV, A. V., KAUPP, M. Advances in local hybrid exchange-correlation functionals: from thermochemistry to magnetic-resonance parameters and hyperpolarizabilities. *International Journal of Quantum Chemistry*, 2011, vol. 111, no. 11, pp. 2625-2638. ISSN: 0020-7608.
- [60] Dostál, L. *Density Functional Theory*. [online] Prague: University of Chemistry and Technology, Prague, 2011. Available at: <http://ufch.vscht.cz/files/uzel/0013999/dft.pdf?redirected> [Accessed 2 May 2023].
- [61] Lim, S. Y.; Shen, W.; Gao, Z. (2015). Carbon quantum dots and their applications. *Chemical Society Reviews*, 44(1), 362-381. DOI: 10.1039/C4CS00269E. PMID: 25316556.
- [62] WANG, Youfu a Aiguo HU. Carbon quantum dots: Synthesis, properties and applications. *Journal of Materials Chemistry C*, 2014, 2(34), 6921–6939. DOI: 10.1039/C4TC00988F.
- [63] KHAN, Syamantak, Abhishek GUPTA, Navneet C. VERMA a Chayan K. NANDI. Time-Resolved Emission Reveals Ensemble of Emissive States as the Origin of Multicolor Fluorescence in Carbon Dots. *Nano Letters*, 2015, 15(12), 8300–8305. DOI: 10.1021/acs.nanolett.5b03915.
- [64] Microwave preparation of carbon quantum dots with different surface modification [online]. Mendelova univerzita v Brně, 2014 [cit. 2023-05-02]. Dostupné z: [https://web2.mendelu.cz/af\\_239\\_nanotech/J\\_Met\\_Nano/0314/microwave\\_preparation\\_of\\_carbon\\_quantum\\_dots\\_with\\_different\\_surface\\_modification.html](https://web2.mendelu.cz/af_239_nanotech/J_Met_Nano/0314/microwave_preparation_of_carbon_quantum_dots_with_different_surface_modification.html).
- [65] WANG, Youfu a Aiguo HU. Carbon quantum dots: Synthesis, properties and applications. *Journal of Materials Chemistry C*, 2014, 2(34), 6921–6939. DOI: 10.1039/C4TC00988F.
- [66] XU, Yang, Ming WU, Yang LIU, Xi-Zeng FENG, Xue-Bo YIN, Xi-Wen HE a Yu-Kui ZHANG. Nitrogen-Doped Carbon Dots: A Facile and General Preparation Method, Photoluminescence Investigation, and Imaging Applications. *Chemistry - A European Journal*.
- [67] MESSINA, Fabrizio, Luigi SCIORTINO, Radu POPESCU, Anna Maria VENEZIA, Antonio SCIORTINO, Giuseppe BUSCARINO, Salvatore AGNELLO, Ralf SCHNEIDER, Doris GERTHSEN, Maria Concetta CANNAS a Francesco M. GELARDI. Fluorescent nitrogen-rich carbon nanodots with an unexpected  $\beta$ -C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanocrystalline structure. *Journal of Materials Chemistry C*, 2016, 4(13), 2598–2605. DOI: 10.1039/C5TC04096E.
- [68] CARNOT, Sadi. *Reflections on the Motive Power of Fire: And Other Papers on the Second Law of Thermodynamics*. Dover Publications, 1960.
- [69] The Carnot Efficiency [online]. Pennsylvania State University [cit. 2023-05-02]. Dostupné z: <https://www.e-education.psu.edu/egee102/node/1961>.
- [70] PLANCK, Max. *Treatise on Thermodynamics*. Dover Publications, 1945, p. 90. §90, eqs.(39) & (40).
- [71] Gaussian 16 [online]. Gaussian, Inc. [cit. 2023-05-02]. Dostupné z: <https://gaussian.com/g16main/>.
- [72] Avogadro [online]. OpenChemistry.org [cit. 2023-05-02]. Dostupné z: <https://avogadro.cc/>.13
- [73] KOHOUTKOVÁ, Eliška. *Uhlíkaté nanočástice z lignitu* [online]. Brno, 2016 [cit. 2023-05-18]. Dostupné z: <http://hdl.handle.net/11012/60353>. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta chemická. Ústav fyzikální a spotřební chemie. Vedoucí práce Miloslav Pekař.

[74] HOLLAS, Daniel; SVOBODA, Vít; SVOBODA, Ondřej; SLAVÍČEK, Petr. Kvantová chemie: První čtení. Praha: 2004.

[75] ÇENGEL, Yunus A.; BOLES, Michael A. Thermodynamics: An Engineering Approach. 7th ed. New York: McGraw-Hill, 2011. 299 s. Print.

[76] POURMOHAMMADBAGHER, Mohammad. Fickian to Single-File Diffusion Transition in nano-colloids. Department of Chemical and Materials Engineering, University of Alberta, 2018. DOI: 10.7939