

Primjena infracrvene spektroskopije u analizi organosilana

Barukčić, Sara

Master's thesis / Diplomski rad

2024

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:485652>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-16**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Sara Barukčić

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, srpanj 2024.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
POVJERENSTVO ZA DIPLOMSKE ISPITE

Kandidatkinja **Sara Barukčić**

Predala je izrađen diplomski rad dana: 05. srpnja 2024.

Povjerenstvo u sastavu:

Doc. dr. sc. Iva Movre Šapić, Sveučilište u Zagrebu Fakultet
kemijskog inženjerstva i tehnologije

Izv. prof. dr. sc. Vladimir Dananić, Sveučilište u Zagrebu
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

Prof. dr. sc. Mirela Leskovic, Sveučilište u Zagrebu Fakultet
kemijskog inženjerstva i tehnologije

Izv. prof. dr. sc. Ljerka Kratožil Krehula, Sveučilište u
Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
(zamjena)

povoljno je ocijenilo diplomski rad i odobrilo obranu diplomskog
rada pred povjerenstvom u istom sastavu.

Diplomski ispit održat će se dana: 10. srpnja 2024.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ
KEMIJSKO INŽENJERSTVO

Sara Barukčić

PRIMJENA INFRACRVENE SPEKTROSKOPIJE U ANALIZI ORGANOSILANA
DIPLOMSKI RAD

Mentorica: doc. dr. sc. Iva Movre Šapić

Članovi ispitnog povjerenstva: doc. dr. sc. Iva Movre Šapić
izv. prof. dr. sc. Vladimir Dananić
prof. dr. sc. Mirela Leskovic

Zagreb, srpanj 2024.

Zahvaljujem mentorici doc. dr. sc. Ivi Movre Šapić na stručnom vodstvu, susretljivosti i svim ukazanim savjetima i pomoći pri izradi ovog rada.

Velika zahvala meni dragim i važnim osobama - obitelji, prvenstveno roditeljima i bratu, Tomislavu te svim prijateljima na neizmjerljivoj ljubavi i podršci, razumijevanju i strpljenju te lijepim trenucima tijekom studija.

SAŽETAK

U okviru ovog diplomskog rada primjenjuju se infracrvena spektroskopija te teorijski izračuni u analizi odabranih organosilana: 3-aminopropilsilantriol (APST), 3-aminopropiltrioksisilan (APTS), 3-glicidoksiopropiltrimetoksisilan (GPTS) i 3-metakriloksiopropiltrimetoksisilan (MPTS). Infracrveni spektri snimljeni su Perkin Elmer Spectrum One spektrofotometrom, a geometrijska optimizacija molekula i teorijski izračuni dobiveni su pomoću programskog paketa Gaussian 09 u kojem se primjenjuje teorija funkcionala gustoće. Dobivene frekvencije eksperimentalno te prema izračunima uspoređene su sa vrijednostima frekvencija iz literature. Pomoću programskog sučelja GaussView 6.0 napravljena je vibracijska analiza pojedine molekule.

Cilj ovog rada jest napraviti analizu organosilana zbog njihove velike važnosti i primjene u raznim područjima kako bi se dodatno proširila istraživanja te ostvarivanja materijala novih i boljih karakteristika i svojstava.

Ključne riječi: infracrvena spektroskopija, organosilani, teorija funkcionala gustoće

SUMMARY

Application of infrared spectroscopy in the analysis of organosilanes

In this thesis, infrared spectroscopy and theoretical calculations are applied in the analysis of selected organosilanes: 3-aminopropylsilanetriol (APST), 3-aminopropyltriethoxysilane (APTS), 3-glycidoxypropyltrimethoxysilane (GPTS) and 3-methacryloxypropyltrimethoxysilane (MPTS). Infrared spectra were recorded using Perkin Elmer Spectrum One spectrophotometer and geometric optimization of molecules and theoretical calculations were obtained using the Gaussian 09 software package in which is employed density functional theory. The obtained experimental and calculated frequencies were compared with the frequency values from the literature. A vibrational analysis of each molecule was made using the GausView 6.0 software interface.

The aim of this work is to analyze organosilanes due to their significant importance and application in various fields to further expand their research and development of materials with new and improved properties.

Key words: infrared spectroscopy, organosilanes, density functional theory

SADRŽAJ

1. UVOD.....	1
2. OPĆI DIO.....	2
2.1. Infracrvena spektroskopija.....	2
2.1.1. Osnove infracrvene spektroskopije.....	2
2.1.2. Vrste vibracija u infracrvenoj spektroskopiji.....	2
2.1.3. Infracrveni spektar	4
2.1.4. IR spektrofotometri i mjerne tehnike.....	5
2.2. Teorija funkcionala gustoće	8
2.2.1. Osnove teorije funkcionala gustoće	8
2.2.1.1. Hohenberg-Kohnovi teoremi	10
2.2.1.2. Kohn-Sham jednadžbe	12
2.2.1.3. Funkcional izmjene i korelacije	14
3. EKSPERIMENTALNI DIO	16
3.1. Kemikalije.....	16
3.1.1. 3-aminopropilsilantriol (APST).....	18
3.1.2. 3-aminopropiltrioksisilan (APTS).....	18
3.1.3. 3-glicidoksipropiltrimetoksisilan (GPTS).....	19
3.1.4. 3-metakriloksipropiltrimetoksisilan (MPTS).....	19
3.2. Infracrvena spektroskopija.....	20
4. REZULTATI I RASPRAVA	21
4.1. Analiza 3-aminopropilsilantriola.....	21
4.2. Analiza 3-aminopropiltrioksisilana.....	25
4.3. Analiza 3-glicidoksipropiltrimetoksisilana	30
4.4. Analiza 3-metakriloksipropiltrimetoksisilana.....	35

4.5.	Usporedba infracrvenih spektara APST i APTS.....	40
4.6.	Usporedba infracrvenih spektara GPTS i MPTS	41
5.	ZAKLJUČAK	42
6.	POPIS SIMBOLA.....	43
7.	LITERATURA.....	45
8.	POPIS SLIKA	49
9.	POPIS TABLICA.....	51

1. UVOD

Organosilani su skupina kemijskih spojeva koji sadrže atome silicija i ugljika, odnosno u kojima je prisutna bar jedna njihova veza čime se može formirati vrlo dobra veza između anorganskih i organskih materijala. Njihova struktura može se prikazati formulom $R-(CH_2)_n-Si-X_3$, pri čemu X predstavlja hidrolizirajuće skupine poput alkoksi skupina, a R organo-funkcionalnu skupinu, kao što je primjerice amino skupina.^{1,2} Dakle, reakcijom skupina koje hidroliziraju (primjerice, metoksi i etoksi skupine) nastaju vrlo reaktivni silanoli koji dalje reagiraju s ostalim silanolskim skupinama pri čemu se dobiva vrlo stabilna siloksanska veza na površini anorganskog materijala. S druge strane, organo-funkcionalna skupina R reagira s organskim materijalom.³ Organosilani imaju vrlo važnu ulogu u rastu i istraživanju područja naprednih materijala. Djeluju kao sredstva za vezivanje organskih polimera s anorganskim materijalima, promotori adhezije, površinski modifikatori te kao hidrofobna sredstva. Koriste se u kromatografiji, imobilizaciji enzima, modifikaciji elektroda, premaza i katalizatora.⁴

Za analizu odabranih organosilana u ovom radu (3-aminopropilsilantriol, 3-aminopropiltrioksisilan, 3-glicidoksiopropiltrimetoksisilan, 3-metakriloksiopropiltrimetoksisilan) korištena je metoda infracrvene spektroskopije u sklopu eksperimentalnog dijela, a programski paket Gaussian 09⁵ korišten je za geometrijsku optimizaciju molekula te izračune frekvencija uz pomoć teorije funkcionala gustoće.

2. OPĆI DIO

2.1. Infracrvena spektroskopija

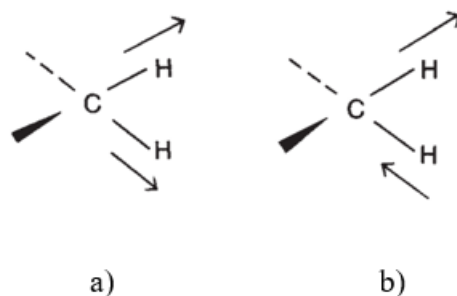
2.1.1. Osnove infracrvene spektroskopije

Infracrvena (eng. *infrared*, IR) spektroskopija jest široko korištena instrumentalna metoda čija je uloga identifikacija funkcionalnih skupina u organskim i anorganskim spojevima. Temelji se na apsorpciji elektromagnetskog zračenja valnih duljina infracrvenog područja. Infracrveno zračenje obuhvaća područje u rasponu valnih duljina od 0,8 μm do 1000 μm . Uobičajenije je u IR spektroskopiji koristiti jedinicu valnog broja, mjerne jedinice cm^{-1} , koji predstavlja recipročnu vrijednost valne duljine. Razlog korištenja valnih brojeva jest proporcionalnost prema energiji. Tako svjetlosti veće energije odgovara veći valni broj, a manje energije manji valni broj.⁶ Prema tome, područje infracrvenog zračenja u smislu valnih brojeva kreće se od 12 500 cm^{-1} do 10 cm^{-1} . To se područje može podijeliti na tri dijela: blisko (12 500 cm^{-1} – 4000 cm^{-1}), srednje (4000 cm^{-1} – 400 cm^{-1}) i daleko (400 cm^{-1} – 10 cm^{-1}). U svrhe infracrvene spektroskopije za analizu organskih spojeva podrazumijeva se srednje područje (4000 cm^{-1} – 400 cm^{-1}).⁷ U navedenom području vrijednosti valnih brojeva, prilikom apsorpcije svjetlosti dolazi do pobuđivanja vibracija u molekuli, odnosno, dolazi do apsorpcije svjetlosti čija je vrijednost frekvencije ista kao i frekvencija vibracije u molekuli.⁸ Međutim, potrebno je napomenuti da do apsorpcije infracrvenog zračenja dolazi samo ukoliko se promjeni električni dipolni moment molekule pa primjerice kod simetričnih veza, poput H_2 , ne dolazi do apsorpcije.⁶

2.1.2. Vrste vibracija u infracrvenoj spektroskopiji

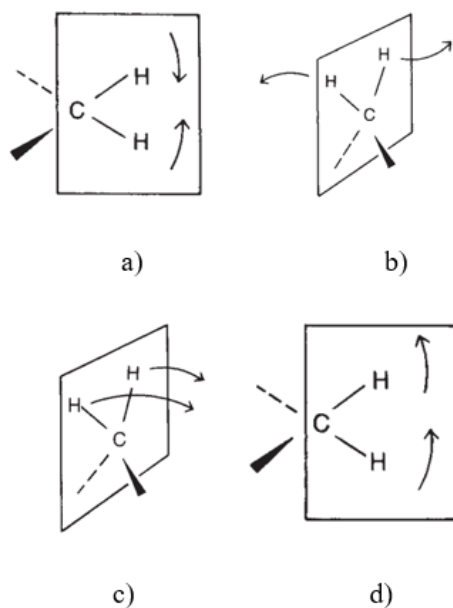
Apsorpcijom IR zračenja nastale vibracije mogu se podijeliti na vibracije istezanja i savijanja.

Vibracijama istezanja odgovaraju veće vrijednosti valnog broja te se odlikuju promjeni duljine veze. Razlikuje se simetrično i asimetrično istezanje. Pri simetričnom istezanju dolazi do istovremenog udaljavanja i približavanja atoma, dok kod asimetričnog istezanja prilikom udaljavanja jednog atoma, dolazi do istovremenog približavanja drugog atoma (slika 2.1.).



Slika 2.1. Vrste vibracija istežanja: a) simetrično istežanje; b) asimetrično istežanje⁶

Vibracijama savijanja odgovaraju niži valni brojevi te podrazumijevaju konstantnu duljinu veze dok se kut između veza mijenja. U vibracije savijanja ubraja se strizna vibracija, uvojna vibracija, klaćenje i zibanje (slika 2.2).⁹



Slika 2.2. Vrste vibracija savijanja: a) strizna vibracija; b) uvojna vibracija; c) klaćenje; d) zibanje⁶

Tablica 2.1. Imenovanje vibracija na hrvatskom i engleskom jeziku

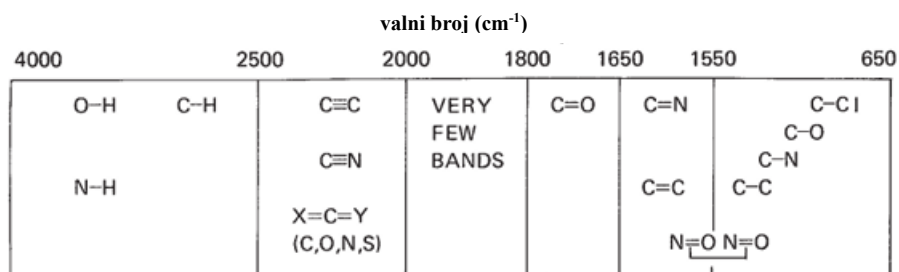
Vrsta vibracije (hrvatski naziv)	Vrsta vibracije (engleski naziv)
istezanje	stretching
svijanje	bending
strizna vibracija	scissoring
uvojna vibracija	twisting
zibanje	rocking
klaćenje	wagging

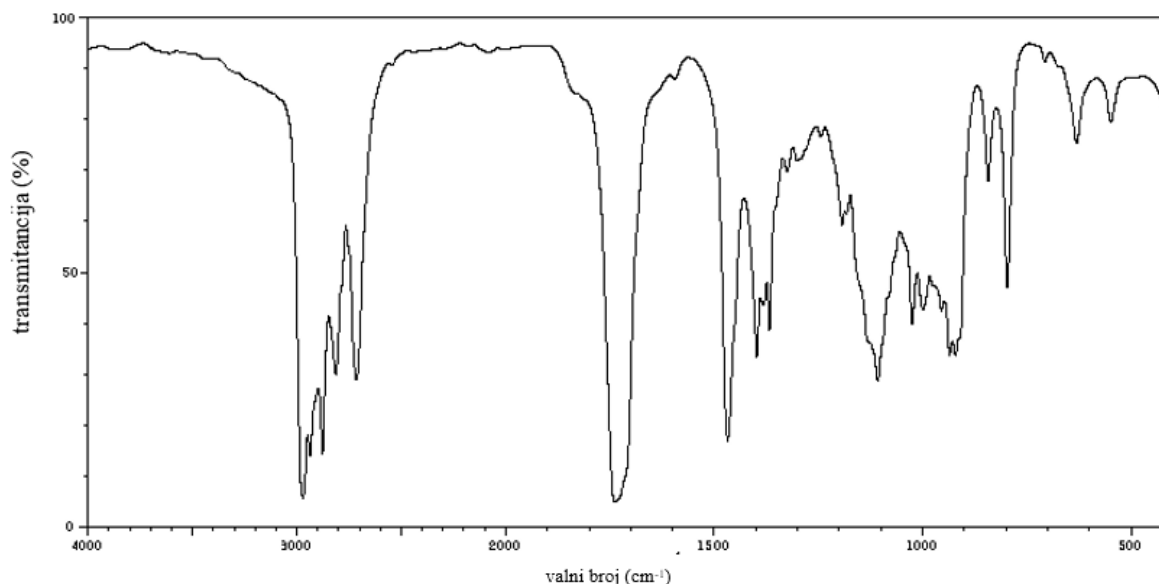
2.1.3. Infracrveni spektar

Infracrveni spektar prikazuje karakteristične vrpce funkcionalnih skupina pri čemu se prikazuje ovisnost transmitancije (postotak propuštenog zračenja) (%) o valnom broju (cm^{-1}). Spektar se može podijeliti na dva dijela: područje funkcionalnih skupina, iznad 1400 cm^{-1} , te područje „otiska prsta“ (eng. *fingerprint range*) vrijednosti nižih od 1400 cm^{-1} .⁷ Područje valnih brojeva viših od 1400 cm^{-1} sadrži vrpce koje su posljedica vibracija istežanja većine funkcionalnih skupina u odabranom spoju.

Područje „otiska prsta“ sadrži vrpce koje su posljedica većinom deformacijskih, odnosno vibracija savijanja te se koristi za identifikaciju pojedinih spojeva jer je to područje karakteristično za pojedinu molekulu.⁷

Vrpce prema intenzitetu definiraju se kao jake (eng. *strong*), srednje (eng. *medium*) i slabe (eng. *weak*), a oblik vrpce širok (eng. *broad*) i oštar (eng. *sharp*).¹⁰

**Slika 2.3.** Približna područja javljanja vibracija pojedinih funkcionalnih skupina⁶



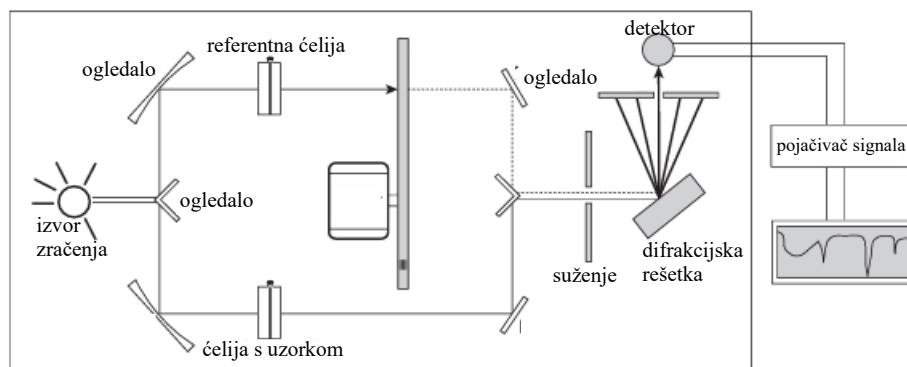
Slika 2.4. Primjer infracrvenog spektra¹¹

2.1.4. IR spektrofotometri i mjerne tehnike

Za dobivanje spektra u infracrvenom području koriste se uređaji IR spektrofotometri. Glavni dijelovi svakog IR spektrofotometra jesu izvor zračenja, ćelija za uzorak, selektor valnih duljina, detektor i uređaj za očitavanje signala. Kao izvor infracrvenog zračenja koristi se Nernstov štapić (cirkonijev oksid) ili Globarov štapić (silicijev karbid) zagrijavanjem električnom strujom do visokih temperatura (1000-1800°C). Uloga selektora valnih duljina jest suziti široki spektar IR zračenja do uskih frekvencija, a detektor pretvara optički signal u električni.^{12,13}

Najčešće se koriste dvije vrste spektrofotometra: disperzni i FTIR spektrofotometar (eng. *Fourier transform infrared spectrometer*).

U disperznom IR spektrofotometru snop zračenja upućen je prema ćeliji s uzorkom te referentnoj ćeliji te dalje prema monokromatoru koji raspršuje zračenje. Monokromator mijenja svoju poziciju te se zračenje određene frekvencije, kroz suženje, usmjerava na detektor.¹⁴ Detektor prikuplja omjer između intenziteta referentnog snopa zračenja i snopa uzorka te se tako utvrđuje koje su frekvencije apsorbirane od uzorka (slika 2.5.).⁶

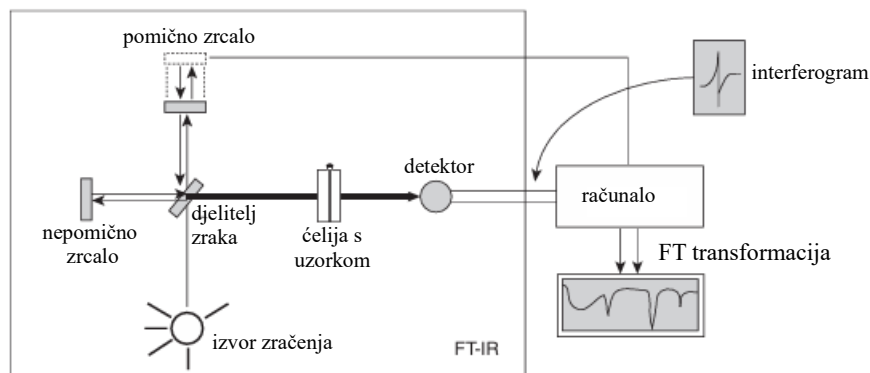


Slika 2.5. Shematski prikaz rada disperznog IR spektrofotometra⁶

Rad FTIR spektrofotometra uključuje prevođenje signala Fourierovim transformacijama u infracrveni spektar. Glavni dio navedenog spektrofotometra je interferometar koji se sastoji od djelitelja zraka te pomičnog i nepomičnog zrcala. Infracrveno zračenje usmjerava se na djelitelja zraka čime se dobivaju dva snopa istog intenziteta. Od toga se jedan snop zračenja usmjerava na nepomično zrcalo, a drugi snop usmjerava se na pomično zrcalo. Udaljenost od nepomičnog zrcala do djelitelja zraka uvijek je konstanta, a za pomično zrcalo ta se udaljenost mijenja.

Refleksijom od zrcala, zrake se vraćaju do djelitelja te dolazi do međusobnog djelovanja, odnosno može doći do konstruktivne interferencije te destruktivne interferencije, a signal koji očitava detektor naziva se interferogram. Interferogram se Fourierovim transformacijama prevodi u infracrveni spektar (slika 2.6.).⁶

Prednosti FTIR spektrofotometra jesu velika brzina snimanja spektra, preciznost, točnost i ponovljivost podataka te jednostavnost održavanja i korištenja.¹⁴



Slika 2.6. Shematski prikaz rada FTIR spektrofotometra⁶

Mjerne tehnike koje se koriste prilikom FTIR spektroskopije jesu transmisijska, refleksijska te prigušena totalna refleksija (engl. *Attenuated Total Reflectance*, ATR).

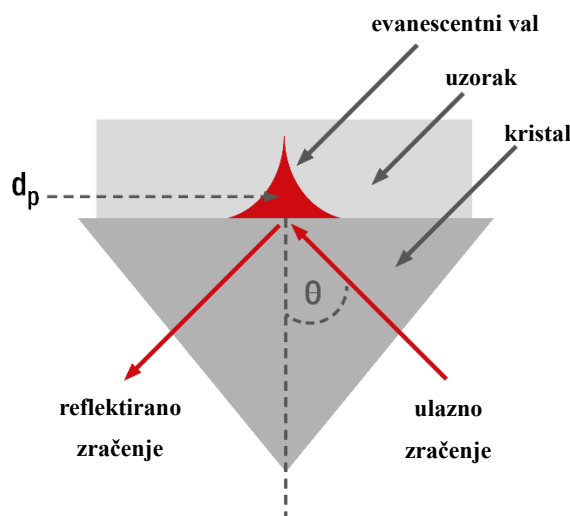
Transmisijska IR spektroskopija se temelji na potpunom prolasku infracrvenog zračenja kroz uzorak. Ukoliko uzorak apsorbira previše zračenja, primjerice zbog predebelog uzorka, dolazi do smanjene kvalitete spektra u kojem se vrhovi vrpce neće lako raspoznati. Kako bi se to spriječilo, potrebno je uzorak razrijediti sredstvom koje ne apsorbira infracrveno zračenje, a najčešće se koristi ugljikov tetraklorid (kao tekuće sredstvo) te kalijev bromid (za krute uzorke). Zbog takvog priprema, prvobitni uzorak se uništava pa se ova tehnika koristi za specifičnu upotrebu poput analize proteina i polimernih filmova.

Prilikom refleksijske tehnike IR spektroskopije, dolazi do refleksije infracrvenog zračenja od samog uzorka. Ovisno o analiziranom uzorku, tehnika se provodi na nekoliko načina. Usmjeravanjem i prodiranjem infracrvenog zračenja kroz tanki uzorak i refleksijom od reflektirajuće podloge. Zatim, zrcalnom refleksijom na površini uzorka te posljednje raspršivanjem svjetlosti na površini uzorka. Refleksijska tehnika koristi se za analizu krutih uzoraka koje je teško analizirati transmisijskom ili ATR tehnikom.

Kod ATR spektroskopije uzorak, koji se postavlja na kristal najčešće načinjen od materijala visokog indeksa loma poput dijamanta, germanija ili cinkova selenida, djelomično apsorbira infracrveno zračenje koje je usmjereno kroz kristal. Zračenje koje prodire u uzorak naziva se evanescentni val, a duljina njegova puta (d_p) ovisi o valnoj duljini zračenja (λ), indeksima loma kristala (n_1) i uzorka (n_2) te kutu upada (θ):

$$d_p = \frac{\lambda}{2 \cdot \pi \cdot n_1 \sqrt{\sin^2 \theta - \left(\frac{n_2}{n_1}\right)^2}} \quad (1)$$

Detektor bilježi reflektirano zračenje. Upravo zbog toga što zračenje ne prolazi kroz cijeli uzorak, ATR spektroskopiju odlikuje minimalna priprema uzorka te nedestruktivnost, odnosno, uzorak ostaje u izvornom stanju.^{15,16}



Slika 2.7. Prikaz nastanka evanescentnog vala¹⁷

2.2. Teorija funkcionala gustoće

Teorija funkcionala gustoće (eng. *Density Functional Theory*, DFT) jest kvantnomehanička metoda koja služi za izračun brojnih strukturnih i elektronskih svojstava kao što su energije veza molekula u kemiji ili struktura krutina u fizici. Također, istraživani su relativistički efekti teških metala i atomskih jezgri, superkonduktivnost i magnetska svojstva legura.¹⁸ Osnova DFT-a jest potraga za funkcionalom (funkcijom funkcije) izmjene i korelacije koji primjenjuje gustoću čestica kako bi se predstavili fenomeni višeelektronskog sustava. Primjenom preciznog funkcionala izmjene i korelacije, može se ispravno opisati kvantna priroda materije.¹⁹

2.2.1. Osnove teorije funkcionala gustoće

Kvantna mehanika temelji se na činjenici da su sve informacije koje se mogu znati sadržane u valnoj funkciji sustava (ψ). Kako se govori o elektronskoj strukturi atoma, molekula i krutina, valna funkcija ovisi samo o koordinatama elektrona (Born-Oppenheimerova aproksimacija) zbog činjenice da se stupnjevi slobode jezgre (npr. kristalna rešetka u krutinama) očitavaju u obliku

potencijala $v(r)$. Navedena se valna funkcija izračunava iz Schrödingerove jednačbe koja za sustav jedne čestice glasi:

$$\left[-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + v(r) \right] \psi(r) = \epsilon \psi(r) \quad (2)$$

Za sustav s više čestica, odnosno N elektrona glasi:

$$\left[\sum_i^N \left(-\frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} + v(r_i) \right) + \sum_{i < j} U(r_i, r_j) \right] \psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = E \psi(r_1, r_2, \dots, r_N) \quad (3)$$

Gdje je $U(r_i, r_j)$ interakcija elektron-elektron. Operator \hat{U} za Coulombov sustav vrijedi:

$$\hat{U} = \sum_{i < j} U(r_i, r_j) = \sum_{i < j} \frac{q^2}{|r_i - r_j|} \quad (4)$$

Dok je operator kinetičke energije:

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 \quad (5)$$

Upravo operator \hat{U} razlikuje jednačbe jednočestičnog sustava (2) te višečestičnog sustava (3) što je iskorišteno u teoriji funkcionala gustoće.

Schrödingerova jednačba rješava se na način da se definira sustav odabirom potencijala $v(r)$ koji se uključi u jednačbu te se dobije valna funkcija (ψ). Zatim uz očekivane vrijednosti operatora slijedi izračun observabli, a jedna od tih observabli jest i gustoća čestica: ¹⁸

$$\rho(r) = N \int d^3r_2 \int d^3r_3 \dots \int d^3r_N \psi^*(r_1, r_2, \dots, r_N) \psi(r_1, r_2, \dots, r_N) \quad (6)$$

Kao pristup rješavanju Schrödingerove jednadžbe, cilj DFT-a je zamijeniti složenu valnu funkciju višestručnog sustava sa jednostavnijom veličinom kao što je elektronska gustoća.²⁰

2.2.1.1. Hohenberg-Kohnovi teoremi

Prvi Hohenberg-Kohnov teorem govori o tome da je vanjski potencijal $V_{\text{ext}}(r)$ jedinstveni funkcional gustoće elektrona $\rho(r)$ čime se postavlja poveznica potencijala i gustoće elektrona za višestručne sustave, a upravo tom gustoćom elektrona opisan je Hamiltonov operator.

Ukoliko se promatraju dva vanjska potencijala $v(r)$ i $v'(r)$, može se pretpostaviti da su oba određena jednakom gustoćom elektrona osnovnog stanja $\rho_0(r)$ te pripadaju Hamiltonovim operatorima H i H' . Svaki je Hamiltonov operator opisan valnom funkcijom osnovnog stanja ψ_0 i ψ_0' te energijom osnovnog stanja E_0 i E_0' . Prema varijacijskom teoremu molekularnih orbitala slijedi da očekivana vrijednost Hamiltonova operatora H preko valne funkcije ψ_0' mora biti veća od energije osnovnog stanja E_0 , odnosno:

$$E_0 < \langle \psi_0' | H | \psi_0' \rangle \quad (7)$$

Slijedi:

$$\begin{aligned} E_0 &< \langle \psi_0' | H - H' + H' | \psi_0' \rangle \\ E_0 &< \langle \psi_0' | H - H' | \psi_0' \rangle + \langle \psi_0' | H' | \psi_0' \rangle \\ E_0 &< \langle \psi_0' | v - v' | \psi_0' \rangle + E_0' \end{aligned} \quad (8)$$

S obzirom da je potencijal v jednoelektronski operator, jednadžba (8) može biti napisana u smislu gustoće osnovnog stanja:

$$E_0 < \int [v(r) - v'(r)]\rho_0(r)dr + E_0' \quad (9)$$

Može se napisati:

$$E_0' < \int [v'(r) - v(r)]\rho_0(r)dr + E_0 \quad (10)$$

Na kraju se dobiva:

$$E_0 + E_0' < \int [v'(r) - v(r)]\rho_0(r)dr + \int [v(r) - v'(r)]\rho_0(r)dr + E_0' + E_0$$

$$E_0 + E_0' < \int [v'(r) - v(r) + v(r) - v'(r)]\rho_0(r)dr + E_0' + E_0$$

$$E_0 + E_0' < E_0' + E_0 \quad (11)$$

Kao što je vidljivo jednadžbom (11), dobiva se nemoguće rješenje. Dakle, dolazi se do zaključka da dva različita vanjska potencijala ne mogu dati istu gustoću elektrona osnovnog stanja te stoga gustoća elektrona osnovnog stanja mora odrediti vanjski potencijal, prema tome i Hamiltonov operator te valnu funkciju.^{21, 22}

S obzirom da je energija osnovnog stanja funkcional gustoće elektrona osnovnog stanja, to vrijedi i za njene pojedinačne komponente:

$$E_0[\rho_0] = T[\rho_0] + E_{ee}[\rho_0] + E_{Ne}[\rho_0] \quad (12)$$

Gdje je T kinetička energija, E_{ee} energija međudjelovanja elektrona, E_{Ne} energija međudjelovanja jezgre i elektrona. Razdvajanjem izraza na član koji ovisi o sustavu ($E_{Ne}[\rho_0] = \int \rho_0(r)V_{Ne}dr$) te na članove koje vrijede za sve sustave ($T[\rho_0], E_{ee}[\rho_0]$):

$$E_0[\rho_0] = \int \rho_0(r)V_{Ne}dr + T[\rho_0] + E_{ee}[\rho_0] \quad (13)$$

Upravo članovi kinetičke energije i energije međudjelovanja daju Hohenberg-Kohnov funkcional $F_{HK}[\rho_0]$:

$$E_0[\rho_0] = \int \rho_0(r)V_{Ne}dr + F_{HK}[\rho_0] \quad (14)$$

Navedeni funkcional jednak je sumi kinetičke energije i operatora odbijanja elektrona (\hat{V}_{ee}), a valna je funkcija povezana sa proizvoljnom gustoćom elektrona:

$$F_{HK}[\rho_0] = T[\rho] + E_{ee}[\rho] = \langle \psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \psi \rangle \quad (15)$$

Schrödingerova jednadžba bila bi u potpunosti rješiva ukoliko bi $F_{HK}[\rho]$ bio točno poznat, međutim vrijednosti kinetičke energije $T[\rho]$ te energije međudjelovanja elektrona $E_{ee}[\rho]$ nisu poznati.

Dakle, gustoća osnovnog stanja jedinstveno određuje Hamiltonov operator koji pak karakterizira i osnovna i pobuđena stanja sustava te njihova svojstva.

Drugi Hohenberg-Kohnov teorem govori o tome da funkcional koji daje energiju osnovnog stanja, daje najnižu energiju samo ako ulazna gustoća elektrona odgovara gustoći elektrona osnovnog stanja.²¹ Tako se po varijacijskom principu, biraju različite gustoće sve dok energija nije minimalne vrijednosti te se odredi energija osnovnog stanja sustava. Međutim, nezahvalan je takav način određivanje gustoće, a princip se ponovno svodi na rješavanje Schrödingerove jednadžbe.²²

2.2.1.2. Kohn-Sham jednadžbe

Naime, Hohnberg-Kohnovi teoremi nisu u potpunosti korisni u stvarnim izračunima, a Kohn-Sham jednadžba rješava problem međusobnog djelovanja elektrona pod utjecajem vanjskog potencijala (V_{ext}) na način da elektroni ne djeluju međusobno, a gustoća osnovnog stanja ostaje ista. Pritom za funkcional energije vrijedi:

$$E[\rho(r)] = T_{ni}[\rho(r)] + V_{ne}[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)] + \Delta T[\rho(r)] + \Delta V_{ee}[\rho(r)] \quad (16)$$

Gdje je $T_{ni}[\rho(r)]$ kinetička energija neintegrirajućih (nema međusobnog djelovanja) elektrona, $\Delta T[\rho(r)]$ korekcija kinetičke energije proizašla iz međusobnog djelovanja elektrona, a $\Delta V_{ee}[\rho(r)]$ korekcije elektro-elektron odbijanja. Jednadžba (16) se u smislu orbitalnog prikaza gustoće može napisati kao:

$$E[\rho(r)] = \sum_i^N \left(\langle \chi_i | -\frac{1}{2} \nabla_i^2 | \chi_i \rangle - \langle \chi_i | \sum_k^{jezgra} \frac{Z_k}{|r_i - r_k|} | \chi_i \rangle \right) + \sum_i^N \langle \chi_i | \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r')}{|r_i - r'|} dr' | \chi_i \rangle + E_{xc}[\rho(r)] \quad (17)$$

Gdje je N broj elektrona, gustoća se može napisati preko izraza:

$$\rho = \sum_{i=1}^N \langle \chi_i | \chi_i \rangle \quad (18)$$

U energiji izmjene i korelacije, E_{xc} , su sastavljeni članovi ΔT i ΔV_{ee} . Orbitale χ koje minimiziraju energiju iz jednadžbe (17) zadovoljavaju izraz: $h_i^{KS} \chi_i = \varepsilon_i \chi_i$, gdje je Kohn-Sham operator jednog elektrona definiran:

$$h_i^{KS} = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_k^{jezgra} \frac{Z_k}{|r_i - r_k|} + \int \frac{\rho(r')}{|r_i - r'|} dr' + V_{xc} \quad (19)$$

uz tzv. funkcional derivat:

$$V_{xc} = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho} \quad (20)$$

Nadalje vrijedi jednažba:

$$\sum_{i=1}^N h_i^{KS} |\chi_1 \chi_2 \dots \chi_N\rangle = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i |\chi_1 \chi_2 \dots \chi_N\rangle \quad (21)$$

koja govori kako Hamiltonijev operator odgovara sumi pojedinačnih Kohn-Sham operatora, a ukupna valna funkcija odgovara umnošku valnih funkcija pojedinačnih elektrona. Dakle, potvrđen je koncept da se sustav sa međudjelovanjem elektrona (integrirajući) može gledati kao onaj neintegrirajući jer se funkcionalom energije dobiva točna vrijednost energije, prema tome i gustoća sustava.^{20,22}

2.2.1.3. Funkcional izmjene i korelacije

Najjednostavnija aproksimacija funkcionala izmjene i korelacije jest aproksimacija lokalne gustoće (eng. *Local Density Approximation*, LDA) gdje je energija izmjene i korelacije definirana kao ona homogenog elektronskog plina sa jednakom gustoćom elektrona:

$$\begin{aligned} E_{xc}^{LDA}[\rho(r)] &= \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho(r)) dr \\ &= \int \rho(r) \varepsilon_x(\rho(r)) dr + \int \rho(r) \varepsilon_c(\rho(r)) dr \end{aligned} \quad (22)$$

Za dio energije izmjene vrijedi:

$$\varepsilon_x(\rho) = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{2\pi} \right)^{\frac{2}{3}} \frac{1}{r_s} \quad (23)$$

Gdje je r_s radijus sfere jednog elektrona. Za korelacijski dio izraz nije poznat, no koriste se kvantni Monte Carlo proračuni, a danas se koriste različite parametrizacije kvantnih Monte Carlo generiranih podataka. LDA se pokazala uspješnom aproksimacijom, i za sustave različite od elektronskog plina upravo zbog precjenjivanja ε_x , a podcjenjivanja ε_c .

S obzirom da realni sustav nije prostorno homogen, u funkcional se uvodi gradijent gustoće, upravo generaliziranom gradijentnom aproksimacijom (eng. *Generalized Gradient Approximation*, GGA):

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r)] = \int f(\rho(r), |\nabla\rho(r)|) dr \quad (24)$$

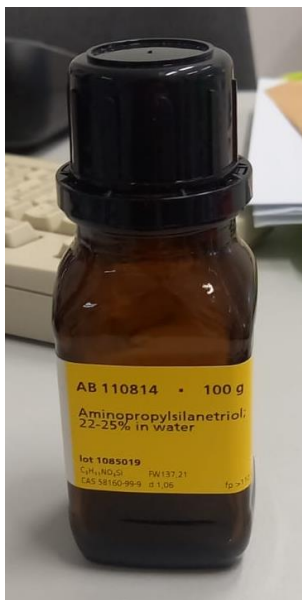
Postoji velik izbor funkcija $f(\rho, |\nabla\rho|)$, a najpoznatiji je B3LYP.²³ Navedeni B3LYP, kombinira Becke-ov troparametarski funkcional izmjene sa aproksimacijom korelacije autora Lee, Yang i Parr. Tri su parametra odabrana empirijski kako bi se optimizirala izvedba funkcionala za ispitni skup molekulskih svojstava kao što je primjerice duljina veze ili energija stvaranja. B3LYP vrlo uspješno predviđa svojstva manjih molekula.²⁴

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Kemikalije

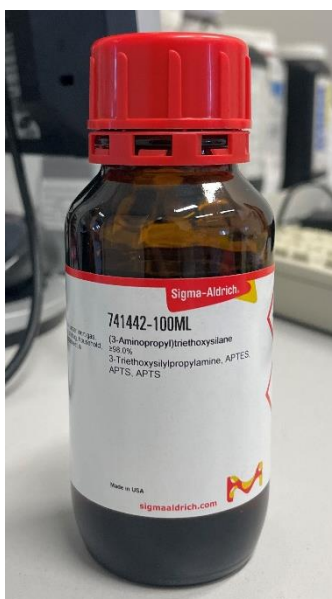
U eksperimentalnom dijelu rada korišteni su sljedeći uzorci:

- 3-aminopropilsilantriol (APST)



Slika 3.1. APST (ABCR Company, Njemačka)

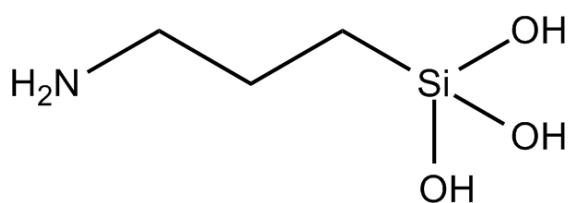
- 3-aminopropiltriethoxisilan (APTS)



Slika 3.2. APTS (Sigma-Aldrich, Sjedinjene Američke Države)

3.1.1. 3-aminopropilsilantriol (APST)

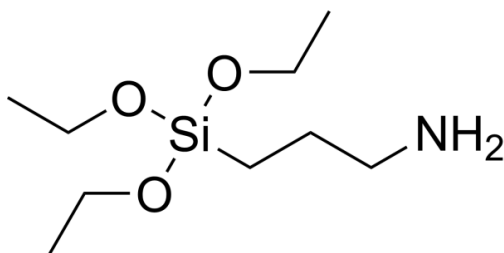
3-aminopropilsilantriol ($C_3H_{11}NO_3Si$) jest organosilan koji sadrži amino skupinu te tri hidroksilne skupine vezane na atom silicija što ga čini vrlo uspješnim sredstvom za spajanje. Prema tome, koristi se kao modifikator površine, sredstvo za površinsku obradu te pospješivač adhezije u mnogim industrijama, primjerice industrija boja i premaza, kompozitnih materijala, stakla i keramike, tekstila i kože, čime se poboljšava veza između različitih materijala te se poboljšavaju svojstva površine.²⁵



Slika 3.5. Strukturna formula molekule APST²⁶

3.1.2. 3-aminopropiltrioksisilan (APTS)

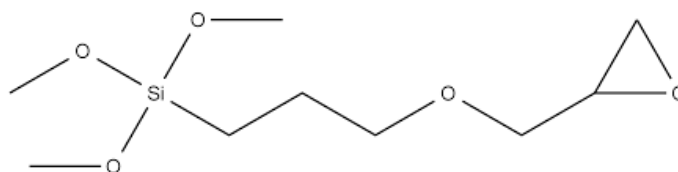
3-aminopropiltrioksisilan ($C_9H_{23}NO_3Si$) jest aminosilan koji sadrži tri etoksi skupine vezane na atom silicija. Koristi se kao promotor adhezije, u bojama i premazima, kao adsorbent za afinitetnu kromatografiju, u pripremu niza trakastih kompozitnih filmova s dobrom optičkom prozirnošću.²⁷ Također, koristi se za pripremu pozitivno nabijenih stakalca koji se koriste s različitim imunohistokemijskim i in-situ hibridizacijskim postupcima.²⁸



Slika 3.6. Strukturna formula molekule APTS²⁹

3.1.3. 3-glicidoksipropiltrimetoksisilan (GPTS)

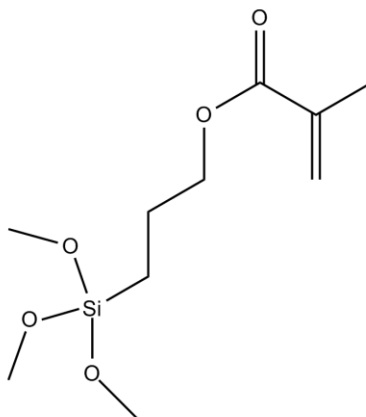
3-glicidoksipropiltrimetoksisilan ($C_9H_{20}O_5Si$) jest organosilan koji se sastoji od tri metoksi skupine spojene na atom silicija te epoksi prstenom. Koristi se kao površinski aditiv, za vezivanje i poboljšanje mehaničke snage proizvoda, poboljšanje električnih svojstava te za zaštitu od korozije. Također, koristi se pri kopolimerizaciji sa primjerice monomerima vinil acetata i akrilnom ili metakrilnom kiselinom za dobivanje polimera za korištenje u premazima, ljepilima ili brtvilima kako bi se poboljšala adhezija i produljio vijek trajanja.³⁰



Slika 3.7. Strukturna formula molekule GPTS³¹

3.1.4. 3-metakriloksipropiltrimetoksisilan (MPTS)

3-metakriloksipropiltrimetoksisilan ($C_{10}H_{20}O_5Si$) sastoji se od tri metoksi skupine vezane na atom silicija te metakrilne skupine. Koristi se za poboljšanje vezanja organskih i anorganskih materijala primjerice u obradi staklenih vlakana u plastici, gumi, bojama i premazima. Koristi se kao aditiv pri čemu se poboljšavaju mehanička, električna svojstva materijala, njegova otpornost na vremenske uvjete i koroziju.³²



Slika 3.8. Strukturna formula molekule MPTS³³

3.2. Infracrvena spektroskopija

Eksperimentalni infracrveni spektri u ovom radu snimljeni su FTIR-ATR spektroskopijom, a korišten je infracrveni spektrofotometar Perkin Elmer Spectrum One (slika 3.9.). Spektrofotometar se sastoji od optičke jedinice, Michelsonova interferometra, izvora zračenja s monokromatorom, FR-DTGS detektora te softvera s bazom podataka.³⁴ Spektri su snimljeni u području frekvencija od 650 do 4000 cm^{-1} .



Slika 3.9. Perkin Elmer Spectrum One spektrofotometar

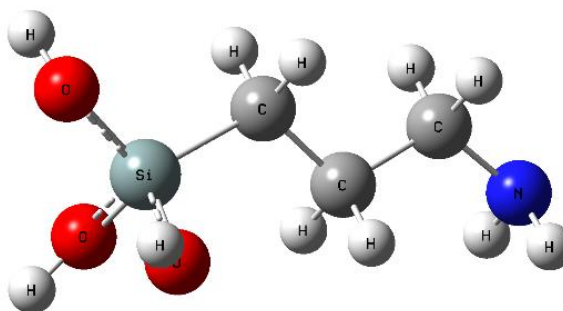
4. REZULTATI I RASPRAVA

U ovom su poglavlju prikazani eksperimentalno dobiveni infracrveni spektri odabranih organosilana: APST, APTS, GPTS i MPTS. Provedena je analiza navedenih organosilana te je ista uspoređena s literaturnim podacima frekvencija te s računski dobivenim frekvencijama. Računski izračuni dobiveni su u programskom paketu Gaussian 09 u kojem se izračuni temelje na teoriji funkcionala gustoće (DFT). Gaussian 09 predviđa vrijednosti energija, molekulske strukture te mnogih spektroskopskih podataka. Korišten je B3LYP funkcional gustoće te bazni skup 6-311++G(d,p). Za vizualizaciju molekula i vibracijskih modova korišten je GaussView 6.0.

Najprije je za svaku pojedinu molekulu odrađena geometrijska optimizacija kako bi se svaka molekula privela do najnižeg energijskog stanja, odnosno kako bi se dobila energija osnovnog stanja, a nakon toga proveden je izračun frekvencija veza.

4.1. Analiza 3-aminopropilsilantriola

U tablici 4.1. prikazane su računski dobivene vrijednosti frekvencija u molekuli APST te pripadajuće vrste vibracija, a slika 4.2. prikazuje spektar dobiven prema tim podacima. Molekula APST-a ima 19 atoma (slika 4.1.) te 51 vibracijski mod. Nakon optimizacije, energija osnovnog stanja molekule iznosi -691,18 Hartree, odnosno -1814693,09 kJ/mol.

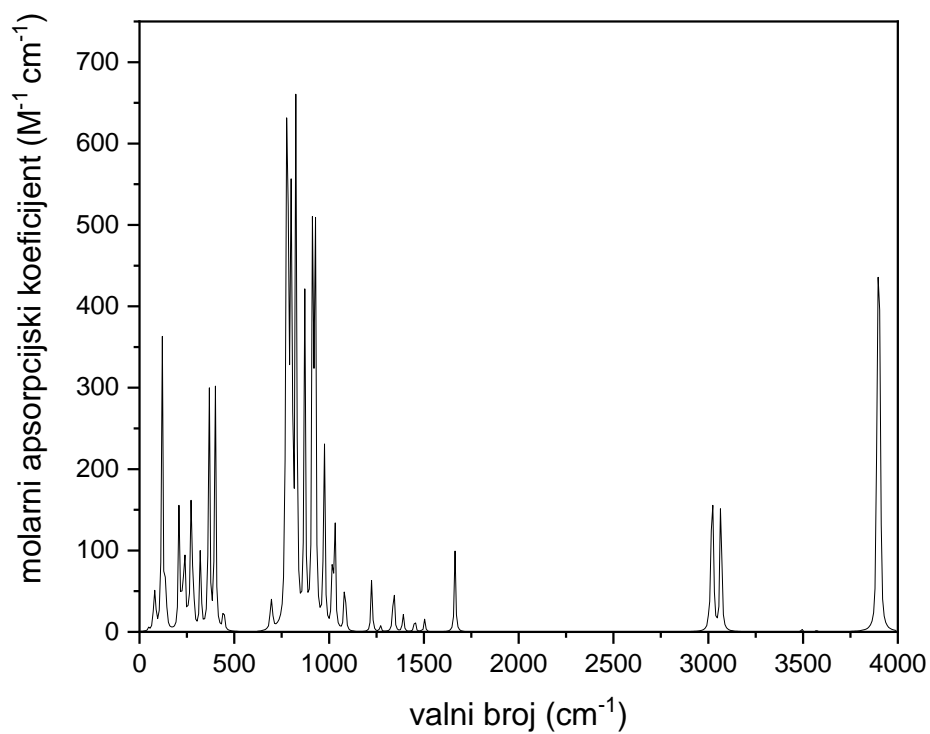


Slika 4.1. Optimirana struktura APST-a

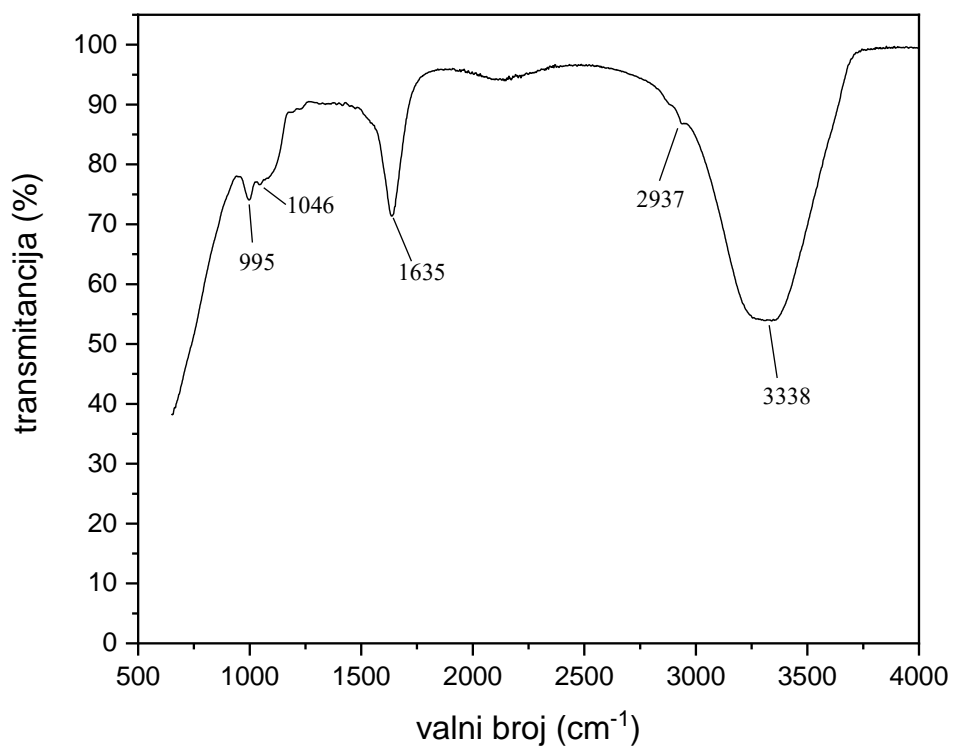
Tablica 4.1. Računski dobivene vrijednosti frekvencija s pripadnim vrstama vibracija za APST

Izračunate vrijednosti frekvencija, cm⁻¹	Vrsta vibracije*	Izračunate vrijednosti frekvencija, cm⁻¹	Vrsta vibracije*
48,19	SiC tor, CC tor	1029,70	CC ist
72,28	SiC tor, CC tor	1081,46	CH ₂ uv.v, NH ₂ uv.v
82,40	SiCC str.v	1087,11	CN ist
119,41	CC str.v, SiOH def	1224,57	CH ₂ kl
138,28	CC tor, SiOH def	1270,34	CH ₂ uv. v, CH ₂ zib, NH ₂ uv.v
208,93	CC tor, SiOH def	1334,73	CH ₂ uv.v
228,66	CCC str.v, SiO ₃ def, SiOH def	1341,00	CH ₂ kl
240,40	CCC str.v, SiO ₃ def, SiOH def	1384,78	CH ₂ uv.v, NH ₂ zib
260,07	SiO ₃ def, SiOH def	1391,91	CH ₂ kl
273,76	SiOH def	1452,26	CH ₂ str.v
283,87	SiOH def	1485,69	CH ₂ str.v
321,43	SiOH def	1504,49	CH ₂ str.v
366,59	SiOH def, SiO ₃ def	1664,28	NH ₂ str.v
398,99	SiO ₃ def	3003,51	CH ₂ ist
443,92	NCC str.v	3010,68	CH ₂ ist
693,43	SiO ist, CH ₂ zib, SiC ist	3020,47	CH ₂ ist
703,44	SiC ist, CH ₂ zib, SiO ₃ ist	3031,97	CH ₂ ist
772,71	SiOH def, CH ₂ zib	3043,67	CH ₂ ist
778,71	SiOH def	3066,97	CH ₂ ist
787,36	SiOH def, SiC ist	3493,40	NH ₂ ist
802,24	SiOH def	3571,65	NH ₂ ist
825,73	NH ₂ kl, CN ist	3891,79	OH ist
871,50	SiOH def	3898,58	OH ist
914,24	SiOH def	3905,98	OH ist
927,09	SiO ist, CH ₂ zib, CH ₂ uv.v, NH ₂ uv.v		
974,27	CH ₂ zib, NH ₂ zib, SiO ist		
1015,76	CC ist		

* Korištene kratice: ist-istezanje, def-deformacija, str.v-strizna vibracija, kl-klaćenje, uv.v-uvojnna vibracija, zib-zibanje, tor-torzija.



Slika 4.2. Spektar računski dobivenih frekvencija za APST



Slika 4.3. Eksperimentalno dobiveni FTIR spektar APST-a

Tablica 4.2. Usporedba frekvencija dobivenih eksperimentalno, izračunom te podataka iz literature za APST

Opažene vrijednosti frekvencija, cm⁻¹	Izračunate vrijednosti frekvencija, cm⁻¹	Literaturni podatci frekvencija, cm⁻¹	Vrsta vibracije
995	1015,76	1000 – 800 ³⁵	CC istežanje
1046	1087,11	1100 – 1000 ⁶	CN istežanje
1635	-*	1650 ³⁶	voda
2937	3003,51	3000 – 2850 ⁶	CH ₂ istežanje
3338	-*	3800 – 3000 ³⁶	voda

* Vrijednost frekvencija nije dio izračuna.

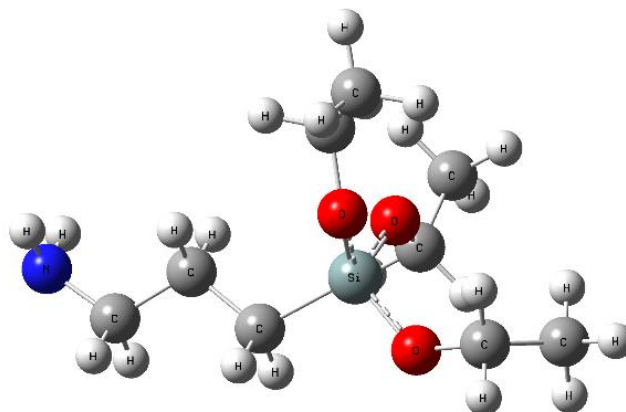
Na slici 4.3. prikazan je FTIR spektar APST-a, a u tablici 4.2. prikazana je usporedba eksperimentalnih podataka sa izračunatim vrijednostima te vrijednostima frekvencija iz literature. Na eksperimentalno dobivenom FTIR spektru uočava se jaka i vrlo široka vrpca u rasponu frekvencija od 2750 cm⁻¹ do 3750 cm⁻¹ do koje je došlo zbog preklapanja, odnosno prekrivanja vrpce zbog molekule vode, odnosno stvaranjem vodikovih veza zbog kojih dolazi do širenja vrpce.³⁷ Na navedenoj vrpce se uviđa manja „grba“ koja se pripisuje CH₂ istežanju, a u tom se rasponu također nalaze karakteristične vrpce za NH₂ i OH istežanja. Nadalje, također malo šira vrpca opaža se na 1635 cm⁻¹ koja također pripada molekuli vode i prekriva vrpce NH₂ savijanja. U tom se području uobičajeno, od 1640 cm⁻¹ do 1550 cm⁻¹ nalazi vrpca za NH₂ savijanja. Signal na 1046 cm⁻¹ pripisuje se CN istežanju, a 995 cm⁻¹ CC istežanjima.

Najviše frekvencije dobivene DFT proračunom su one na 3906 cm⁻¹, 3899 cm⁻¹ i 3892 cm⁻¹ koje dolaze od OH istežanja te dva signala na 3572 cm⁻¹ i 3493 cm⁻¹ za NH₂ istežanja. Dobivene vrijednosti za CH₂ skupinu su one za istežanja, dobivene u rasponu od 3067 cm⁻¹ do 3004 cm⁻¹ te od 1505 cm⁻¹ do 1082 cm⁻¹ za deformacije (klačenje, zibanje, uvojna vibracija). Karakteristični signal za NH₂ striznu vibraciju dobiven je na 1664 cm⁻¹ te za CN istežanje na 1087 cm⁻¹. Istežanja CC veza dobivena su na 1016 cm⁻¹ te 1030 cm⁻¹. Vrijednosti frekvencija manjih od 1000 cm⁻¹ pripisuju se SiO istežanjima te deformacijama i torzijama ostalih veza.

Usporedivši intenzitete signala (slike 4.2. i 4.3.), u računski dobivenom spektru najveći intenzitet pripada frekvencijama od 779 cm^{-1} , 826 cm^{-1} te 914 cm^{-1} koje pripadaju vibracijama SiOH te NH_2 veza. S obzirom da je u eksperimentalno dobivenom infracrvenom spektru molekula vode prekrila većinu vrpci, upravo su signali vode najvećeg intenziteta.

4.2. Analiza 3-aminopropiltrioksisilana

U tablici 4.3. prikazane su računski dobivene vrijednosti frekvencija u molekuli APTS te pripadne vrste vibracija, a slika 4.5. prikazuje spektar dobiven prema tim podacima. Molekula APTS-a ima 37 atoma (slika 4.4.) te 105 vibracijskih modova. Nakon optimizacije, energija osnovnog stanja molekule iznosi $-927,08$ Hartree, odnosno $-2434048,54\text{ kJ/mol}$.



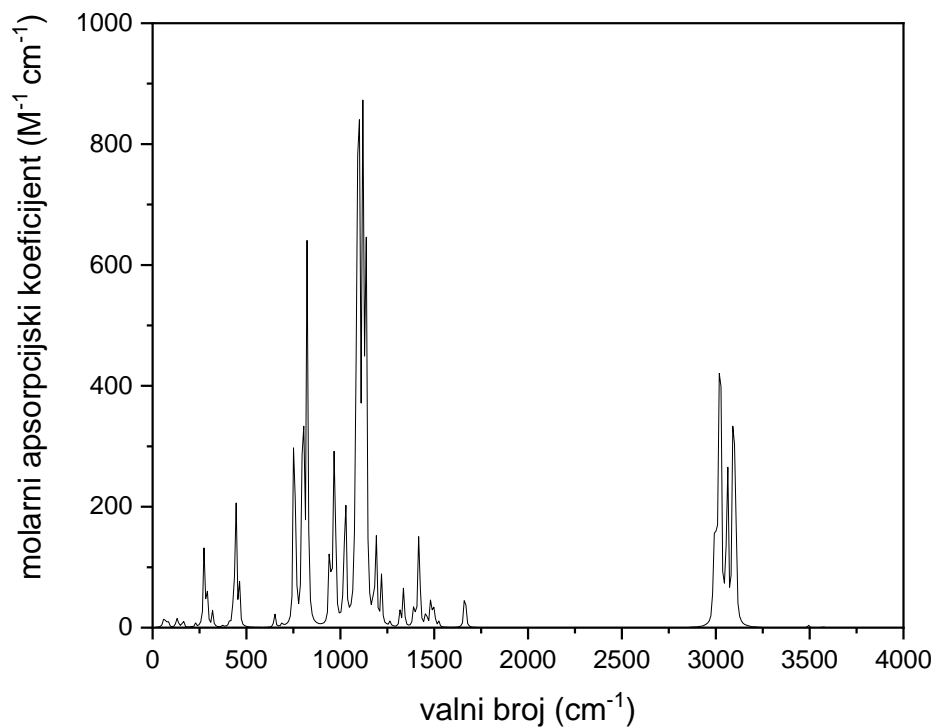
Slika 4.4. Optimirana struktura APTS-a

Tablica 4.3. Računski dobivene vrijednosti frekvencija s pripadnim vrstama vibracija za APTS

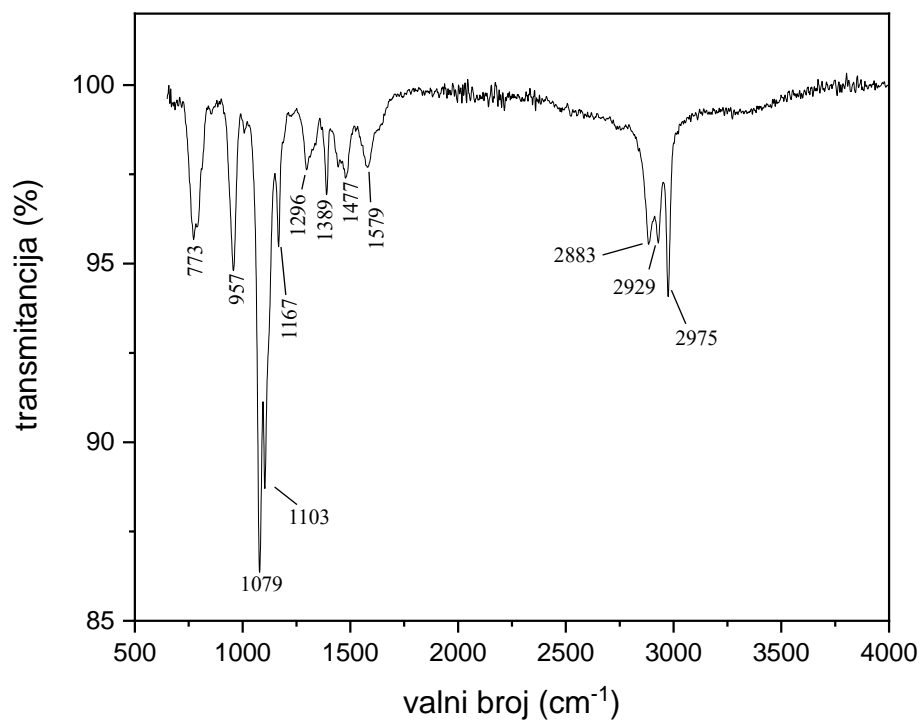
Izračunate vrijednosti frekvencija, cm^{-1}	Vrsta vibracije*	Izračunate vrijednosti frekvencija, cm^{-1}	Vrsta vibracije*
18,77	CC tor	690,51	CH ₂ zib
23,87	CC tor	751,69	CH ₂ zib, NH ₂ kl, SiO ist
29,31	CC tor	761,80	CH ₂ zib, NH ₂ uv.v, SiO ist
36,36	SiCC tor, CCO def	795,46	CH ₂ zib, NH ₂ uv.v, SiO ist
47,85	CCO tor	803,71	SiO ist, SiC ist
59,45	CCO tor	813,83	CH ₂ zib, CH ₃ zib
62,89	CCN tor	814,22	CH ₂ zib, CH ₃ zib
70,09	CCC tor, CCO tor	816,64	CH ₂ zib, CH ₃ zib
72,90	CCC tor, CCO tor	824,40	NH ₂ kl
86,06	CCC tor, CCO tor	942,84	SiO ist, CC ist
127,50	CCC tor, CCO tor	952,20	SiO ist, CH ₂ uv.v, CH ₂ zib, NH ₂ uv.v
141,01	CCC tor, CCO tor	964,81	SiO ist, CC ist, CH ₂ zib
162,37	CCC tor, SiO ₃ asim def	971,33	SiO ist, CC ist, NH ₂ uv.v, CH ₂ uv.v, CH ₂ zib
204,44	CCN tor, CCO tor	1017,97	CC ist
226,67	SiO ₃ asim def	1027,06	CC ist
228,57	CCC str. v, CC tor	1075,41	NH ₂ uv.v, CH ₂ uv.v
253,42	CC tor	1085,36	CN ist
265,91	CC tor	1088,20	SiO ist, CC ist
265,96	NH ₂ kl, CH ₃ def	1098,11	SiO ist, CC ist
275,97	NH ₂ kl	1106,42	CC ist, CO ist
292,03	CCO tor	1121,84	CO ist, CH ₃ zib
319,75	CCO tor	1123,24	SiO ist, CO ist, CH ₃ zib
372,90	CCO str. v, CCN str. v	1138,49	SiO ist, CO ist, CH ₃ zib
408,25	CCN str. v, CH ₃ def	1174,73	CH ₂ zib, CH ₃ zib
432,63	SiO ₃ def, CH ₂ kl	1179,26	CH ₂ zib, CH ₃ zib
444,87	SiO ₃ def, SiCC str. v	1190,72	CH ₂ zib, CH ₃ zib
462,41	SiO ₃ def, CCN str.v	1218,97	CH ₂ kl
649,97	SiO ist, SiC ist, CCO str. v	1265,45	CH ₂ uv.v, CH ₂ zib, NH ₂ uv.v

Izračunate vrijednosti frekvencija, cm^{-1}	Vrsta vibracije*	Izračunate vrijednosti frekvencija, cm^{-1}	Vrsta vibracije*
1310,32	CH ₂ uv.v, CH ₃ zib	3022,86	CH ₃ ist, CH ₂ ist
1314,11	CH ₂ uv.v, CH ₃ zib	3023,73	CH ₃ ist, CH ₂ ist
1318,95	CH ₂ uv.v, CH ₃ zib	3024,26	CH ₂ ist
1333,48	CH ₂ uv.v	3025,59	CH ₃ ist, CH ₂ ist
1337,63	CH ₂ kl	3027,98	CH ₃ ist
1384,89	NH ₂ uv.v, CH ₂ uv.v	3029,35	CH ₃ ist
1390,72	CH ₂ kl	3046,56	CH ₂ ist
1396,09	CH ₂ kl, CH ₃ sim def	3050,74	CH ₃ ist, CH ₂ ist
1397,87	CH ₂ kl, CH ₃ sim def	3058,02	CH ₃ ist, CH ₂ ist
1398,71	CH ₂ kl, CH ₃ sim def	3062,45	CH ₂ ist
1415,26	CH ₂ kl, CH ₃ kl	3089,48	CH ₃ ist, CH ₂ ist
1419,20	CH ₂ kl, CH ₃ sim def	3092,74	CH ₃ ist, CH ₂ ist
1421,37	CH ₂ kl, CH ₃ sim def	3095,00	CH ₃ ist, CH ₂ ist
1456,88	CH ₂ str.v	3102,86	CH ₃ ist, CH ₂ ist
1482,09	CH ₃ asim def	3104,07	CH ₃ ist, CH ₂ ist
1482,44	CH ₃ asim def	3104,27	CH ₃ ist, CH ₂ ist
1483,74	CH ₂ str.v	3493,65	NH ₂ ist
1485,26	CH ₃ asim def	3572,18	NH ₂ ist
1497,83	CH ₂ str.v, CH ₃ asim def		
1498,92	CH ₂ str.v, CH ₃ asim def		
1500,17	CH ₂ str.v, CH ₃ asim def		
1502,63	CH ₂ str.v		
1522,43	CH ₂ str.v		
1524,18	CH ₂ str.v		
1525,76	CH ₂ str.v		
1664,14	NH ₂ str.v		
2989,84	CH ₂ ist		
2999,94	CH ₂ ist		
3004,09	CH ₂ ist		
3010,15	CH ₂ ist		
3018,90	CH ₂ ist		

* Korištene kratice: ist-istezanje, sim/asim def-simetrična/asimetrična deformacija, str.v-strizna vibracija, kl-klaćenje, uv.v-uvojna vibracija, zib-zibanje, tor-torzija.



Slika 4.5. Spektar računski dobivenih frekvencija za APTS



Slika 4.6. Eksperimentalno dobiveni FTIR spektar APTS-a

Tablica 4.4. Usporedba frekvencija dobivenih eksperimentalno, izračunom te podataka iz literature za APTS

Opazene vrijednosti frekvencija, cm⁻¹	Izračunate vrijednosti frekvencija, cm⁻¹	Literaturni podatci frekvencija, cm⁻¹	Vrsta vibracije
773	824,40	830 – 750 ⁶	NH ₂ klaćenje
957	964,81	970 – 940 ³⁸	SiOCC istežanje
1079	1088,20	1075 ³⁸	SiOCC istežanje
1103	1123,24	1100 ³⁸	SiOCC istežanje
1167	1138,49	1170 – 1160 ³⁸	SiOCC istežanje
1296	1310,32	1475 – 1365 ⁶	CH ₂ savijanje
1389	1396,09	1475 – 1365 ⁶	CH ₂ savijanje
1443	1456,88	1475 – 1365 ⁶	CH ₂ savijanje
1477	1482,09	1475 – 1365 ⁶	CH ₂ savijanje
1579	1664,14	1640 – 1550 ⁶	NH ₂ strizna v.
2883	2989,84	3000 – 2850 ⁶	CH istežanje
2929	3004,09	3000 – 2850 ⁶	CH istežanje
2975	3062,45	3000 – 2850 ⁶	CH istežanje

Slika 4.6. prikazuje dobiveni FTIR spektar za molekulu APTS-a. U tablici 4.4. prikazana je usporedba eksperimentalnih podataka sa izračunatim vrijednostima te vrijednostima frekvencija iz literature. Vidljivi signali na 2883 cm⁻¹, 2929 cm⁻¹ te 2975 cm⁻¹ pripisuju se istežanjima CH veza u CH₂ i CH₃ skupinama. Zatim, signal na 1579 cm⁻¹ odgovara savijanju NH₂, a vrpce na 1389 cm⁻¹, 1443 cm⁻¹ i 1477 cm⁻¹ savijanju CH₂. U spektru se uočavaju vrlo jake oštre vrpce na 1079 cm⁻¹ te 1103 cm⁻¹ koje odgovaraju Si-O-C istežanjima kao i vrpca na 957 cm⁻¹. Šira vrpca javlja se na 773 cm⁻¹ koja odgovara savijanju N-H veza.

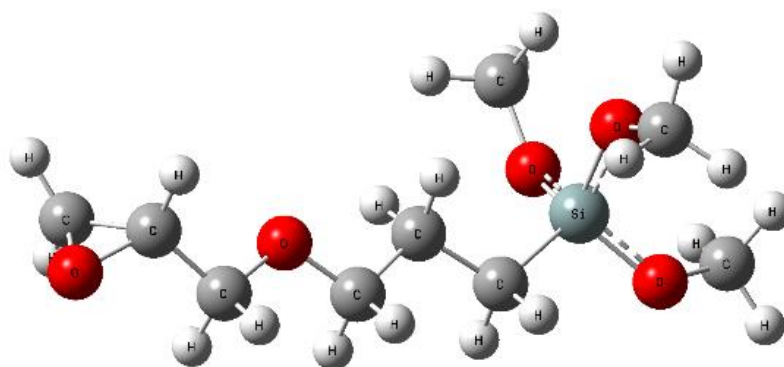
Najveće vrijednosti frekvencija dobivenih izračunom, 3572 cm⁻¹ i 3494 cm⁻¹, pripadaju NH₂ istežanjima. Područje od 3104 cm⁻¹ do 2990 cm⁻¹ pripisano je istežanju C-H veze u CH₃ i CH₂ skupinama, a izračunata vrijednost frekvencije od 1664 cm⁻¹ pripada NH₂ striznoj vibraciji. Sljedeće vrijednosti od 1526 cm⁻¹ do 1174 cm⁻¹ odnose se na savijanja veza C-H. Karakteristična

istežanja Si-O-C veza dobivena su pri 1098 cm^{-1} i 1088 cm^{-1} , a CN istežanje na 1085 cm^{-1} . Vrijednosti frekvencija manjih od 1000 cm^{-1} pripisuju se raznim vrstama savijanja, istežanja i torzija različitih veza u molekuli kao što je prikazano u tablici 4.3.

Najveći intenziteti signala na eksperimentalnom spektru (slika 4.6.) odnose se na frekvencije od 1079 cm^{-1} te 1103 cm^{-1} što odgovara i najvećim intenzitetima na spektru dobivenom računski (slika 4.5.). Navedeni su signali vibracija SiOCH₂CH₃ skupine.

4.3. Analiza 3-glicidoksi-propiltrimetoksisilana

U tablici 4.5. prikazane su računski dobivene vrijednosti frekvencija u molekuli GPTS te pripadne vrste vibracija, a slika 4.8. prikazuje spektar dobiven prema tim podatcima. Molekula GPTS-a ima 35 atoma (slika 4.7.) te 99 vibracijskih modova. Nakon optimizacije, energija osnovnog stanja molekule iznosi -1020,92 Hartree, odnosno -2680425,46 kJ/mol.



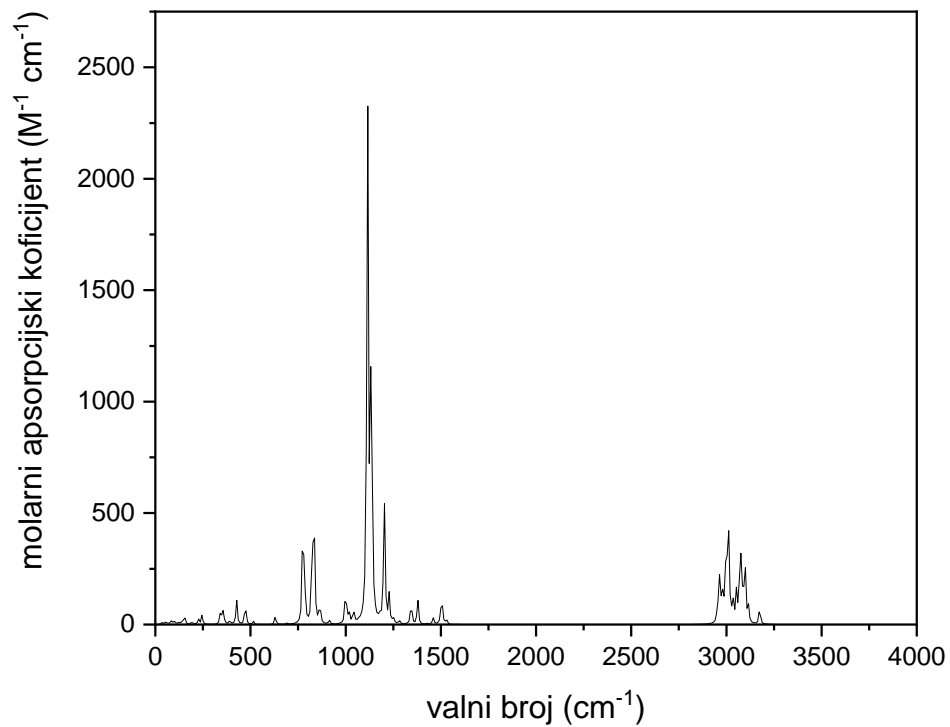
Slika 4.7. Optimirana struktura GPTS-a

Tablica 4.5. Računski dobivene vrijednosti frekvencija s pripadnim vrstama vibracija za GPTS

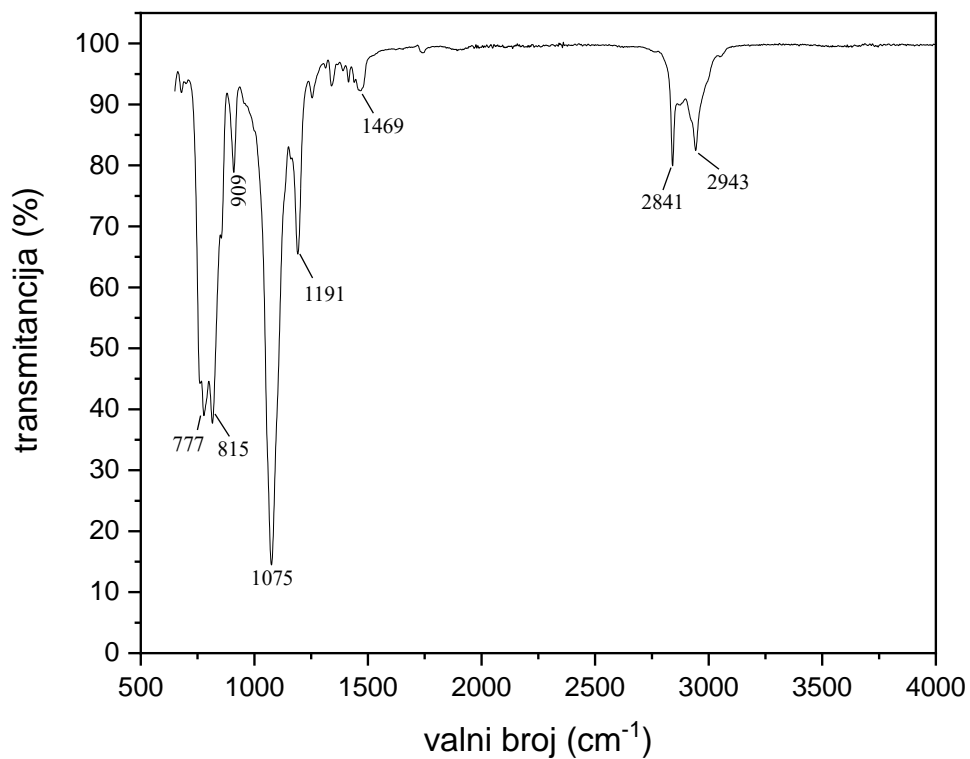
Izračunate vrijednosti frekvencija, cm⁻¹	Vrsta vibracije*	Izračunate vrijednosti frekvencija, cm⁻¹	Vrsta vibracije*
19,21	CC tor, CO tor	773,51	SiO ist, CH ₂ zib, SiC ist
27,91	CC tor, CO tor	782,58	SiO ist, CH ₂ zib
35,83	CO tor	821,94	CO ist, SiO ist, CH ₂ zib
48,17	CO tor	829,02	CO ist, SiO ist, CH ₂ zib
55,16	SiOC def	836,32	CH ₂ zib, SiO ist
65,22	SiOC def	864,12	CO ist
78,48	CO tor	913,51	CH ₂ uv.v, CO ist
82,04	CC tor, CO tor	997,35	CC ist, CO ist
89,10	SiOC def	1005,49	CC ist, CH ₂ zib
90,12	CO tor	1018,31	CH ₂ uv.v, CH ₂ zib
101,32	CC tor, CO tor	1040,91	CC ist, CH ₂ uv.v, CH kl
103,26	SiOC def	1069,42	CC ist, CH ₂ uv.v, CH kl
121,77	SiOC def, CO tor	1103,88	CH ₂ zib
131,07	SiOC def, CC tor	1113,34	SiOC ist
144,70	SiOC def, SiO ₃ def	1116,02	SiOC ist
156,46	CO tor, CC tor	1130,70	CO ist, SiOC ist
191,18	SiOC def, CCC str.v	1138,63	CO ist, SiOC ist
199,99	SiOC def, CCC str.v	1147,63	CH ₂ kl
226,45	SiOC def, CC tor, CCO def	1154,22	CC ist, CH ₂ zib, CH zib
245,37	SiOC def, CCO def, CC tor	1175,52	CH ₃ zib
342,28	SiOC def, CCO def	1177,47	CH ₃ zib
352,62	SiOC def, CCO def, COC str.v	1177,86	CH ₂ zib, CH zib
358,29	SiOC def, COC str.v, CCO def	1179,30	CH ₃ zib
391,46	SiO ₃ def, SiOC def	1201,30	CH ₃ zib, SiOC ist
426,64	SiO ₃ def, CCC def	1202,87	CH ₃ zib, SiOC ist
472,56	COC str.v, CCC str.v	1204,94	CH ₃ zib, SiOC ist
515,55	CCO str.v,	1205,61	CH ₂ zib
630,36	SiO ist, SiC ist	1228,25	CH ₂ kl
690,55	SiO ist, CH ₂ zib	1249,58	CH ₂ uv.v

Izračunate vrijednosti frekvencija, cm^{-1}	Vrsta vibracije*	Izračunate vrijednosti frekvencija, cm^{-1}	Vrsta vibracije*
1282,11	CC ist	3033,78	CH ₂ ist
1290,32	CH ₂ uv.v	3046,13	CH ₂ ist
1327,67	CH ₂ uv.v	3053,79	CH ₃ ist
1344,04	CH ₂ kl	3069,03	CH ₃ ist
1378,51	CH ₂ kl, CC ist	3074,69	CH ₃ ist CH ₂ ist
1426,04	CH ₂ kl, CH ₂ str.v, CC ist	3077,32	CH ₃ ist, CH ₂ ist
1458,66	CH ₂ str.v	3085,89	CH ₂ ist
1464,57	CC ist, CH ₂ kl, CH ₂ str.v, CH zib	3095,44	CH ₃ ist
1480,30	CH ₃ sim def	3097,74	CH ₃ ist
1482,82	CH ₃ sim def	3100,50	CH ₃ ist
1487,05	CH ₃ sim def	3116,32	CH ist
1498,24	CH ₃ asim def, CH ₂ str.v	3175,07	CH ₂ ist
1500,38	CH ₃ asim def		
1502,08	CH ₃ asim def		
1503,16	CH ₃ asim def		
1504,85	CH ₃ asim def		
1505,19	CH ₃ asim def		
1506,64	CH ₃ asim def		
1510,66	CH ₂ str.v		
1522,63	CH ₂ str.v		
1529,80	CH ₂ str.v		
2953,64	CH ₂ ist		
2966,41	CH ₂ ist		
2982,67	CH ₂ ist		
2998,91	CH ₃ ist		
2999,38	CH ₂ ist		
3008,59	CH ₃ ist		
3012,71	CH ₂ ist		
3013,84	CH ₃ ist		

* Korištene kratice: ist-istezanje, sim/asim def-simetrična/asimetrična deformacija, str.v-strizna vibracija, kl-klaćenje, uv.v-uvojnna vibracija, zib-zibanje, tor-torzija.



Slika 4.8. Spektar računski dobivenih frekvencija za GPTS



Slika 4.9. Eksperimentalno dobiveni FTIR spektar GPTS-a

Tablica 4.6. Usporedba frekvencija dobivenih eksperimentalno, izračunom te podataka iz literature za GPTS

Opažene vrijednosti frekvencija, cm⁻¹	Izračunate vrijednosti frekvencija, cm⁻¹	Literaturni podatci frekvencija, cm⁻¹	Vrsta vibracije
777	782,58	800 – 900 ⁶	SiO istezanje
815	864,12	950 – 815 ⁶	CO istezanje
909	1113,34	1100 – 1080 ³⁸	SiOC istezanje
1075	1116,02	1100 – 1080 ³⁸	SiOC istezanje
1191	1201,30	1190 ³⁸	SiOC istezanje
1469	1510,66	1465 ⁶	CH ₂ strizna v.
2841	2953,64	3000 – 2850 ⁶	CH ₂ istezanje
2943	2966,41	3000 – 2850 ⁶	CH ₂ istezanje

Na prikazanom FTIR spektru (slika 4.9.) vidljive su dvije vrpce na 2841 cm⁻¹ i 2943 cm⁻¹ koje odgovaraju simetričnim i asimetričnim istezanjima CH₂ i CH₃. Savijanje CH₂ je na 1469 cm⁻¹, a srednji i jak oštar signal na 1075 cm⁻¹ i 1191 cm⁻¹ te slabija vrpca na 909 cm⁻¹ pripisuju se istezanju Si-O-C veza. Također, jaki signali na 777 cm⁻¹ i 815 cm⁻¹ su vrpce za SiO istezanje te istezanje C-O veze epoksi prstena.

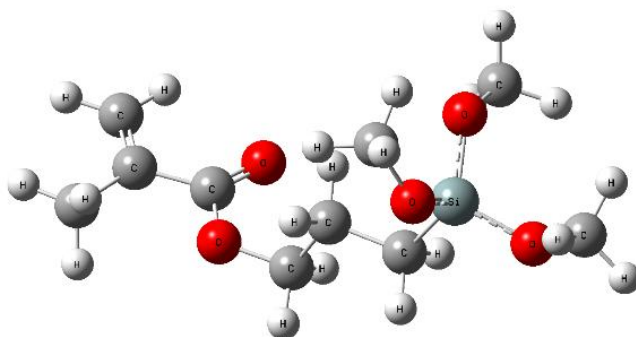
Izračunate vrijednosti frekvencija u području visokih frekvencija odgovaraju istezanju veza kod CH₃, CH₂ i CH. Vrijednosti frekvencija oko 1400 cm⁻¹ pripisuje se CC istezanju u epoksi prstenu, a vrijednosti oko 1200 cm⁻¹ pripisuju se istezanju C-O veze u metoksi skupinama. Od 1139 cm⁻¹ do 1113 cm⁻¹ vibracije se odnose na istezanje Si-O-C veza, a na vrijednostima od 800 cm⁻¹ jesu CO istezanja u epoksi prstenu i SiO istezanja. Pri nižim vrijednostima frekvencija dolazi do raznih vibracija, deformacija i torzija, kod CCC, COC, CCO i SiOC kao što je prikazano u tablici 4.5.

Na slici 4.8. uočava se signal velikog intenziteta na vrijednosti frekvencije od 1116 cm⁻¹ koji pripada SiOCH₃ istezanju, a ta je jaka vrpca također vidljiva i u eksperimentalno dobivenom spektru na slici 4.9., pri pripadajućoj vrijednosti frekvencije od 1075 cm⁻¹. Na slici 4.9. također se

uočavaju jake vrpce u području frekvencija 777 cm^{-1} i 815 cm^{-1} , a u računskom spektru ti su intenziteti mnogo manji.

4.4. Analiza 3-metakriloksipropiltrimetoksisilana

U tablici 4.7. prikazane su računski dobivene vrijednosti frekvencija u molekuli MPTS te pripadne vrste vibracija, a slika 4.11. prikazuje spektar dobiven prema tim podacima. Molekula MPTS-a ima 36 atoma (slika 4.10.) te 102 vibracijska moda. Nakon optimizacije, energija osnovnog stanja molekule iznosi $-1059,09$ Hartree, odnosno $-2780640,80$ kJ/mol.



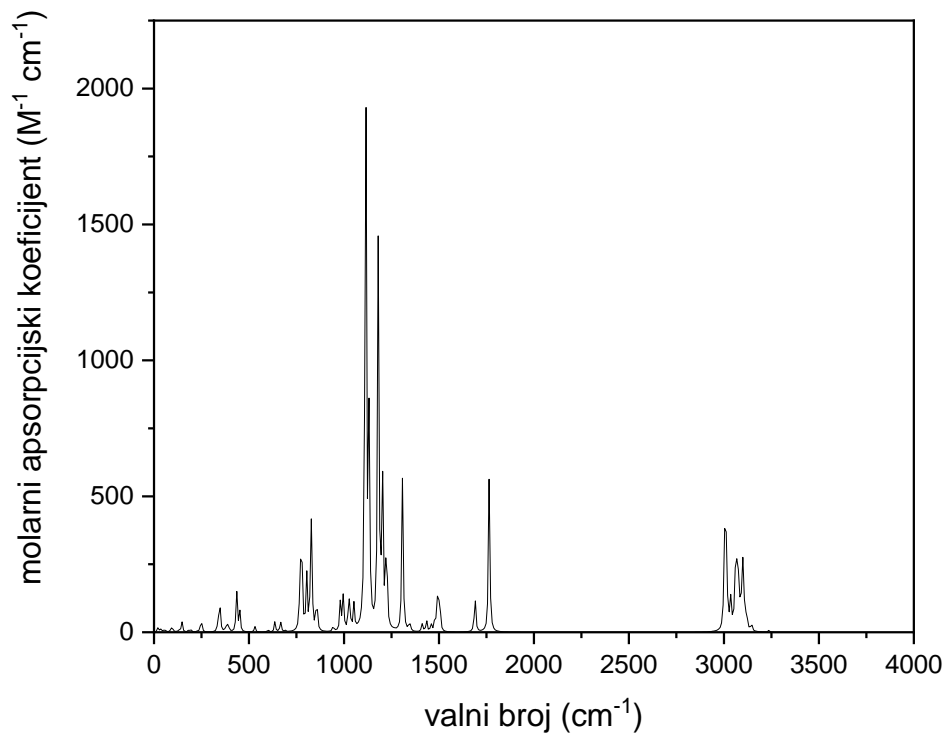
Slika 4.10. Optimirana struktura MPTS-a

Tablica 4.7. Računski dobivene vrijednosti frekvencija s pripadnim vrstama vibracija za MPTS

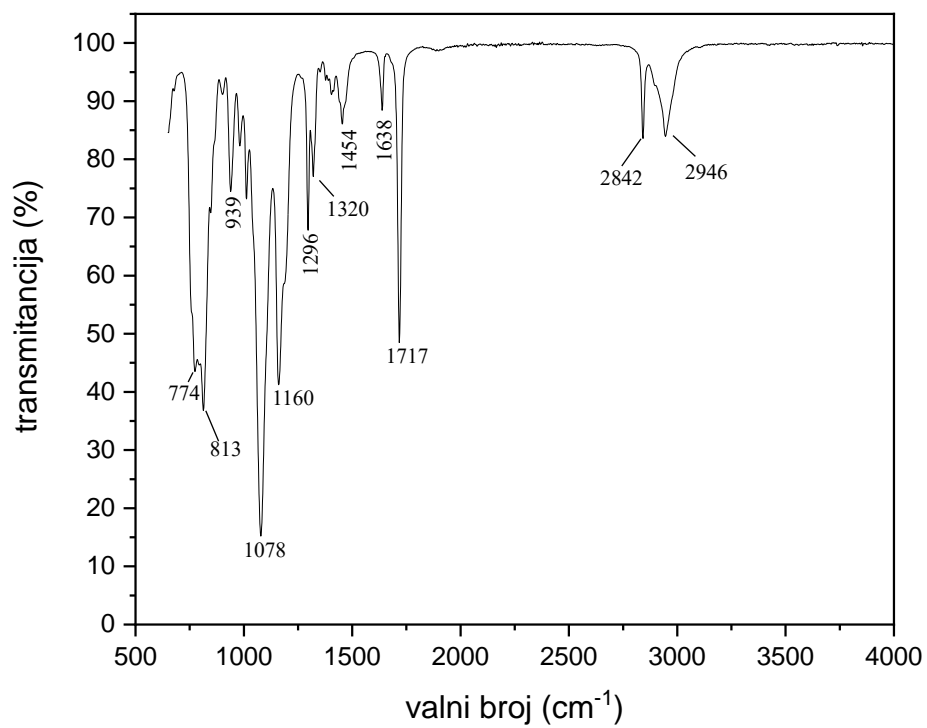
Izračunate vrijednosti frekvencija, cm^{-1}	Vrsta vibracije*	Izračunate vrijednosti frekvencija, cm^{-1}	Vrsta vibracije*
17,99	SiO ₃ def, CCC tor	666,20	CH ₂ uv.v, CH ₃ kl
21,73	SiOC def, CCC tor	690,32	SiO ist, CH ₂ zib
22,45	SiOC def, CCC tor	769,09	SiO ist, CH ₂ zib i uv.v
37,69	SiOC def, CCC tor	776,93	SiO ist, SiC ist
50,91	CCC tor	803,77	SiO ist, CH ₂ zib i uv.v
57,41	SiOC def	826,75	SiO ist
62,56	CCC tor	831,93	CH ₂ uv.v
69,82	CH ₃ kl	856,25	CH ₂ zib i uv.v
76,78	CH ₃ kl	943,41	CO ist, CH ₂ zib, CC ist
87,27	SiCC tor, COC tor	981,54	CH ₂ kl
90,79	SiCC tor	996,65	CO ist, CC ist, CH ₂ zib
101,22	CH ₃ kl	1019,96	CH ₂ uv.v i zib
117,80	CCC tor	1026,77	CC ist
129,68	SiOC def	1030,33	CH ₃ kl, CH ₂ zib
146,68	SiOC def	1052,31	CC ist
182,35	SiCC tor	1070,82	CH ₃ kl
188,27	CH ₃ kl	1112,81	SiOC ist
194,07	SiOC tor, CCO tor	1115,14	SiOC ist
226,34	SiOC tor, CCO tor	1132,15	SiOC ist
243,40	CCO tor	1173,72	CH ₃ kl
251,85	SiCC tor, COC tor	1175,83	CH ₃ kl
338,12	COC tor	1178,80	CH ₃ kl
348,20	SiO ₃ def	1180,51	CO ist, CH ₂ zib, CH ₂ uv.v
375,19	CCC tor, SiO ₃ def	1201,27	SiO ist, CH ₃ kl,
384,71	CCC str.v, SiOC str.v	1202,77	SiO ist, CH ₃ kl
393,71	CCC tor, COC tor	1204,57	SiO ist, CH ₃ kl
435,26	SiO ₃ def, CCC str.v	1223,28	CO ist, CH ₂ zib i kl
451,37	SiCC str.v, SiOC str.v	1224,16	CO ist, CH ₂ zib i kl
530,79	CCO str.v, CCC str.v	1308,01	CO ist, CC ist, CH ₂ zib, CH ₂ kl
600,67	CCC str.v, CC ist, SiO ist	1312,14	CH ₂ uv.v
636,26	CCC str.v, SiO ist, COC ist	1342,56	CH ₂ uv.v

Izračunate vrijednosti frekvencija, cm^{-1}	Vrsta vibracije*	Izračunate vrijednosti frekvencija, cm^{-1}	Vrsta vibracije*
1349,15	CH ₂ kl	3067,47	CH ₃ ist
1411,16	C=C ist, CH ₂ str.v, CH ₃ sim def	3077,05	CH ₃ ist
1416,81	CH ₂ kl	3079,39	CH ₂ ist
1434,49	C=C ist, CH ₂ str.v, CH ₃ sim def	3087,03	CH ₃ ist
1458,46	CH ₂ str.v	3097,17	CH ₃ ist
1477,09	CH ₃ asim def	3097,60	CH ₃ ist
1479,13	CH ₃ sim def	3099,36	CH ₃ ist
1480,26	CH ₃ sim def	3110,11	CH ₃ ist
1484,84	CH ₂ str.v, CH ₃ sim def	3120,26	CH ₂ ist
1487,14	CH ₂ str.v, CH ₃ sim def	3145,02	CH ₂ ist
1493,23	CH ₂ str.v, CH ₃ asim def	3237,24	CH ₂ ist
1500,16	CH ₂ str.v, CH ₃ asim def		
1501,38	CH ₂ str.v, CH ₃ asim def		
1502,44	CH ₂ str.v, CH ₃ asim def		
1503,57	CH ₂ str.v, CH ₃ asim def		
1505,08	CH ₂ str.v, CH ₃ asim def		
1506,06	CH ₂ str.v, CH ₃ asim def		
1507,78	CH ₂ str.v, CH ₃ asim def		
1689,69	C=O ist, C=C ist, CH ₂ str.v		
1764,45	C=O ist, C=C ist		
3002,74	CH ₃ ist		
3007,72	CH ₃ ist		
3014,11	CH ₂ ist, CH ₃ ist		
3014,31	CH ₂ ist, CH ₃ ist		
3034,49	CH ₃ ist		
3035,07	CH ₂ ist		
3048,05	CH ₂ ist		
3059,37	CH ₃ ist		
3064,96	CH ₂ ist		

* Korištene kratice: ist-istezanje, sim/asim def-simetrična/asimetrična deformacija, str.v-strizna vibracija, kl-klaćenje, uv.v-uvojna vibracija, zib-zibanje, tor-torzija



Slika 4.11. Spektar računski dobivenih frekvencija za MPTS



Slika 4.12. Eksperimentalno dobiveni FTIR spektar za MPTS

Tablica 4.8. Usporedba frekvencija dobivenih eksperimentalno, izračunom te podataka iz literature za MPTS

Opazene vrijednosti frekvencija, cm^{-1}	Izračunate vrijednosti frekvencija, cm^{-1}	Literaturni podatci frekvencija, cm^{-1}	Vrsta vibracije
774	803,77	900 – 800 ⁶	SiO istezanje
813	826,75	900 – 800 ⁶	SiO istezanje
939	996,65	1300 – 1000 ⁶	CO istezanje
1078	1115,14	1100 – 1080 ³⁸	SiOC istezanje
1160	1204,57	1190 ³⁸	SiOC istezanje
1296	1308,01	1300-1000 ⁶	CO istezanje CC istezanje
1320	1349,15	1475 – 1365 ⁶	CH ₂ savijanje
1404	1416,81	1475 – 1365 ⁶	CH ₂ savijanje
1454	1458,46	1475 – 1365 ⁶	CH ₂ savijanje
1638	1689,69	1640 – 1625 ⁶	C=C istezanje
1717	1764,45	1740 – 1715 ⁶	C=O istezanje
2842	3002,74	3000 – 2850 ⁶	CH ₃ istezanje
2946	3007,72	3000 – 2850 ⁶	CH ₃ istezanje

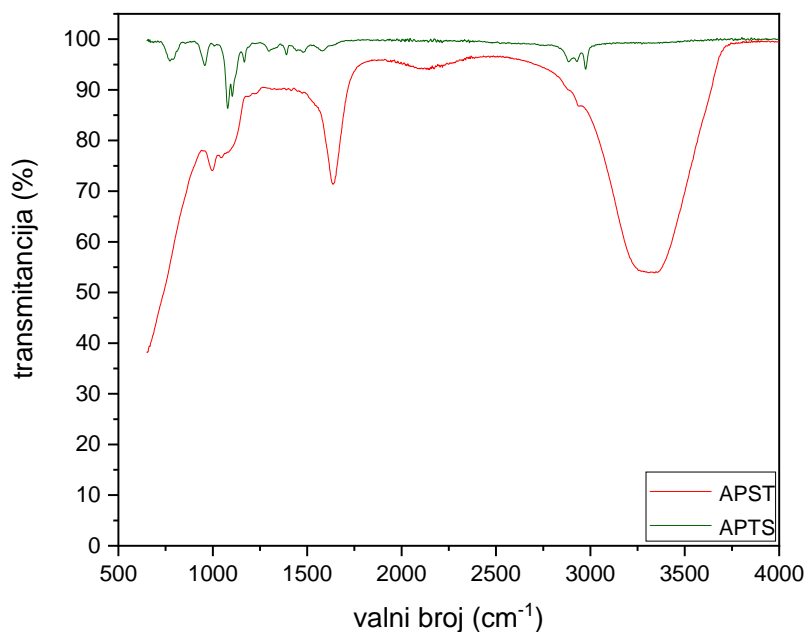
Na slici 4.12. prikazan je FTIR spektar molekule MPTS na kojem su vidljivi signali 2842 cm^{-1} i 2946 cm^{-1} koji se pripisuju istezanjima C-H veza u CH₃ i CH₂. Jaka i oštra vrpca na 1717 cm^{-1} jest istezanje C=O veze, a slabiji signal na 1638 cm^{-1} istezanje C=C. Nadalje, CO istezanje odgovara signalima na 1296 cm^{-1} te 939 cm^{-1} , a 1320 cm^{-1} jest CH₂ savijanje. Vrlo jake vrpce na 1078 cm^{-1} i 1160 cm^{-1} odgovaraju vibracijama istezanja SiOCH₃, a signali na 774 cm^{-1} i 813 cm^{-1} odgovaraju SiO istezanjima.

Izračunate frekvencije viših vrijednosti, odnosno od 3237 cm^{-1} do 3003 cm^{-1} , pripadaju istezanju C-H veza za CH₃ i CH₂. Dobivena frekvencija od 1765 cm^{-1} pripisuje se istezanju C=O vezi, a 1690 cm^{-1} istezanju C=C vezi. Područje od 1500 cm^{-1} do 1300 cm^{-1} predviđa vibracije savijanja CH₃ i

CH₂. Od 1308 cm⁻¹ do 1223 cm⁻¹ pripisuje se CO istezanju, a vrijednosti u području 1000 cm⁻¹ određene su SiOCH₃ istezanjima. Izračunate frekvencije vrijednosti manjih od 1000 cm⁻¹ predviđene su različitim vibracijama veza u molekuli poput torzija, savijanja, istezanja (tablica 4.7.)

Najveći intenziteti signala na računskom spektru molekule MPTS pripisuju se u području od 1000 cm⁻¹ do 1200 cm⁻¹ sa vibracijama SiOCH₃ skupine što odgovara i eksperimentalno dobivenom spektru (slika 4.12.)

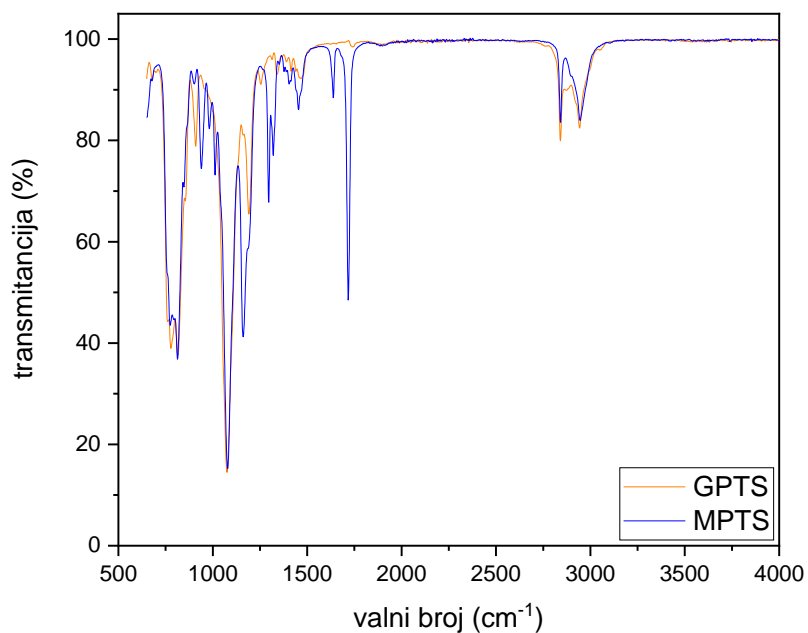
4.5. Usporedba infracrvenih spektara APST i APTS



Slika 4.13. FTIR spektri APST-a i APTS-a

Usporedivši spektre APST-a i APTS-a, vidljivo je da se zbog široke vrpce vode u spektru APST-a ne vide preklapanja u područjima u kojima se nalazi NH₂ skupina (oko 1600 cm⁻¹ te 3100-3500 cm⁻¹). Nadalje, pri 3000 cm⁻¹ uviđa se podudaranje istezanja CH veza u propilnom lancu.

4.6. Usporedba infracrvenih spektara GPTS i MPTS



Slika 4.14. FTIR spektri GPTS-a i MPTS-a

Usporedivši FTIR spektre GPTS-a i MPTS-a, u području visokih frekvencija uviđa se preklapanje CH_2 istežanja propilnog lanca (na oko 3000 cm^{-1}) te u području niskih frekvencija podudaranje u vibracijama SiOCH_3 skupine (područje 700 cm^{-1} te 1000 cm^{-1}). Najvidljivija razlika između tih dvaju spektara su vrpce na 1717 cm^{-1} i 1638 cm^{-1} kod MPTS molekule koje dolaze od dvostrukih CO i CC veza, a koje nisu prisutne u GPTS molekuli. Također, kod MPTS-a vidljiva je izraženija vrpca na 1296 cm^{-1} koja pripada istežanju CC veze metakrilne skupine koje nema u molekuli GPTS.

5. ZAKLJUČAK

U ovom su diplomskom radu snimljeni i analizirani infracrveni spektri molekula: 3-aminopropilsilantriol, 3-aminopropiltrioksisilan, 3-glicidoksi propiltrimetoksisilan i 3-metakriloksi propiltrimetoksisilan. Opažene frekvencije na spektru dobivenim mjerenjem uspoređene su sa podacima iz literature te računski dobivenim vrijednostima frekvencija u programskom paketu Gaussian 09 u kojem se primjenjuje teorija funkcionala gustoće. Također, dan je pregled vrsta vibracija pri pojedinoj vrijednosti frekvencija.

Kako izračuni u navedenom programu ne uzimaju u obzir okolinu molekule i funkcionali koji se koriste samo su približni izrazi za energijske članove, vrijednosti frekvencija dobivenih računski odgovaraju nižim vrijednostima frekvencija dobivenih spektroskopskim mjerenjem.

U spektrima dobivenih eksperimentalno, jasno su vidljive vrpce funkcionalnih skupina molekula APTS, GPTS i MPTS. U spektru molekule APTS vidljive su očekivane vrpce amino skupine, istezanja veza ugljik-vodik u propilnom lancu te etoksi skupine. Molekula GPTS pokazuje karakteristične vrpce epoksi prstena, istezanja veza ugljik-vodik te metoksi skupine, dok se iz MPTS spektra jasno dobiva informacija o dvostrukoj ugljikovoj vezi, esterskoj funkcionalnoj skupini, istezanju veza ugljik-vodik propilnog lanca te metoksi skupine. U spektru molekule APST, molekula vode prekrila je vrpce amino skupine te istezanja veza ugljik-vodik.

Usporedivši opažene frekvencije iz navedenih spektara s podacima iz literature, uočavaju se dobra podudaranja, kao i sa vrijednostima frekvencija dobivenih teorijskim izračunom.

Prema uspoređenim podacima, može se utvrditi kako kvantnokemijski izračuni dobro predviđaju vibracijske spektre molekula što je vrlo bitno za unaprjeđenje svojstava raznih materijala.

6. POPIS SIMBOLA

d_p – duljina puta evanescentnog vala

E – ukupna energija

E_0 – energija osnovnog stanja

E_{ee} – energija međudjelovanja elektrona

E_{Ne} – energija međudjelovanja jezgre i elektrona

E_{xc} – funkcional izmjene i korelacije

E_{xc}^{LDA} – funkcional izmjene u LDA modelu

E_{xc}^{GGA} – funkcional izmjene u GGA modelu

F_{HK} – Hohenberg-Kohnov funkcional

H – Hamiltonov operator

\hbar – reducirana Planckova konstanta

h_i^{KS} – Kohn-Sham operator

m – masa elektrona

N – broj elektrona

n_1 – indeks loma kristala

n_2 – indeks loma uzorka

r – udaljenost čestica

r_s – radijus sfere elektrona

T – kinetička energija

\hat{T} – operator kinetičke energije

T_{ni} – kinetička energija neintegrirajućih elektrona

ΔT – korekcija kinetičke energije proizašla iz međusobnog djelovanja elektrona

\hat{U} – operator za sustav s Coulombovim interakcijama

v – potencijal

V_{ee} – potencijalna energija međudjelovanja elektron-elektron

ΔV_{ee} – korekcije elektron-elektron odbijanja

\hat{V}_{ee} – operator odbijanja elektrona

V_{xc} – potencijal kao posljedica energije izmjene i korelacije

V_{ext} – vanjski potencijal

V_{Ne} – potencijalna energija međudjelovanja elektrona i jezgre

Z_k – naboj jezgre

ε – dielektrični konstanta

ε_c – energija korelacije po čestici jednolikog elektronskog plina

ε_x – energija izmjene po čestici jednolikog elektronskog plina

ε_{xc} – energija izmjene i korelacije po čestici jednolikog elektronskog plina

Θ – kut upada zračenja

λ – valna duljina

ρ – elektronska gustoća

ψ – valna funkcija

χ – orbitala

∇ – Laplaceov operator

7. LITERATURA

¹ Gelest, Inc., Silane Coupling Agents: Connecting Across Boundaries, 2014., str. 2

² <https://www.monjuglobal.com/materials/what-are-silanes> (pristup: 22.5.2024.)

³ Dawood, M., 4 - Durability of steel components strengthened with fiber-reinforced polymer (FRP) composites, u: Karbhari, V. M., Rehabilitation of Metallic Civil Infrastructure Using Fiber Reinforced Polymer (FRP) Composites, Woodhead Publishing, 2014., 96-114

⁴ Alkan, M., Tekin, G., Namli, H., FTIR and zeta potential measurements of sepiolite treated with some organosilanes, Microporous and Mesoporous Materials, 84 (2005) 75–83

⁵ Gaussian 09, Revision D.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2013.

⁶ Pavia, D. L., Lampman, G. M., Kriz, G. S., Vyvyan, J. R., Introduction to Spectroscopy, Cengage Learning, 2014., 14-86

⁷ Jednačak, T., Novak P., Procesne analitičke tehnike temeljene na vibracijskoj spektroskopiji *in-line* i primjena u industriji, Kem. Ind. 62 (3-4) (2013) 71-80

⁸ Bienz, S., Bigler, L., Fox, T., Meier, H., Spectroscopic Methods in Organic Chemistry, Thieme, 2021

- ⁹ Ojeda J. J., Dittrich, M., Fourier Transform Infrared Spectroscopy for Molecular Analysis of Microbial Cells, u: Navid, A., Microbial Systems Biology, Humana Press, 881 (2012) 187-211
- ¹⁰ Silverstein, R. M., Webster, F. X., Kiemle D. J., Spectrometric Identification of Organic Compounds, John Wiley & Sons, 2005., 72-126
- ¹¹ <https://www2.chemistry.msu.edu/faculty/reusch/virttxtjml/spectrpy/infrared/infrared.htm> (pristup: 15.5.2024.)
- ¹² Yadav, L. D. S., Organic Spectroscopy, Springer, 2005., 52-106
- ¹³ https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Organic_Chemistry/Introduction_to_Organic_Spectroscopy/04%3A_Infrared_Spectroscopy/4.03%3A_IR_Instrumentation (pristup: 13.5.2024.)
- ¹⁴ <https://assets.thermofisher.com/TFS-Assets/LSG/Application-Notes/TN50674-E-0215M-FT-IR-Advantages.pdf> (pristup 13.5.2024.)
- ¹⁵ <https://www.bruker.com/en/products-and-solutions/infrared-and-raman/ft-ir-routine-spectrometer/what-is-ft-ir-spectroscopy.html> (pristup: 13.5.2024.)
- ¹⁶ Hind, A. R., Bhargava, S. K., McKinnon, A., At the solid/liquid interface: FTIR/ATR-the tool of choice, Advances in Colloid and Interface Science 93 (2001) 91-114
- ¹⁷ <https://wiki.anton-paar.com/en/attenuated-total-reflectance-atr/> (pristup: 20.5.2024.)
- ¹⁸ Capelle, K., A Bird's-Eye View of Density-Functional Theory, 2006., 3-53
- ¹⁹ Iqbal, M. A., Ashraf, N., Shahid, W., Afzal, D., Idrees, F., Ahmad, R., Fundamentals of Density Functional Theory: Recent Developments, Challenges and Future Horizons, u: Glossman-Mitnik, D., Density Functional Theory – Recent Advances, New Perspective and Applications, IntechOpen, 2021.
- ²⁰ Burke, K., The ABC of DFT, Department of Chemistry, University of California, 2007., 57-80
- ²¹ Koch, W., Holthausen, M. C., A Chemist's Guide to Density Functional Theory, Wiley-VCH, 2001., 33-89
- ²² Cramer, C. J., Essentials of Computational Chemistry, Theories and Models, John Wiley & Sons, 2004, 249-301

- ²³ Stojanović, B., Local Density Approximation of Spherically Symmetric Atomic Ground States, Sveučilište u Ljubljani, 2020.
- ²⁴ Sholl, D. S., Steckel, J. A., Density Functional Theory, A Practical Introduction, John Wiley & Sons, 2009, 209-235
- ²⁵ <https://rawsource.com/product/3-aminopropylsilanetriol/> (pristup: 16.5.2024.)
- ²⁶ <https://www.gelest.com/product/SIA0608.0/> (pristup: 16.5.2024.)
- ²⁷ <https://www.scbt.com/p/3-aminopropyl-triethoxysilane-919-30-2> pristup:16.5.2024.)
- ²⁸ <https://www.sigmaaldrich.com/HR/en/product/aldrich/440140> (pristup: 16.5.2024.)
- ²⁹ <https://www.medchemexpress.com/3-aminopropyltriethoxysilane.html> (pristup: 16.5.2024)
- ³⁰ <https://www.njchm.com/applications-of-323glycidoxy-propyl-trimethoxysilane.html> (pristup: 16.5.2024.)
- ³¹ https://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB2194134.html (pristup: 16.5.2024.)
- ³² <https://www.njchm.com/application-of-3methacryloxypropyltrimethoxysilane.html> (pristup:16.5.2024.)
- ³³ <https://www.gelest.com/product/SIM6487.4/> (pristup: 16.5.2024.)
- ³⁴ Katalog opreme, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, 2007., str 95
- ³⁵ https://www.researchgate.net/figure/Stretching-vibrations-in-FTIR-spectra-of-carbon-based-materials_tbl1_321578758 (pristup: 20.5.2024.)
- ³⁶ Ninno, A. D., Castellano, A. C., Giudice, E. D., The Supramolecular Structure of Liquid Water and Quantum Coherent Processes in Biology, Journal of Physics 442 (2013)
- ³⁷ Fornaro, T., Burini, D., Biczysko, M., Barone, V., Hydrogen-Bonding Effects on Infrared Spectra from Anharmonic Computations: Uracil–Water Complexes and Uracil Dimers, J. Phys. Chem 119 (2015) 4224-4236

³⁸ Launer, P. J., Arkles, B., Infrared Analysis of Organosilicon Compounds: Spectra-Structure Correlations, u: Silicon Compounds: Silanes & Silicones, Gelest, 2013., 175-178

8. POPIS SLIKA

Slika 2.1. Vrste vibracija istezanja: a) simetrično istezanje; b) asimetrično istezanje ⁶	3
Slika 2.2. Vrste vibracija savijanja: a) strizna vibracija; b) uvojna vibracija; c) klaćenje; d) zibanje ⁶	3
Slika 2.3. Približna područja javljanja vibracija pojedinih funkcionalnih skupina ⁶	4
Slika 2.4. Primjer infracrvenog spektra ¹¹	5
Slika 2.5. Shematski prikaz rada disperznog IR spektrofotometra ⁶	6
Slika 2.6. Shematski prikaz rada FTIR spektrofotometra ⁶	6
Slika 2.7. Prikaz nastanka evanescentnog vala ¹⁷	8
Slika 3.1. APST (ABCR Company, Njemačka)	16
Slika 3.2. APTS (Sigma-Aldrich, Sjedinjene Američke Države).....	16
Slika 3.3. GPTS (ABCR Company, Njemačka).....	17
Slika 3.4. MPTS (Wacker Chemie AG, Njemačka)	17
Slika 3.5. Strukturna formula molekule APST ²⁶	18
Slika 3.6. Strukturna formula molekule APTS ²⁹	18
Slika 3.7. Strukturna formula molekule GPTS ³¹	19
Slika 3.8. Strukturna formula molekule MPTS ³³	19
Slika 3.9. Perkin Elmer Spectrum One spektrofotometar	20
Slika 4.1. Optimirana struktura APST-a	21
Slika 4.2. Spektar računski dobivenih frekvencija za APST	23
Slika 4.3. Eksperimentalno dobiveni FTIR spektar APST-a	23
Slika 4.4. Optimirana struktura APTS-a.....	25
Slika 4.5. Spektar računski dobivenih frekvencija za APTS	28
Slika 4.6. Eksperimentalno dobiveni FTIR spektar APTS-a.....	28
Slika 4.7. Optimirana struktura GPTS-a.....	30
Slika 4.8. Spektar računski dobivenih frekvencija za GPTS.....	33
Slika 4.9. Eksperimentalno dobiveni FTIR spektar GPTS-a.....	33
Slika 4.10. Optimirana struktura MPTS-a.....	35
Slika 4.11. Spektar računski dobivenih frekvencija za MPTS	38
Slika 4.12. Eksperimentalno dobiveni FTIR spektar za MPTS	38

Slika 4.13. FTIR spektri APST-a i APTS-a 40

Slika 4.14. FTIR spektri GPTS-a i MPTS-a..... 41

9. POPIS TABLICA

Tablica 2.1. Imenovanje vibracija na hrvatskom i engleskom jeziku	4
Tablica 4.1. Računski dobivene vrijednosti frekvencija s pripadnim vrstama vibracija za APST	22
Tablica 4.2. Usporedba frekvencija dobivenih eksperimentalno, izračunom te podataka iz literature za APST	24
Tablica 4.3. Računski dobivene vrijednosti frekvencija s pripadnim vrstama vibracija za APTS26	29
Tablica 4.4. Usporedba frekvencija dobivenih eksperimentalno, izračunom te podataka iz literature za APTS	29
Tablica 4.5. Računski dobivene vrijednosti frekvencija s pripadnim vrstama vibracija za GPTS	31
Tablica 4.6. Usporedba frekvencija dobivenih eksperimentalno, izračunom te podataka iz literature za GPTS	34
Tablica 4.7. Računski dobivene vrijednosti frekvencija s pripadnim vrstama vibracija za MPTS	36
Tablica 4.8. Usporedba frekvencija dobivenih eksperimentalno, izračunom te podataka iz literature za MPTS	39