



# **AUTOREFERAT**

**Dynamika ruchu protonu w mostkach wodorowych  
średniej i dużej mocy w wybranych układach  
molekularnych - badania teoretyczne**

dr Piotr Durlak

Wydział Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego  
Zespół Teoretycznego Modelowania Procesów Chemicznych

Wrocław 2018

## Spis treści

1. Dane osobowe .....	2
2. Wykształcenie .....	2
3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu.....	3
4. Projekty i granty badawcze .....	3
5. Konferencje i plakaty konferencyjne .....	4
6. Staże/praktyki krajowe i zagraniczne.....	5
7. Dydaktyka .....	5
7.1 Prowadzone zajęcia dydaktyczne.....	5
7.2 Promotor prac magisterskich.....	5
7.3 Promotor prac licencjackich.....	5
8. Praca na rzecz Wydziału .....	6
9. Recenzowanie publikacji w czasopismach międzynarodowych.....	6
10. Nagrody.....	7
11. Wskazanie osiągnięcia naukowego .....	7
11.1 Tytuł osiągnięcia naukowego.....	7
11.2 Prace wchodzące w skład osiągnięcia naukowego .....	7
11.3 Dane bibliometryczne .....	10
11.4 Omówienie celu naukowego i uzyskanych wyników w cyklu prac stanowiących osiągnięcie naukowe .....	10
11.4.1 Przedmowa.....	10
11.4.2 Wiązanie wodorowe.....	12
11.4.3 Metoda dynamiki molekularnej w ujęciu Cara-Parrinello .....	15
11.4.4 Metoda kwantowej dynamiki molekularnej CP-PIMD.....	19
11.4.5 CPMD i CP-PIMD program, procedury oraz szczegóły techniczne.....	21
11.4.6 Wiązanie litowe - analog wiązania wodorowego <sup>[H1]</sup> .....	24
11.4.7 Wiązanie wodorowe w gąbkach protonowych <sup>[H2]</sup> .....	26
11.4.8 Wiązania wodorowe w układach dimerycznych <sup>[H4-H5]</sup> .....	29
11.4.9 Wiązania wodorowe wspomagane rezonansem - RAHB <sup>[H3, H6-H10]</sup> .....	33
11.5 Najważniejsze osiągnięcia.....	48
11.6 Bibliografia.....	50

## 1. Dane osobowe

dr Piotr Durlak

Data urodzenia: 05/06/1979

Miejsce urodzenia: Wrocław

Identyfikator w bazie Nauka Polska: ID 208400

ORCID: 0000-0001-7451-0642

Adres do korespondencji:

Wydział Chemii Uniwersytet Wrocławski

Zespół Teoretycznego Modelowania Procesów Chemicznych

ul. F. Joliot-Curie 14

50-383 Wrocław

Tel.: +48713757279

E-mail: piotr.durlak@chem.uni.wroc.pl

Url: <http://kwanty.wchuwr.pl/?q=durlak>

## 2. Wykształcenie

- **06/2010 starszy inspektor ds. BHP**

Wydział Biologii i Hodowli Zwierząt Dolnośląski Uniwersytet Przyrodniczy

Studia Podyplomowe „Zarządzanie Bezpieczeństwem i Higieną Pracy”

Temat pracy: Bezpieczeństwo w laboratorium chemicznym.

Promotor: st. kpt. dr inż. Janusz Wrzeński

- **09/2007 doktor nauk chemicznych**

Wydział Chemii Uniwersytet Wrocławski

Specjalność: chemia fizyczna i teoretyczna, chemia kwantowa

Temat dysertacji: Teoretyczne badanie właściwości i dynamiki ruchu protonu w prostych kwasach karboksylowych.

Promotor: prof. dr hab. Zdzisław Latajka

- **09/2003 magister chemii**

Wydział Chemii Uniwersytet Wrocławski

Specjalność: informatyka chemiczna

Temat pracy: Projektowanie nowoczesnych przewodników organicznych opartych na szkielecie poliacetylenowym.

Promotor: prof. dr hab. Zdzisław Latajka

- **09/2001 licencjat chemii**

Wydział Chemii Uniwersytet Wrocławski

Specjalność: informatyka chemiczna

Temat pracy: Klaster wieloprocesorowy oparty na komputerach PC.

Promotor: prof. dr hab. Zdzisław Latajka.

### 3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu

- **04/2014 – 10/2015 stanowisko: starszy asystent informatyczny - wdrożeniowiec**  
WCSS Wrocławskie Centrum Sieciowo – Superkomputerowe, Politechnika Wroclawska  
Projekt SPIN-LAB

- **10/2009 – ... stanowisko: adiunkt** (pracownik naukowo-dydaktyczny)  
Wydział Chemii Uniwersytet Wroclawski  
Zakład Dydaktyczny Podstaw Chemii

- **10/2007 – 09/2009 stanowisko: asystent** (pracownik naukowo-dydaktyczny)  
Wydział Chemii Uniwersytet Wroclawski  
Zakład Dydaktyczny Podstaw Chemii.

### 4. Projekty i granty badawcze

- **2011-2012:** Grant wewnętrzny dla młodych naukowców. Ministerstwo Edukacji Narodowej, numer: 105/10/E-344/M/2011. Tytuł projektu: “Teoretyczne badania wpływu efektów nanotoksycznych na poprawność replikacji kodu genetycznego”. Okres realizacji: 06.06.2011 – 06.06.2012.
- **2010:** HPC-Europa2 (Pan-European Research infrastructure on High Performance Computing) Grant wyjazdowy, stypendium. School of Chemistry, The University of Edinburgh i Edinburgh Parallel Computer Centre (EPCC), Wielka Brytania. Tytuł projektu: “Theoretical study on the nature of the hydrated excess proton in the simple carboxylic acids in liquid water and polar solvents”. Okres realizacji: 07.2010 – 09.2010.
- **2008-2010:** Grant własny. Ministerstwo Edukacji Narodowej, numer: NN 204 0958 33. Tytuł projektu: „Dynamika ruchu protonu w modelowych układach z wiązaniem wodorowym – badania teoretyczne”. Okres realizacji: 08.10.2007 – 07.10.2010.
- **2006:** HPC-Europa (Pan-European Research infrastructure on High Performance Computing) Grant wyjazdowy, stypendium. School of Chemistry, The University of Edinburgh i Edinburgh Parallel Computer Centre (EPCC), Wielka Brytania, numer: RII3-CT-2003-50607. Tytuł projektu: “CPMD calculations of hydrogen-bonded systems”. Okres realizacji: 07.2006 – 09.2006.
- **2005-2006:** “REACTELF” VI-ty Program Ramowy UE. Tytuł projektu: “The studies on mechanism of chemical reactions and nature of chemical bonds by means of topological analysis of the electron localisation function ELF”. Okres realizacji: 01.06.2005 – 31.05.2006.

## 5. Konferencje i plakaty konferencyjne

- XXII POLISH-CZECH SEMINAR, Huścisko, Poland, **maj 16-20, 2016**, poster, Structural and Ferroelectric Phase Transitions. Magdalena Rok, Grażyna Bator, Wanda Sawka-Dobrowolska, Piotr Durlak, Wojciech Medycki, Lucjan Sobczyk, Mario Zamponi. Structure and tunneling of methyl groups in molecular complexes containing 2-methylpyrazine, 2,3,5-trimethylpyrazine and organic acids.
- From Molecular Modeling to Nano- and Biotechnology 2015, 2<sup>nd</sup> Polish - Taiwanese Conference. Opole, Poland, **sierpień 26-28, 2015**, poster. Marek Doskocz, Aleksandra Rosolska, Piotr Durlak, Paweł Misiak, Edyta Łyczkowska-Widłak, Grzegorz Banach. E-SCIENCE.PL: specialized web-based IT platform for polish scientific laboratories. Services for scanning microscopy, NMR, crystallography labs.
- Modeling and Design of Molecular Materials 2012. Wrocław, Poland, **wrzesień 10-14, 2012**, poster. Piotr Durlak, Zdzisław Latajka. Ab initio Molecular Dynamics study of the very short and symmetrical O-H...O hydrogen bonds in the condensed phases.
- Modeling and Design of Molecular Materials 2012. Wrocław, Poland, **wrzesień 10-14, 2012**, wykład. Piotr Durlak, Zdzisław Latajka. Ab initio molecular dynamics study of the very short and symmetrical O-H...O hydrogen bonds in the condensed phases.
- Spring School on Path-Integral Molecular Dynamics (PIMD). Toulouse, France, **czerwiec 4-8, 2012**, warsztaty, poster. Piotr Durlak. Strong hydrogen bonds in the solid state.
- IX<sup>th</sup> International Conference on Molecular Spectroscopy. Ładek Zdrój, Poland, **wrzesień 12-16, 2007**, wykład. Zdzisław Latajka, Piotr Durlak, Przemysław Dopieralski. Accurate theoretical studies of proton transfer dynamics in O-H...O hydrogen bonds: Dimers and crystals of mono- and dicarboxylic acids.
- III International Conference on Hydrogen Bonding and Molecular Interactions. Kyiv, Ukraine, **maj 15-21, 2006**, poster. Piotr Durlak, Zdzisław Latajka. The Car-Parrinello molecular dynamics studies on proton transfer for acetic acid in solid state, liquid and gas phase.
- III International Conference on Hydrogen Bonding and Molecular Interactions, Kiev, Ukraine, **maj 15-21, 2006**, wykład. Zdzisław Latajka, Sławomir Berski, Przemysław Dopieralski, Piotr Durlak. Theoretical Studies of Dynamical Properties of Selected H-bonded Systems.
- New Molecular Materials - School of Organic and Physical Chemistry. Polanica Zdrój, Poland, **czerwiec 7-10, 2004**, poster. Piotr Durlak, Krzysztof Mierzwicki, Zdzisław Latajka. Quantum analysis of the nature of bonding in molecular structures (C<sub>2</sub>X<sub>2</sub>)<sub>n</sub>H<sub>2</sub> (X = H, F, Cl, S, SH).

## 6. Staże/praktyki krajowe i zagraniczne

- **07/2010 – 09/2010** HPC Europa2 - grant wyjazdowy, stypendium pobytowe, trzy miesiące, School of Chemistry, The University of Edinburgh. dr Carole A.Morrison.
- **07/2006 – 09/2006** HPC Europa - grant wyjazdowy, stypendium pobytowe, trzy miesiące, School of Chemistry, The University of Edinburgh. dr Carole A. Morrison

## 7. Dydaktyka

### 7.1 Prowadzone zajęcia dydaktyczne

- Wprowadzenie do chemii – seminarium, Wydział Chemii UWr.
- Podstawy chemii – seminarium, Wydział Chemii UWr.
- Podstawy chemii – laboratorium, Wydział Chemii UWr.
- Podstawy informatyki – laboratorium, Wydział Chemii UWr.
- Modelowanie molekularne – laboratorium, Wydział Chemii UWr.
- Chemia kwantowa – konwersatorium, seminarium, Wydział Chemii UWr.
- Chemia 1 – laboratorium, MSOŚ.
- Chemia analityczna – laboratorium, Wydział Chemii UWr.
- Chemia dla szkół – laboratorium, Wydział Chemii UWr.

Dodatkowo przygotowałem program zajęć oraz opracowałem cztery ćwiczenia wchodzące w skład skryptu do zajęć laboratoryjnych z przedmiotu Chemia 1 dla Międzywydziałowego Studium Ochrony Środowiska (MSOŚ). Uczestniczyłem także w przygotowaniu skryptu do komputerowych zajęć laboratoryjnych do przedmiotu Modelowanie molekularne, opracowując materiały do trzech ćwiczeń. Opracowane przez mnie skrypty są wykorzystywane przez dydaktyków na Wydziale Chemii do dnia dzisiejszego.

### 7.2 Promotor prac magisterskich

- **2011** Tytuł pracy: „Teoretyczne badania wpływu grafenu na procesy przeniesienia protonu w parach zasad nukleozydowych” – Bartłomiej Frączak.
- **2011** Tytuł pracy: „Badanie wpływu grafenu na strukturę modelowych polipeptydów za pomocą metod DFT” – Joanna Marciszyn.

### 7.3 Promotor prac licencjackich

- **2018** Tytuł pracy: „Chemia snu kortyzol vs. melatonina” – Klaudia Kudzia
- **2018** Tytuł pracy: „Taksol – nadzieja w terapii przeciwnowotworowej” – Klaudia Nowacka

- **2018** Tytuł pracy: „Bioszkło – materiał przyszłości” – Joanna Magryś
- **2018** Tytuł pracy: „Terapia fotodynamiczna w leczeniu chorób nowotworowych” – Nikola Kowalik
- **2019** Tytuł pracy: „Chemia witamin z grupy D oraz ich wpływ na organizm człowieka” – Paulina Hajduk
- **2019** Tytuł pracy: „Chemia emulgatorów syntetycznych i pochodzenia naturalnego wykorzystywanych w produkcji kosmetyków” – Magdalena Soprych
- **2019** Tytuł pracy: „Fizykochemia syntetycznych nanomotorków molekularnych” – Kinga Józwiak
- **2019** Tytuł pracy: „Fizykochemia wybranych antybiotyków cytotatycznych” – Paulina Nowak
- **2019** Tytuł pracy: „Środki konserwujące stosowane w kosmetykach, lekach i żywności oraz skutki ich długofalowego działania na organizm człowieka” – Aneta Koruba
- **2019** Tytuł pracy: „Fizykochemia wybranych substancji barwiących” – Agnieszka Paluch
- **2019** Tytuł pracy: „Chemiczne komputery z mikrokropeł budowanych na bazie reakcji oscylacyjnej Bielousowa-Żabotyńskiego” – Paulina Borek.

## 8. Praca na rzecz Wydziału

- Praca w Zespole wdrożeniowym systemu **USOS** na Wydziale Chemii UW. w latach 2013-2015.
- Koordynator i informatyk wydziałowy systemu **USOS** od roku 2013 - nadal.
- Administrator stron internetowych Zakładu Podstaw Chemii (<http://zd12.chem.uni.wroc.pl>) oraz Zespołu Teoretycznego Modelowania Procesów Chemicznych (<http://kwanty.wchuwr.pl>) od roku 2007 do chwili obecnej.
- Administracja i opieka nad komputerami w hallu Wydziału Chemii w latach 2013-16.
- Organizacja oraz prowadzenie warsztatów dla młodzieży w cyklu Drzwi Otwarte na Wydziale Chemii.
- Opiekun studentów I st. rok 1, 2 i 3 kierunku chemia medyczna w latach 2016 - 2019.

## 9. Recenzowanie publikacji w czasopismach międzynarodowych

Łącznie przygotowałem recenzję do **12** prac naukowych w czasopismach o zasięgu międzynarodowym:

- Chemical Physics - 2 recenzje;
- Chemical Physics Letters - 1 recenzja;
- Journal of Chemical Information and Modeling - 1 recenzja;
- Journal of Chemical Physics - 1 recenzja;
- Journal of Molecular Modeling - 3 recenzje;
- Molecular Physics - 1 recenzja;
- The Journal of Physical Chemistry – 3 recenzje.

## 10. Nagrody

- **2018:** Nagroda J.M. Rektora Uniwersytetu Wrocławskiego za osiągnięcia naukowe w roku 2017.
- **2017:** Nagroda J.M. Rektora Uniwersytetu Wrocławskiego za osiągnięcia organizacyjne w roku 2016.
- **2016:** Nagroda J.M. Rektora Uniwersytetu Wrocławskiego za osiągnięcia organizacyjne w roku 2015.
- **2015:** Nagroda J.M. Rektora Uniwersytetu Wrocławskiego za osiągnięcia organizacyjne w roku 2014.
- **2011:** Nagroda zespołowa J.M. Rektora Uniwersytetu Wrocławskiego za osiągnięcia naukowe w roku 2010.
- **2010:** Nagroda zespołowa J.M. Rektora Uniwersytetu Wrocławskiego za osiągnięcia naukowe w roku 2009.



## 11. Wskazanie osiągnięcia naukowego

Wskazanie osiągnięcia wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. nr 65, poz. 595 ze zm.)

Podstawą postępowania habilitacyjnego jest jednotematyczny cykl prac, składający się z **10** publikacji indeksowanych w bazie Journal Citation Reports (JCR).

### 11.1 Tytuł osiągnięcia naukowego

**Dynamika ruchu protonu w mostkach wodorowych średniej i dużej mocy w wybranych układach molekularnych - badania teoretyczne.**

### 11.2 Prace wchodzące w skład osiągnięcia naukowego

Przedstawiona rozprawa habilitacyjna obejmuje monotematyczny cykl dziesięciu prac naukowych pod wspólnym tematem „**Dynamika ruchu protonu w mostkach wodorowych średniej i dużej mocy w wybranych układach molekularnych - badania teoretyczne**”.



Dziesięć prac naukowych [H1-H10] wskazanych w poniższej tabeli zbiorczej (Tabela 1) obejmuje własne badania podstawowe. Na procentowy udział we wszystkich pracach [H1-H10] kształtujący się na poziomie **85%** i w dwóch przypadkach **70%**, składa się każdorazowo mój udział osobisty w pracach, taki jak: koncepcja badań, wykonanie obliczeń statycznych oraz na poziomie dynamiki molekularnej w ujęciu Cara-Parrinello (CPMD) oraz Cara-Parinello - Path Integrals MD, przygotowanie skryptów do analizy, opracowanie i analiza wyników, przygotowanie rysunków i tabel ilustrujących obliczenia, przygotowanie manuskryptu, wysłanie manuskryptu, korespondencja z recenzentami, przygotowanie odpowiedzi dla recenzentów, poprawa szczytki zatwierdzonego manuskryptu. Zestawienie aktualnych danych bibliometrycznych zostało przedstawione w Tabeli 2. Oświadczenia współautorów dotyczące wkładu procentowego w pracach [H1-H10] dostępne w odrębnym dokumencie.



Tabela 1. Monotematyczny cykl prac wchodzących w skład osiągnięcia naukowego.

Lp.	Publikacja	IF	LC	%U
[H1]	<u>Durlak Piotr</u> *, Latajka Zdzisław, Berski Sławomir <b>A Car-Parrinello and path integral molecular dynamics study of the intramolecular lithium bond in the lithium 2-pyridyl-N-oxide acetate.</b> <i>Journal of Chemical Physics, 2009, 131, 024308-1- 024308-8.</i>	3.093	8	70%
[H2]	<u>Durlak Piotr</u> *, Latajka Zdzisław <b>Car-Parrinello and path integral molecular dynamics study of the intramolecular hydrogen bond in the novel class of anionic H-chelates: 6-nitro-2,3-dipyrrol-2-ylquinoxaline anion.</b> <i>Chemical Physics Letters, 2009, 480, 173-177.</i>	2.291	5	85%
[H3]	<u>Durlak Piotr</u> *, Latajka Zdzisław <b>Car-Parrinello and path integral molecular dynamics study of the hydrogen bonds in 2-acetyl-1,8-dihydroxy-3,6-dimethylnaphthalene.</b> <i>Chemical Physics Letters, 2010, 499, 56-61.</i>	2.282	3	85%
[H4]	<u>Durlak Piotr</u> *, Latajka Zdzisław <b>Proton transfer dynamics in propionic acid dimer from path integral molecular dynamics calculations.</b> <i>Journal of Molecular Modeling, 2011, 17, 2159-2168.</i>	1.797	5	85%
[H5]	<u>Durlak Piotr</u> *, Latajka Zdzisław <b>Car-Parrinello and path integral molecular dynamics study of the hydrogen bond in the acetic acid dimer in the gas phase.</b> <i>Journal of Molecular Modeling, 2011, 17, 2995-3004.</i>	1.797	11	85%
[H6]	<u>Durlak Piotr</u> *, Mierzwicki Krzysztof, Latajka Zdzisław <b>Investigations of the very short hydrogen bond in the crystal of nitromalonamide via Car-Parrinello and path integral molecular dynamics.</b> <i>Journal of Physical Chemistry B, 2013, 117, 5430-5440.</i>	3.377	14	70%
[H7]	<u>Durlak Piotr</u> *, Latajka Zdzisław <b>Ab initio molecular dynamics study of the very short O-H...O hydrogen bonds in the condensed phases.</b> <i>Journal of Chemical Theory and Computation, 2013, 9, 65-72.</i>	5.310	5	85%
[H8]	<u>Durlak Piotr</u> *, Latajka Zdzisław <b>Car-Parrinello and path integral molecular dynamics study of the intramolecular hydrogen bonds in the crystals of benzoylacetone and dideuterobenzoylacetone.</b> <i>Physical Chemistry Chemical Physics, 2014, 16, 23026-23037.</i>	4.493	11	85%
[H9]	<u>Durlak Piotr</u> *, Latajka Zdzisław <b>Car-Parrinello and Path Integral Molecular Dynamics Study of the Proton Transfer in the Intramolecular Hydrogen Bonds in the Ketohydrazone-Azoenol System.</b> <i>Journal of Physical Chemistry B, 2018, 122, 7862-7873.</i>	3.146	0	85%
[H10]	<u>Durlak Piotr</u> *, Latajka Zdzisław <b>Investigations of the Hydrogen Bond in the Crystals of Tropolone and Thiotropolone via Car-Parrinello and Path Integral Molecular Dynamics.</b> <i>Journal of Computational Chemistry, 2019, 40, 671-687.</i>	3.221	0	85%

\*- oznaczenie autora do korespondencji. LC – liczba cytowań wg Web of Science z dnia 20/12/2018.

IF – podano wg JCR zgodnie z rokiem opublikowania. %U – procentowy udział w pracy.

## 11.3 Dane bibliometryczne

Tabela 2. Zestawienie danych bibliometrycznych.

<b>Zestawienie danych bibliometrycznych<sup>**)</sup></b>	<b>LP.</b>	<b>IF<sup>*)</sup></b>
<b>Publikacje stanowiące osiągnięcie naukowe w formie monotematycznego cyklu publikacji [H1-H10]</b>	<b>10</b>	<b>30.807</b>
<b>Autorstwo lub współautorstwo publikacji naukowych w czasopiśmie znajdujących się w bazie JCR (całkowity dorobek)</b>		
A. Przed uzyskaniem stopnia doktora	<b>1</b>	<b>3.044</b>
B. Po uzyskaniu stopnia doktora	<b>21</b>	<b>57.242</b>
<b>Łączna liczba publikacji</b>	<b>22</b>	<b>60.286</b>
<b>Łączna liczba cytowań bez autocytowań</b>	<b>114</b>	
<b>Liczba cytowań cyklu [H1-H10]</b>	<b>62</b>	
<b><i>h</i>-index</b>	<b>7</b>	

<sup>\*\*)</sup> dane w tabeli wg Web of Science z dnia 20/12/2018.

**LP.** – liczba publikacji, **\*) IF** podane zgodnie z rokiem ukazania się publikacji

## 11.4 Omówienie celu naukowego i uzyskanych wyników w cyklu prac stanowiących osiągnięcie naukowe

### 11.4.1 Przedmowa

Przeniesienie protonu (wodoru) (z ang. Proton Transfer, PT) jest jednym z fundamentalnych i elementarnych procesów występujących w większości znanych i opisanych przemianach chemicznych i biologicznych i jest nieprzerwanie przedmiotem badań naukowców od ponad 200 lat, jeśli za punkt startowy przyjmiemy przełomową pracę von Grothussa <sup>[1,2]</sup>, gdzie w wyniku przeprowadzonych badań zaproponował on mechanizm transportu protonów w wodzie. Jednak dopiero w roku 2017 <sup>[3]</sup> naukowcy przedstawili pracę, w której pokazali po raz pierwszy pod mikroskopem sił atomowych (z ang. Atomic Force Microscope, AFM) bezpośrednio mechanizm tworzenia się wiązania wodorowego między pojedynczymi molekułami oraz udało im się zbadać charakterystykę molekularną tak wytworzonego wiązania, czyli przede wszystkim jego siłę i wytrzymałość. Ta przełomowa

praca, dzięki której w niedługim czasie będzie możliwe badanie wszelkiego rodzaju oddziaływań międzycząsteczkowych w sposób ilościowy w skali atomowej, świadczy również o nieprzerwanym zainteresowaniu świata naukowego wiązaniem wodorowym. Dlaczego zatem poznanie pełnej charakterystyki molekularnej wiązania wodorowego jest dla naukowców takim ważnym zagadnieniem, a zarazem wielkim problemem badawczym? Szeroko pojętą tematyką wiązania wodorowego zajmują się interdyscyplinarne zespoły złożone z fizyków, chemików i biologów, jednak prowadzone badania często sprowadzane są do bardzo wąskiego zagadnienia i metodyki pomiarowej bez wzajemnego zrozumienia i próby wyciągnięcia wspólnych wniosków. Można zaryzykować twierdzenie, że dla każdego z badaczy reprezentujących różne dziedziny nauki wiązanie wodorowe jest lub będzie czymś innym i inaczej określonym. Badanie charakterystyki wiązania wodorowego jest zatem prowadzone na różnych poziomach przy osobliwie różnych punktach widzenia. Jednak zagadnieniem wciąż szalenie fascynującym naukowców jest przeniesienie (transport) protonu w obrębie wiązania wodorowego. Tak na przykład przewodnictwo protonowe odgrywa kluczową rolę w ważnych procesach tak różnorodnych jak fotosynteza w roślinach zielonych czy produkcja energii elektrycznej w wodorowym ogniwie paliwowym <sup>[4]</sup>. W naturze wszystkie reakcje biochemiczne, które przekształcają energię z jednej formy w drugą są zazwyczaj oparte pośrednio na transferze protonów, który służy również, jako kluczowa droga do uzyskania stabilizacji pH w komórce organizmów żywych <sup>[5]</sup>. W praktyce transfer protonów jest szeroko wykorzystywany w zastosowaniach technologicznych takich jak wodorowe ogniwa paliwowe <sup>[6,7]</sup>, wyświetlacze elektrochromowe <sup>[8]</sup>, czujniki gazu czy wilgotności <sup>[9,10]</sup>, reaktory elektrochemiczne <sup>[11]</sup>, a nawet bywa podstawą do budowania optycznych urządzeń do przechowywania danych <sup>[12]</sup>. Większość nowoczesnych materiałów użytkowych projektowanych obecnie to kryształy lub spieki ceramiczne, w których to bardzo często występuje samoistne lub indukowane przeniesienie protonu. W związku z tym w większości prac, które wchodzi w skład omawianego osiągnięcia naukowego, badane cząsteczki pod kątem występowania przeniesienia protonu to najczęściej wybrane selektywnie kryształy molekularne. Celem osiągnięcia naukowego było poznanie i zrozumienie głównie dynamiki ruchu protonu dla stosunkowo szerokiego spektrum układów z silnym wiązaniem wodorowym. Również istotnym problemem badawczym było określenie efektów kwantowych, wpływu temperatury na dynamiczne i kwantowe zachowanie się protonu w mostkach wodorowych. Układy do badań wybrano również w ten sposób, by dla porównania a także sprawdzenia wiarygodności uzyskanych wyników, były dostępne dane doświadczalne (głównie parametry strukturalne, a także widma oscylacyjne). Cykl opisanych poniżej prac

zebranych pod wspólnym tytułem „Dynamika ruchu protonu w mostkach wodorowych średniej i dużej mocy w wybranych układach molekularnych - badania teoretyczne” pozwolił na szeroką dyskusję na temat charakterystyki wiązań wodorowych i wpływu na nie różnych możliwych efektów molekularnych, takich jak na przykład: efekty indukcyjne, efekty steryczne, mezomeria wiązań czy też sprzężenia, kooperatywność i dimeryzacja. W pracach [H1-H10] przedstawiono wyniki symulacji metodami CPMD i CP-PIMD dla układów w fazie gazowej jak również dla wybranych kryształów.

#### 11.4.2 Wiązanie wodorowe

Jedną z najstarszych i tradycyjnych, jednak wciąż aktualną definicją wiązania wodorowego jest definicja zaproponowana przez Paulinga w roku 1931, według której słabe wiązanie wodorowe to głównie oddziaływanie elektrostatyczne, które schematycznie ujęte wygląda następująco:  $R-D^{\delta-}-H^{\delta+} \dots :A^{\delta-}-R'$ . Natomiast silne wiązanie wodorowe to głównie oddziaływanie kowalencyjne potrójnego centrum i czterech elektronów, które schematycznie można przedstawić jako:  $R-D-H \dots :A-R' \leftrightarrow R-D: \dots H-A-R'$  występujące między donorem protonu D-H, gdzie D jest silnie elektroujemnym atomem, takim jak: F, O, N, C, S, Cl, Br, I i akceptorem protonu lub nośnikiem pary elektronowej :A, gdzie A może być zarówno drugim silnie elektroujemnym atomem lub wiązaniem  $\pi$  w wiązaniach wielokrotnych. Praktycznie równoległe przyjęła się również definicja mostka wodorowego zaproponowana przez Hugginsa w roku 1936. Według badacza mostek wodorowy to interakcja dzieląca protony w układzie  $R-D^-: \dots H^+ \dots :A-R'$ , gdzie centralnie występujący proton  $H^+$  dzieli dwie pary elektronów pomiędzy sąsiadującymi elektroujemnymi atomami. W uzupełnieniu należy dodać, że w istocie centralny proton tworzy tak naprawdę dwa wiązania i jeśli mostek nie jest homojądrowy te dwa wiązania zasadniczo się od siebie różnią. Dlatego układ atomów „ciężkich” w mostku wodorowym ma szczególny wpływ na energię i siłę wiązania wodorowego, gdyż wzajemne wkłady elektrostatyczne mogą być drastycznie różne. Jednak znajomość samego układu molekularnego mostka wodorowego bez względu na złożoność badanego układu molekularnego pozwala z dużą dozą trafności wnioskować o sile wiązania wodorowego. Dlatego też przy klasyfikacji wiązań wodorowych najczęściej spotyka się ich podział pod kątem siły wiązania (opartej na energii wiązania) na trzy klasy: wiązania słabe (neutralne) D-H...A, wiązania silne (centralne) D...H...A, wiązania słabe (obdarzone ładunkiem) D...H-A<sup>+</sup> oraz wiązania niekonwencjonalne. Należy jednak pamiętać, że ten główny podział jest bardzo nieostry i niejednoznaczny. Dlatego dla pełniejszej

charakterystyki i wytworzenia ostrzejszego podziału pomiędzy klasy wiązań wodorowych dodatkowo podaje się często inne parametry klasyfikujące, takie jak: długość wiązania, zmiany w długościach składowych mostka wodorowego, liniowość, względne przesunięcie częstości pasma w IR oraz przesunięcie chemiczne w  $^1\text{H NMR}$ .

W roku 2011 IUPAC dla uporządkowania nazewnictwa przedstawiła unitarną, nową definicję wiązania wodorowego, którą przytoczę w oryginale: „*The hydrogen bond is an attractive interaction between a hydrogen atom from a molecule or a molecular fragment X–H in which X is more electronegative than H, and an atom or a group of atoms in the same or a different molecule, in which there is evidence of bond formation*” [Pure Appl. Chem. 83, 8, 1637–1641, 2011].

Wśród silnych wiązań wodorowych, które wydają się być najbardziej atrakcyjne w kontekście badawczym, występuje szeroki podział na rodzaje wiązań w obrębie danej klasy. W klasie silnych wiązań wodorowych możemy wyróżnić wiązania wodorowe wspomagane ładunkiem (z ang. Charge-Assisted Hydrogen Bonds - CAHB) oraz wiązania wodorowe z występującą kooperatywnością na wiązaniach  $\delta$  i  $\pi$  (z ang.  $\delta/\pi$  - Bond Cooperative Hydrogen Bonds - BCHB). W klasie wiązań silnych wyróżniamy również rodzaj wiązań zwyczajnych (z ang. Ordinary Hydrogens Bonds), które to w swoim zakresie nie posiadają oddziaływań związanych z przepływem ładunku i innymi zmianami molekularnymi.

Dodatkowo w klasie wiązań silnych i rodzaju CAHB wyróżnia się podział na trzy podgrupy: (z ang. Double Charge-Assisted Hydrogen Bonds  $[(\pm)\text{CAHB}]$ , Negative Charge-Assisted Hydrogen Bonds  $[-)\text{CAHB}]$ , Positive Charge-Assisted Hydrogen Bonds  $[+)\text{CAHB}]$ ). Przykładem dla pierwszej podgrupy może być wiązanie wodorowe występujące w kompleksie pentachlorotoluenu z 4-metylopirydyną, dla drugiej wiązanie występujące w kompleksach kwasów karboksylowych z karboksylanami oraz dla grupy trzeciej wiązanie występujące w kompleksie wody z nadmiarowym protonem (tzw. kation Zundela)  $\text{H}_5\text{O}_2^+$ .

Również w klasie wiązań silnych i rodzaju BCHB wyróżnia się podział na dwie podgrupy: (z ang. Resonance-Assisted Hydrogen Bonds - RAHB lub  $\pi$ -Cooperative Hydrogen Bonds) - podgrupa wiązań wodorowych wspomaganych rezonansem oraz (z ang. Polarization-Assisted Hydrogen Bonds - PAHB lub  $\delta$ -Cooperative Hydrogen Bonds) - podgrupa wiązań wodorowych wspomaganych polaryzacją. Tu dobrymi przykładami występowania takich wiązań są odpowiednio:  $\beta$ -diketony oraz woda. Duża część badań w prezentowanym cyklu publikacji porusza właśnie w sposób istotny szeroko pojętą tematykę wiązania wodorowego wspomaganego rezonansem, zwłaszcza w ciele stałym.



Siła wiązań wodorowych w każdej klasie wiązań, jest ważnym czynnikiem także w kinetyce chemicznej. Entalpia czy energia swobodna wiązania wodorowego zasadniczo określa kształt bariery oraz jej wielkość dla mechanizmu przeniesienia protonu w obrębie mostka wodorowego. Fakt ten ma ogromne znaczenie w kinetyce chemicznej, ponieważ transfer protonu jest ważnym etapem w wielu reakcjach chemicznych i biochemicznych, a w szczególności w ogólnej katalizie kwasowo-zasadowej, w której zachodzi protonowanie substratu. Dlatego kształt krzywej (lub szerzej powierzchni) energii potencjalnej dla wiązania wodorowego i mechanizmu przeniesienia protonu jest również jednym z ważnych czynników klasyfikacji tychże wiązań pod kątem ich siły. Dodatkowo siła wiązania wodorowego, kształt profilu przeniesienia protonu oraz sama wysokość bariery dla przeniesienia protonu są ściśle ze sobą powiązane. Bariery dla zjawiska przeniesienia protonu są z reguły duże w słabych wiązaniach wodorowych, gdzie profil energii przyjmuje postać asymetrycznej studni z pojedynczym minimum i dużą barierą (z ang. asymmetrical Singel-Well High Barrier - aSWHB). Bariery szybko zmniejszają się, co do wartości w średnio silnych i silnych wiązaniach wodorowych, gdzie profil energii przyjmuje odpowiednio: postać asymetrycznej studni z podwójnym minimum i średnią barierą (z ang. asymmetrical Double-Well Medium Barrier - aDWMB) lub symetrycznej studni z podwójnym minimum z niską barierą (z ang. symmetrical Double-Well Low Barrier - sDLLB). W przypadku bardzo silnych wiązań wodorowych bariery ostatecznie bardzo maleją lub zanikają, gdzie profil energii przyjmuje postać symetrycznej studni z pojedynczym minimum z bardzo niską barierą lub z jej brakiem (z ang. symmetrical Single-Well Now Barrier - sSWNB).

W literaturze naukowej odnajdziemy wiele koncepcji „zagospodarowania” wiązania wodorowego przez naturę gdzie niezliczona ilość procesów bazuje właśnie na mechanizmach wzajemnego tworzenia i zrywania wiązań wodorowych oraz transferu (przeniesienia) protonu. Gastone Gilli i Paola Gilli w swojej książce <sup>[13]</sup> zaproponowali nawet termin czy raczej pojęcie "funkcjonalnego wiązania wodorowego", które z racji swojej elastyczności i uniwersalności, jako cech nadrzędnych, staje się również narzędziem trwającej ewolucji. Po przeprowadzeniu szerokiej analizy różnych procesów molekularnych i biomolekularnych stwierdzono, że charakter poszczególnych wiązań wodorowych (słabych, silnych i bardzo silnych) jest wykorzystywany przez naturę w sposób ciągły, gdzie specyficzne wiązania wodorowe odgrywają kluczową rolę w mechanizmach jej działania. Wiązanie wodorowe występuje w szerokim zakresie zjawisk, takich jak: reaktywność organiczna, tautomeria (prototropia), materiały funkcjonalne, struktura białek i DNA (wiązania RAHB), kataliza enzymatyczna (wiązania CAHB), czy wspomniane już we wstępie przewodnictwo protonowe

w wodzie i kanałach transbłonowych (wiązania PAHB i CAHB). W toku badań wywnioskowano również, że wiązania wodorowe szczególnie silne w naturze występują stosunkowo rzadko, ale ich pojawianie się w systemie molekularnym steruje całością charakteru związku w procesach, w których dany związek występuje. <sup>[13]</sup>

### 11.4.3 Metoda dynamiki molekularnej w ujęciu Cara-Parrinello

Metody dynamiki molekularnej to metody, które pozwalają badać zmiany charakterystyki molekularnej wybranych układów w funkcji czasu, poprzez rozwiązywanie odpowiednich równań ruchu. Inaczej mówiąc są to metody obliczeniowe używane do śledzenia pozycji i prędkości oddziałujących ze sobą atomów (cząstek), w różnych stanach skupienia, przez integrację (całkowanie) ich równań ruchu. Rozpoczynając symulację dynamiki molekularnej determinujemy pierwotne położenia cząstek (najczęściej przez optymalizację) w układzie oraz zbiór zasad fizycznych i metodykę, która w zadanym czasie i z ustalonym krokiem czasowym sprawia, iż atomy będą się poruszały oddziałując wzajemnie na swoje otoczenie, co w konsekwencji czyni symulację prawie identyczną jak w przypadku naturalnie zachowujących się układów molekularnych, nawet z zachowaniem bardzo przybliżonej „fizjologii” układu. Na koniec prowadzonej symulacji prócz obliczonych zmian składowych energetycznych układu otrzymujemy tak zwaną trajektorię układu molekularnego, czyli zbiór położenia i prędkości wszystkich cząstek obecnych w badanym układzie, w każdym kroku symulacji.

Jedną z nowoczesnych metod dynamiki molekularnej jest dynamika molekularna w ujęciu Cara-Parrinello (z ang. CPMD - Car-Parrinello Molecular Dynamics). Założenia fizyczne oraz aparat matematyczny zaprojektowanej przez Roberto Cara i Michele Parrinello metody zostały zaprezentowane w roku 1985 w ich pracy <sup>[14]</sup> pod tytułem: „*Unified Approach for Molecular Dynamics and Density-Functional Theory*”. Naukowcy przedstawili bardzo nowatorskie podejście, które łączyło w jednolity schemat obliczeniowy dynamikę molekularną z teorią funkcjonału gęstości. Główną koncepcją w podejściu CP jest rozdzielenie w skali czasowej szybkiego ruchu elektronów od wolnego ruchu jąder atomowych. Przy czym ruch jąder opisywany jest przy użyciu praw klasycznej mechaniki natomiast ruch elektronów walencyjnych przy zastosowaniu teorii funkcjonału gęstości (ściślej spinorbitali Kohna-Shama). W związku z tym fizycznym rozdziałem mamy dwie różne skale energetyczne w wyniku, czego tracimy pełną (nieskończoną) zależność czasową dynamiki podukładu kwantowego. Metodyka CPMD polega na włączeniu współczynników



rozwinienia orbitali w funkcje bazy w procesie dynamicznym.<sup>[15,16]</sup> Dlatego twórcy postulowali Lagrangian CP (1), który prowadzi do równań ruchu uwzględniających zarówno położenia jonów jak i jest nałożony na orbitale elektronowe z zachowaniem ortogonalności i normalizacji orbitali.

$$L_{CP} \left[ R^N, \dot{R}^N, \{\psi_i\}, \{\dot{\psi}_i\} \right] = \sum_I \frac{1}{2} M_I \dot{R}_I^2 + \sum_i \frac{1}{2} \mu \left\langle \dot{\psi}_i | \dot{\psi}_i \right\rangle - E^{KS} \left[ \{\psi_i\}, R^N \right] \quad (1)$$

gdzie  $R_I^N$  – współrzędne jądrowe,  $M_I$  – masa jądra, kropki nad symbolem oznaczają pochodne po czasie.

W odróżnieniu od dynamiki molekularnej Borna-Oppenheimera, gdzie w każdym kroku czasowym jest rozwiązywany pełny układ równań Kohna-Shama z metody DFT, metoda CPMD jest tego pozbawiona. Odpowiadające Lagrangianowi równania newtonowskie ruchu uzyskuje się z powiązanych równań (2) Eulera-Lagrange'a dla mechaniki klasycznej. Przy czym równanie górne zapisane jest dla położenia jąder, a równanie dolne dla orbitali.

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \frac{\partial L_{CP}}{\partial \dot{R}_I} &= \frac{\partial L_{CP}}{\partial R_I} \\ \frac{d}{dt} \frac{\delta L_{CP}}{\delta \left\langle \dot{\psi}_i | \right\rangle} &= \frac{\delta L_{CP}}{\delta \left\langle \psi_i | \right\rangle} \end{aligned} \quad (2)$$

Kontynuując równania ruchu (3) w metodzie CPMD należy zapisać w następującej, formie:

$$\begin{aligned} M_I \ddot{R}_I(t) &= - \frac{\partial E^{KS}}{\partial R_I} + \sum_{ij} \Lambda_{ij} \frac{\partial}{\partial R_I} \left\langle \psi_i | \psi_j \right\rangle \\ \mu \ddot{\psi}_i(t) &= - \frac{\delta E^{KS}}{\delta \left\langle \psi_i | \right\rangle} + \sum_j \Lambda_{ij} \left| \psi_j \right\rangle \end{aligned} \quad (3)$$

gdzie  $\Lambda$  to stowarzyszony mnożnik Lagrangea,  $E^{KS}$  to energia Kohna-Shama. Współczynniki rozwinienia w funkcje bazy (orbitale) w omawianym ujęciu CP traktowane są jako dynamiczne zmienne, które podążają w locie (z ang. „on the fly”) za jonami. Ten elegancki zapis niesie za sobą pewne dwa problemy fizyczne, ponieważ chmura elektronów może nieoczekiwanie wyprzedzić bądź zapóźnić swój ruch w odniesieniu do ruchu jonów. Problem odpowiedniej „masy” orbitali rozwiązano stosując we wzorach fikcyjny orbitalny parametr masy  $\mu$ , zwany również parametrem inercji. Drugim problemem jest konieczność stosowania

w tej sytuacji (ruchu dwóch podukładów) stosunkowo małego kroku czasowego w porównaniu z dynamiką klasyczną, rzędu 3 a.u. (czyli około 0,072566 fs w układach z wiązaniem wodorowym), co niestety znacznie wydłuża czas obliczeń.<sup>[15,16]</sup> Gdy mówimy o dwóch podukładach dynamicznych to oznacza, że w założeniach metody CP jądro porusza się w pewnej fizycznej temperaturze, natomiast szybki elektronowy podukład pozostaje długo zimny, ale nieprzerwanie podąża adiabaticznie za jądrami. Stąd stała ruchu ma poniższą postać:

$$E_{const} = \sum_I \frac{1}{2} M_I \dot{R}_I^2 + \sum_i \frac{1}{2} \mu \langle \dot{\psi}_i | \dot{\psi}_i \rangle + E^{KS} [\{\psi_i\}, R^N] \quad (4)$$

Należy zauważyć, że włączenie do równania (3) funkcjonału Kohna-Shama prowadzi do wprowadzenia sił w omawianych równaniach. Siły w obliczeniach CPMD są pochodną cząstkową energii KS po współrzędnych niezależnych, to znaczy położeniach jąder i orbitalach KS. Siły orbitalne są liczone, jako działanie hamiltonianu na orbitale KS. Poniżej przedstawione zostały analityczne wyrażenia na siły w dwóch podukładach w omawianej metodzie:

$$F_c(\psi_i) = \sum_j \Lambda_{ij} \langle \psi_j | \rangle$$

$$F_c(R_I) = \sum_{ij} \Lambda_{ij} \frac{\partial}{\partial R_I} \langle \psi_i | \psi_j \rangle \quad (5)$$

Kolejną cechą charakterystyczną dynamiki molekularnej w ujęciu CP jest fakt, że wykorzystuje ona fale płaskie w rozwinięciu potencjału periodycznego zamiast klasycznych funkcji bazy (gaussowskich, slaterowskich) wykorzystywanych w obliczeniach *ab initio*. Oto matematyczna postać fali płaskiej, która wykorzystywana jest w opisywanej metodzie:

$$f_G^{PW}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \exp[i\vec{G} \cdot \vec{r}] = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \exp[2\pi i g \cdot s^{-1}] \quad (6)$$

gdzie  $G$  jest wektorem sieci odwrotnej,  $\Omega$  to objętość komórki symulacyjnej,  $g$  to zbiór wektorów falowych oraz  $r$  to dowolny wektor translacji. Dalej równanie fali rozwijane jest ze względu na potencjał periodyczny poprzez zdefiniowanie periodycznej funkcji bazy  $L$ :

$$\psi(r) = \psi(r + L) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G \psi(\vec{G}) \exp[i\vec{G} \cdot \vec{r}] \quad (7)$$

Ostatecznie wyrażenie na gęstość elektronową w bazie fal płaskich, gdzie  $k$  jest wektorem falowym, numerowaną wektorami sieci odwrotnej ma postać:

$$\rho(\vec{r}) = \frac{1}{\Omega} \sum_i \int dk f_i(k) \sum_{G, G'} c_i^*(\vec{G}', k) c_i(\vec{G}, k) \exp \left[ i(\vec{G} + k) \cdot \vec{r} \right] = \sum_G n(\vec{G}) \exp \left[ i\vec{G} \cdot \vec{r} \right], \quad (8)$$

Wielkość bazy funkcyjnej (jej wysycenie), inaczej ilość fal płaskich w układzie kontrolowana jest w metodzie CP poprzez zdefiniowanie parametru odcięcia energii kinetycznej fali płaskiej,  $E_{\text{cut}}$  (ang. Kinetic Energy Cutoff). Fale płaskie szczególnie dobrze sprawdzają się w połączeniu z pseudopotencjałami w symulacjach dla układów periodycznych gdzie stosuje się tzw. periodyczne warunki brzegowe - PBCs (z ang. Periodic Boundary Conditions), takich jak: gazy rozproszone, kryształy molekularne, ciecze, mieszaniny obojętne i jonowe. Przy okazji omawiania założeń i aparatu matematycznego metody CP należy wspomnieć również o pseudopotencjałach (z ang. Pseudopotential - PP), które zostały sprzężone z omawianą metodą dynamiki molekularnej. Są one stosowane w celu redukcji oscylacji zrębów atomowych, co znacznie przyspiesza rozwiązanie problemu obliczeniowego. Innymi słowy stosowanie PP sprawia, że zastępujemy silny potencjał kulombowski jądra atomowego i silnie związanych z jądrem elektronów rdzenia, słabym (efektywnym) potencjałem jonowym, który działa na elektrony walencyjne. Wewnętrzne elektrony rdzenia są „wyeliminowane” w ramach podejścia zamrożonego rdzenia i są uważane razem z jądrem, jako sztywne niepolaryzowalne rdzenie jonowe. Pseudopotencjały pozwalają na zmniejszenie wielkości bazy, gdyż pseudofunkcje falowe są bezwęzłowe w odróżnieniu od prawdziwych orbitali. Jednak należy pamiętać, że w zależności od zastosowanego typu pseudopotencjału (twardy, miękki, ultra-miękki), należy sterować parametrem energii odcięcia fal płaskich tak, aby wpływać bezpośrednio na jakość otrzymanej symulacji. Pseudopotencjały twarde Goedeckera-Hartwigsena wymagają dużej energii odcięcia, nawet powyżej 100 Ry, natomiast pseudopotencjały miękkie Trouillera-Martinsa wymagają znacznie mniejszej  $E_{\text{cut}}$  w granicach 50-80 Ry. Twardość PP opisuje stopień wierności, z jaką pseudopotencjał odtwarza zmiany wartości energii walencyjnych przy zmianach (zaburzeniach) potencjału, czy ładunku rdzenia. Poniżej została przedstawiona matematyczna postać pseudopotencjału zachowującego normę (z ang. Norm-Conserving Pseudopotentials):

$$V^{PP}(\vec{r}, \vec{r}') = \sum_{lm} Y_{lm}(\vec{r}) V_l(\vec{r}) \delta_{\vec{r}, \vec{r}'} Y_{lm}(\vec{r}')$$

$$V^{PP}(\vec{r}, \vec{r}') = (V_{core}(\vec{r}) + \Delta V_{local}(\vec{r})) \delta_{\vec{r}, \vec{r}'} + \sum_{k,l} P_k^*(\vec{r}) h_{kl} P_l(\vec{r}')$$

(9)

Zachowanie normy dla pseudopotencjału to zespół zasad, które wygenerowany PP musi spełniać. Wśród nich można wymienić, że całkowity ładunek elektryczny wewnątrz kuli o promieniu  $R$  musi być jednakowy dla atomu wzorcowego i pseudoatomu (warunek zachowania normy) oraz, że pochodna po energii pochodnej logarytmicznej w punkcie  $R$  musi być w obu wypadkach taka sama. Dodatkowo wartości własne energii wzorcowego atomu i pseudoatomu muszą się zgadzać oraz funkcje falowe wzorcowego atomu i funkcje pseudofalowe muszą się zgadzać w obszarze na zewnątrz kuli o zadanym promieniu  $R$ .

Na koniec tego paragrafu chciałbym skupić się na subiektywnym omówieniu kilku wad metody CPMD, która jak większość metod obliczeniowych nie jest ich pozbawiona. Metoda CPMD oceniana przez pryzmat innych technik symulacyjnych plasuje się wciąż jako metoda szalenie nowoczesna i jest potężnym narzędziem chemii kwantowej (obliczeniowej) wśród technik symulacyjnych. Wśród jej wad można wyróżnić: wolniejsze działanie w porównaniu z dynamiką klasyczną; generowanie znacznych kosztów obliczeniowych i czasowych; jeśli chodzi o czasy symulacji to najwyższym dostępnym pułapem czasowym metody są pikosekundy; brak uwzględnienia efektów kwantowych bez modyfikacji metody, (co jednak jest możliwe przy użyciu techniki hybrydowej CP-PIMD); metoda dziedziczy wszystkie niedoskonałości metod DFT i wreszcie wykonywanie kosztownych obliczeniowo testów wybranych parametrów technicznych przed uruchomieniem właściwej symulacji.

#### 11.4.4 Metoda kwantowej dynamiki molekularnej CP-PIMD

Metoda hybrydowa CP-PIMD (z ang. Car-Parrinello - Path Integral Molecular Dynamics) jest połączeniem metody CPMD z metodą kwantowej mechaniki statystycznej w ujęciu Feynmana.<sup>[17]</sup> Jest to bardzo kosztowna technika obliczeniowa oparta na tak zwanych całkach po trajektoriach względnie całkach po ścieżkach Feynmana (z ang. Feynman's Path Integral). Można powiedzieć, że dla każdej z wybranych replik jest prowadzona oddzielna symulacja dynamiczna, która ma wpływ na końcowy obraz procesów dynamicznych. Jednak pomimo gigantycznych nakładów obliczeniowych, wprowadza ona do obliczeń możliwość symulowania (uwzględniania) jądrowych efektów kwantowych, czyli choćby ilościowego i

jakościowego opisywania zjawiska tunelowania protonu przez barierę energetyczną. W szczególności można uzyskać na jej poziomie dobre odwzorowanie kwantowej natury protonu, co w świetle występowania przeniesienia protonu w niektórych układach jest niebagatelnym osiągnięciem metody. Uwzględnienie efektów kwantowych jest szczególnie ważne, kiedy prowadzimy obliczenia w celu wyznaczenia stanów przejściowych, modelowaniu ścieżek reakcji, wyznaczaniu krytycznych parametrów dla układu takich jak: energia i wartość barier energetycznych. Metoda pozwala na osiągnięcie i oddanie w obliczeniach wręcz fizjologicznej i naturalnej charakterystyki układu molekularnego.

Główne założenia metody CP-PIMD to wykorzystanie równań Feynmana sformułowanych dla obliczeń całek po trajektoriach w statystycznym ujęciu modelu kwantowo mechanicznego. <sup>[17]</sup> W omawianej metodzie stosuje się przybliżenie Borna-Oppenheimera w celu rozdzielenia funkcji falowej na część jądrową i część elektronową. Jądra atomowe, jako osobny podukład traktowane są kwantowo-mechanicznie poprzez kwantowe mapowanie każdego jądra na klasyczny układ kilku fikcyjnych cząstek (replik lub ziaren), połączonych przez sprężyny (jak przy potencjale harmonicznym lub polach siłowych), sterowanych przez efektywny hamiltonian, który jest sprzężony i pochodzi od całek po ścieżkach zaproponowanych przez Feynmana. Poniżej został zaprezentowany Lagrangian dla całego układu, jako operator, gdzie  $V$  – energia potencjalna,  $T$  – energia kinetyczna,  $r$  – współrzędne elektronów,  $R$  – współrzędne jądra,  $Z$  – ładunek jądra,  $m_e$  – masa elektronu,  $M_I$  – masa jądra:

$$\begin{aligned}
 L_{\mathcal{E}} &= T(\dot{R}) + V(R) + T(\dot{r}) + V(\vec{r}) + V(\vec{R}, \vec{r}) = \\
 &= \sum_I \frac{1}{2} M_I \left( \frac{dR_I}{d\tau} \right)^2 + \sum_{I < J} \frac{e^2 Z_I Z_J}{|R_I - R_J|} + \\
 &+ \sum_i \frac{1}{2} m_e \left( \frac{dr_i}{d\tau} \right)^2 + \sum_{i < j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{I, i} \frac{e^2 Z_I}{|R_I - \vec{r}_i|}
 \end{aligned}
 \tag{10}$$

Układ ten w dyskretny sposób zawiera w sobie parametryzację Trottera, która łączy w sobie elektronowe oddziaływania wszystkich replik wyznaczonych wokół centroidy każdego z atomów w układzie. Ostatecznie Lagrangian wykorzystywany w metodzie PI jest bardzo podobny w swojej konstrukcji do wyrażenia na efektywny potencjał w metodzie Monte Carlo jak i Hamiltonianu, który występuje w dynamice molekularnej typu Borna-Oppenheimera. Jego końcowa postać matematyczna dla metody CP-PIMD jest następująca:

$$\begin{aligned}
 L_{AIP1} = & \frac{1}{P} \sum_{s=1}^P \left\{ \sum_i \mu \langle \dot{\psi}_i^{(s)} | \dot{\psi}_i^{(s)} \rangle - E^{KS} [\{\psi_i\}^{(s)}, \{R_I\}^{(s)}] \right. \\
 & \left. + \sum_{ij} \Lambda_{ij}^{(s)} (\langle \psi_i^{(s)} | \psi_j^{(s)} \rangle - \delta_{ij}) \right\} \\
 & + \sum_{s=1}^P \left\{ \sum_I \frac{1}{2} M_I' (\dot{R}_I^{(s)})^2 - \sum_{I=1}^N \frac{1}{2} M_I \omega_P^2 (R_I^{(s)} - R_I^{(s+1)})^2 \right\}
 \end{aligned} \tag{11}$$

gdzie P to ilość replik. Korzystając z równania (11) można bezpośrednio zapisać równania ruchu dla spinorbitali i jąder podobnie jak dla wcześniej omówionej dynamiki typu Cara-Parrinello:

$$\begin{aligned}
 \frac{1}{P} \mu \ddot{\psi}_i^{(s)} = & -\frac{1}{P} \frac{\delta E [\{\psi_I\}^{(s)}, \{R_I\}^{(s)}]}{\delta \psi_i^{*(s)}} + \frac{1}{P} \sum_j \Lambda_{ij}^{(s)} \psi_j^{(s)} \\
 M_I' \ddot{R}_I^{(s)} = & -\frac{1}{P} \frac{\partial E [\{\psi_i\}^{(s)}, \{R_I\}^{(s)}]}{\partial R_I^{(s)}} \\
 & - M_I \omega_P^2 (2R_I^{(s)} - R_I^{(s+1)} - R_I^{(s-1)})
 \end{aligned} \tag{12}$$

Reasumując metoda całek po ścieżkach (trajektoriach) sprzężona z metodą dynamiki w ujęciu Cara-Parrinello daje elegancki i potężny formalizm do badania właściwości termodynamicznych układów wielociałowych systemów kwantowych. Jednym z problemów, które należy pokonać przy prowadzeniu symulacji techniką CP-PIMD jest dobór odpowiedniej ilości replik atomowych, uwzględnianych w symulacji. Niestety przez wzgląd na koszty obliczeniowe, najczęściej w przypadku doboru ilości replik, więcej znaczy lepiej. Jednak testy stałości energii i adiabaticzności procesu prowadzone przez naukowców wykazują, że ilość replik potrzebna dla dobrego odwzorowania układu i jego własności fizykochemicznych jest skończona. Przyjęło się, że najczęściej stosuje się ilość replik w układzie: 8,16,32,64,...,128. Zwykle większe systemy molekularne wymagają większej ilości replik. Tu potrzebny jest jednak balans na granicy, jakości obliczeń oraz ich szybkości i opłacalności. Należy również dodać, że wraz ze wzrostem ilości replik (ziaren) opis metody CP-PIMD zbliża się do pełnego opisu efektów kwantowych dla całego układu.

#### 11.4.5 CPMD i CP-PIMD program, procedury oraz szczegóły techniczne

Dynamika molekularna w ujęciu Cara-Parrinello, a szczególnie metoda sprzężona CP-PIMD, jako metody symulacyjne, mimo iż są bardzo kosztowne obliczeniowo to jednak są

popularne w środowisku naukowym, zwłaszcza tam, gdzie konieczne jest użycie metod kwantowych, a wystarczające są skale czasowe rzędu od kilkudziesięciu do 100 pikosekund, jak w przypadku: badania mechanizmów reakcji, struktury roztworów, charakterystyki dynamicznej układów z wiązaniami wodorowymi. Algorytm prędkościowy Verleta (z ang. velocity Verlet) użyty w CPMD do całkowania równań ruchu, czyli do obliczania położeń i prędkości układu oddziałujących ciał w funkcji czasu, zapewnia stabilną dynamikę. Należy pamiętać, że oprogramowanie CPMD nie zalicza się do programów typu „czarne pudełko” względnie „czarna skrzynka” (z ang. black box), jak choćby Gaussian, które na stałe zadomowiły się wśród użytkowników (z ang. happy users), którzy często definiują domyślną grupę parametrów obliczeniowych taką samą dla różnych układów, nie dbając przy tym, o jakość otrzymanych wyników. Fakt ten ma miejsce częściej w pracach czysto eksperymentalnych gdzie obliczenia są niejako dodatkową, mniej istotną częścią manuskryptu. Dlatego w paragrafie tym zostaną pokrótce opisane przyjęte procedury, parametry techniczne oraz dobre praktyki, które winne być stosowane w symulacjach dynamiki molekularnej.

Pisząc powyżej o dobrych praktykach, stosowanych przeze mnie przy użytkowaniu technik symulacyjnych, mam szczególnie na uwadze prowadzenie szeregu testów działania i doboru odpowiednich parametrów fizykochemicznych (dynamicznych) dla końcowej (właściwej) symulacji. Przed każdą symulacją dynamiki na poziomie metody CPMD należy przeprowadzić wstępną optymalizację dla położenia jonów oraz struktury atomowej układu by uzyskać minimalną energię układu. Tak zwane presymulacje (dobór parametrów dynamicznych) należy bezwzględnie prowadzić dla każdego „nowego” układu molekularnego. Przed wykonaniem głównej symulacji (około 60-80 ps), najczęściej każdorazowo testowane były poniższe parametry układu (około 10-15 ps):

- Wartość energii odcięcia fal płaskich sprzężona z odpowiednimi pseudopotencjałami;
- Temperatura początkowa procesu oraz działanie termostatów łańcuchowych;
- Funkcjonały gęstości (dodatkowo parametry Grimme);
- Krok czasowy oraz parametry inercji dla orbitali i elektronów;
- Wielkość pudła symulacyjnego (głównie dla układów w fazie gazowej);
- Ilość replik (dla symulacji CP-PIMD).

Dodatkowo przed wykonaniem końcowej symulacji przeprowadzałem około 10-15 pikosekundową presymulację końcową, celem zapewnienia symulacji głównej, tak zwanej



równowagi fizycznej (ekwilibracji) (z ang. physical equilibrium) dla całego układu. Dopiero wtedy po restarcie z dobranych parametrów można przystąpić do właściwej symulacji końcowej, gdzie wszystkie sprzężone już parametry będą poprawnie działać. Poprawność doboru wybranych parametrów weryfikowałem na podstawie wartości i przebiegów składowych energetycznych procesu z dbałością o jego ergodyczność, jak również powtarzalność mechaniki danego procesu. Szczególnie przeciwdziałiałem występowaniu tak zwanego dryfu energii hamiltonowskiej, (z ang. energy drift), która zależy od kroku czasowego i fikcyjnej masy elektronów  $\mu$ . Wartości końcowych parametrów technicznych (dynamicznych) zostały każdorazowo podane w sekcjach technicznych, wszystkich manuskryptów <sup>[H1-H10]</sup> wchodzących w skład omawianego osiągnięcia naukowego.

Realne ramy czasowe przebiegu symulacji CPMD i CP-PIMD są bardzo zróżnicowane i zależne od wielu czynników (wielkości układu, tym samym wielkości pudła symulacyjnego, energii odcięcia, kroku czasowego, itd.) Dla przykładu w Tabeli 3 zaprezentowano zestawienie parametrów dynamicznych i realnych czasów przebiegu dynamiki wykonanych dla kryształu barwnika azowego nazwanego Sudan I ( $C_{16}H_{12}N_2O$ ) - cztery cząsteczki w komórce elementarnej (łącznie 124 atomy) w pracy. <sup>[H9]</sup>

**Tabela 3** Parametry techniczne i koszty obliczeniowe.

Parametry	CPMD	CP-PIMD 16 replik
Krok czasowy	3 a.u. (0,072566 fs)	3 a.u. (0,072566 fs)
Energia odcięcia fal płaskich	80 Ry	80 Ry
Funkcjonał	PBE + D2	PBE + D2
Rdzenie procesorowe	96 (4x24)	96 (4x24)
Pamięć RAM	4x128 GB	4x128 GB
Skala czasowa	218 ps	218 ps
Ilość kroków symulacji (z testami)	3000000	3000000
Czas realny kroku	3,40 sek.	15,74 sek.
<b>Czas realny symulacji</b>	<b>2833,3 h lub</b> <b>118,5 dnia lub</b> <b>3,80 miesiąca</b>	<b>13116,6 h lub</b> <b>546,5 dnia lub</b> <b>17,63 miesiąca</b>

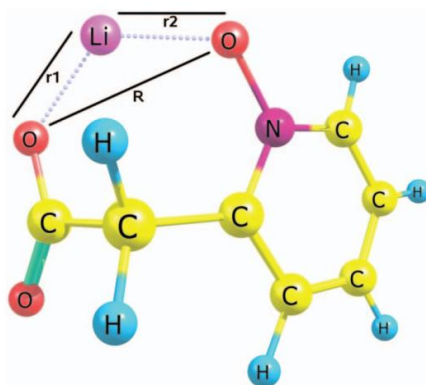
Jak wynika również z przedstawionego zestawienia w powyższej tabeli metoda dynamiki molekularnej w ujęciu Cara-Parrinello, zwłaszcza w wariacie uwzględniającym całki po



trajektoriach Feynmana, jest bardzo kosztowna obliczeniowo, ale jest to jednak niska cena w porównaniu do możliwości technicznych pakietu, który pozwala symulować tworzenie i zrywanie wiązań oraz uwzględniać efekty kwantowe w reakcjach chemicznych oraz pozwala symulować parametry spektroskopowe i wiele innych parametrów fizykochemicznych.

#### 11.4.6 Wiązanie litowe - analog wiązania wodorowego <sup>[H1]</sup>

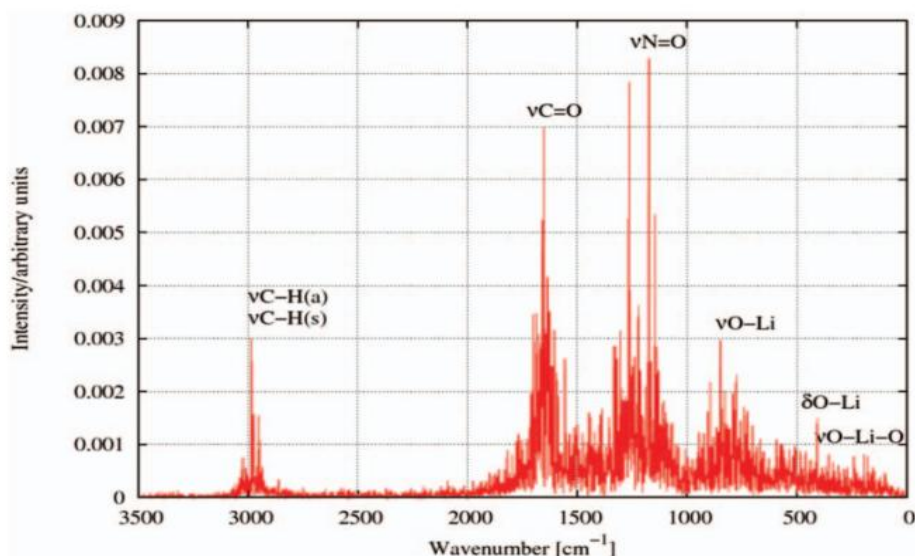
Koncepcję wiązania litowego analogicznego do wiązania wodorowego (ze względu na jeden elektron walencyjny występujący w obu pierwiastkach) wprowadził Shigorin w 1959 roku. O ile w literaturze odnajdziemy bardzo wiele prac na temat wiązania wodorowego to prac eksperymentalnych czy też obliczeniowych dotyczących wiązania litowego jest stosunkowo mało. Wewnątrzcząsteczkowe wiązanie litowe można traktować, jako swoisty analog wiązania wodorowego przez pryzmat podobnej struktury elektronicznej atomu litu względem wodoru. W pracy <sup>[H1]</sup> wybrano istniejący metaloorganiczny związek litu (Rys.1) do analizy molekularnej pod kątem przeprowadzenia pełnej charakterystyki wewnątrzcząsteczkowego wiązania litowego, który był również przedmiotem badań doświadczalnych. Ponadto praca <sup>[H1]</sup> jest bodajże pierwszą i chyba jedyną w literaturze, w której opisano badania dynamiki wiązania litowego.



Rysunek 1. Struktura molekularna octanu 2-pirydylo-N-tlenku litu. <sup>[H1]</sup>

Główne cele badawcze, jakie zostały postawione przez autora pracy <sup>[H1]</sup> to wyjaśnienie na podstawie wykonanych symulacji dynamiki molekularnej i innych metod statycznych, jaki jest ewentualny wewnętrzny mechanizm ruchu litu w wewnątrzcząsteczkowym wiązaniu litowym, zbadanie wpływu efektów kwantowych na ruch litu w mostku tlenowo-litowym, przeprowadzenie teoretycznej analizy spektralnej, która miała potwierdzić występowanie wiązania litowego w badanym związku oraz przygotowanie opisu natury wiązania litowego,

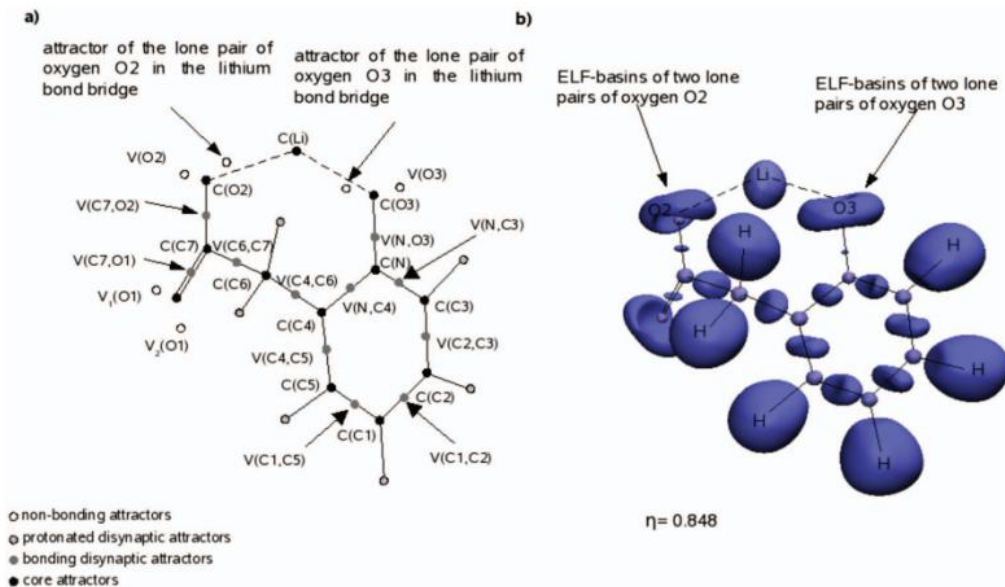
bazującego na wykonanej analizie funkcji ELF. Wszystkie te cele naukowe udało się zrealizować i otrzymać wiążące odpowiedzi na zadane w omawianej pracy <sup>[H1]</sup> pytania. Podsumowując w publikacji udało się bezsprzecznie potwierdzić, na podstawie wykonanych badań molekularnych, występowanie w octanie 2-pirydylo-N-tlenku litu sprzężonego wewnątrzcząsteczkowego wiązania litowego. Stwierdzono również brak występowania wewnątrzcząsteczkowego przeniesienia litu w mostku litowym typu O-Li...O, jak w analogicznym przypadku dla atomu wodoru. Przeprowadzone badania pozwoliły stwierdzić, że atom litu znajduje się w większości czasu bardzo blisko punktu środkowego wiązania (mostka) O...O i wykazuje duże wahania wzdłuż tej pozycji. Włączenie efektów kwantowych do obliczeń nie zmieniło znacząco obrazu charakterystyki ruchu atomu litu w wiązaniu litowym i potwierdziło, że lit w wiązaniu przebywa bliżej atomu donora, choć bardzo często przyjmuje pozycję środkową bez wyraźnego przejścia na stronę atomu akceptora <sup>[H1]</sup>. Na symulowanym widmie podczerwonym (Rys.2) widać wyraźnie wkład szerokiego pasma rozciągającego od ugrupowania O-Li, pasmo to jest bardzo podobne do analogicznego drgania rozciągającego -OH. Jego skomplikowany kształt jest spowodowany dużą fluktuacją atomu litu w wewnątrzcząsteczkowym wiązaniu litowym. Na prezentowanym poniżej widmie pochodzącym z symulacji CPMD należy również zauważyć występowanie ciągłej absorpcji spowodowanej rozmyciem położenia litu w zakresie od 350 do 50  $\text{cm}^{-1}$  (350 do 40  $\text{cm}^{-1}$  eksperyment).



**Rysunek 2.** Widmo podczerwone dla 2-pirydylo-N-tlenku litu symulowane na poziomie metody CPMD. <sup>[H1]</sup>

Badania i analiza funkcji ELF (Rys.3) pozwala stwierdzić, że oddziaływanie litu pomiędzy atomami tlenu w mostku O-Li...O ma charakter czysto jonowy, gdyż obserwujemy tylko jeden pojedynczy rdzeniowy atraktor umieszczony pomiędzy mostkiem O...O. Należy dodać,

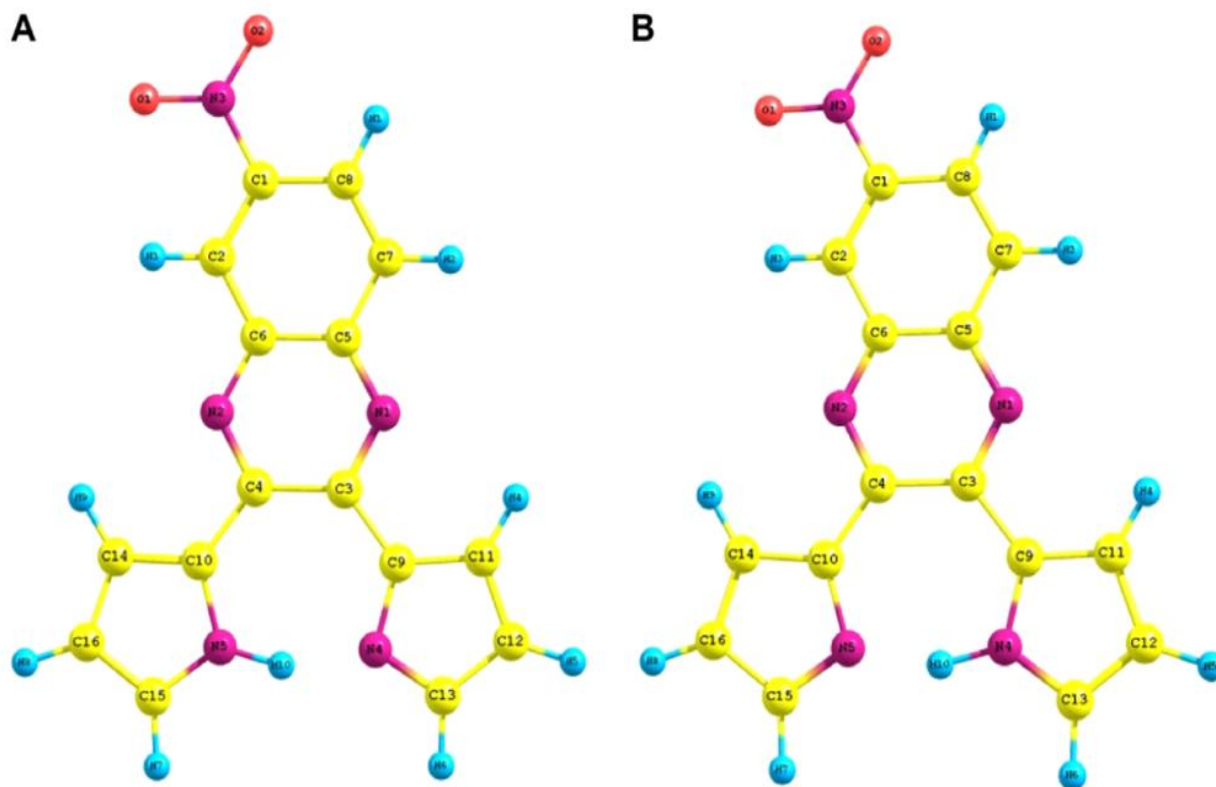
że badania nad wiązaniem litowym wykonane w tej pracy <sup>[H1]</sup> na poziomie metody CPMD i PIMD były jednymi z pierwszych opisanych w literaturze.



**Rysunek 3.** Atraktory rdzeniowe i walencyjne zlokalizowane dla pola ELF i basenów lokalizacji ELF dla 2-pirydylo-N-tlenku litu. <sup>[H1]</sup>

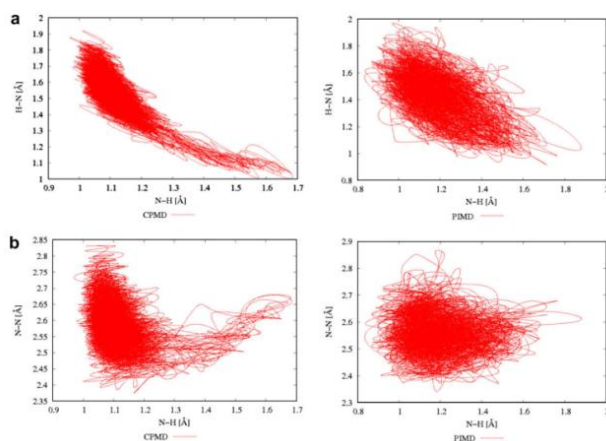
#### 11.4.7 Wiązanie wodorowe w gąbkach protonowych <sup>[H2]</sup>

Klasa (grupa) związków organicznych, które z racji swej budowy strukturalnej i atomowej doskonale wychwytyją i włączają w strukturę „wolny” proton ze sprzężonych układów, tworząc przy tym silne wewnątrzcząsteczkowe wiązanie wodorowe, została nazwana grupą gąbek protonowych, (z ang. Proton-Sponges). W związkach takich występuje najczęściej silne i stosunkowo krótkie wiązanie wodorowe typu N-H...N. Głównym celem badawczym, jaki został postawiony przez autora pracy <sup>[H2]</sup> było wyjaśnienie na podstawie wykonanych symulacji dynamiki molekularnej i innych metod statycznych, jaki jest wewnętrzny mechanizm ruchu protonu w wewnątrzcząsteczkowym wiązaniu N-H...N w specyficznym H-chelacie nowej generacji, gdzie jądrowa stała sprzężenia spinowo-spinowego,  ${}^2J_{N-N}$  ( ${}^{15}N$ - ${}^{15}N$ ) wynosi 16.5 Hz i jest jedną z największych dotychczas notowanych.



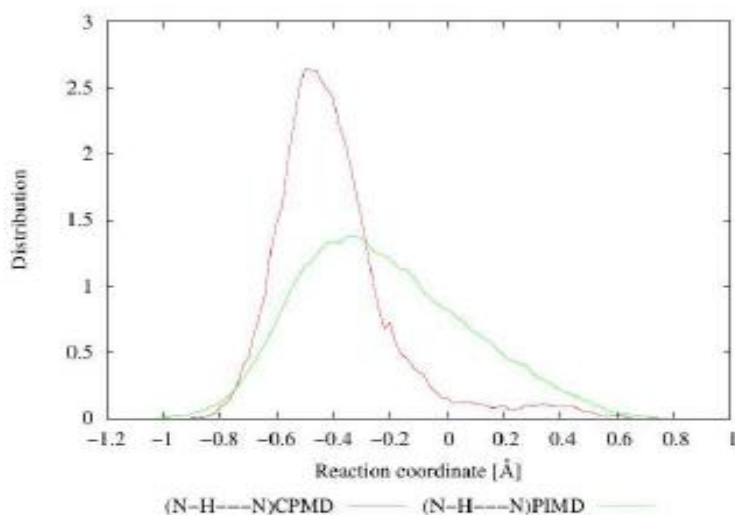
Rysunek 4. Struktura molekularna anionu 6-nitro-2,3-dipirolo-chinoksaliny-2ylo. <sup>[H2]</sup>

Obliczenia prowadzono dla anionowej gąbki protonowej o nazwie anion 6-nitro-2,3-dipirolo-chinoksaliny-2ylo (z ang. 6-nitro-2,3-dipyrrol-2-ylquinoxaline, DPQ anion). Budowę strukturalną związku przedstawiono na Rysunku 4. Jak wynika z pracy <sup>[H2]</sup> układ ujawnił swoją prawdziwą naturę dynamiczną nawet bez włączania do obliczeń efektów kwantowych, gdzie można było obserwować częste przeskoki protonu w obrębie wiązania N-H...N oraz w konsekwencji jego silną delokalizację pomiędzy atomami azotu, (patrz Rysunek 5). Należy jednak dodać, że badania dynamiczne wskazują, iż położenie protonu jest wyraźnie niesymetryczne, ponieważ przebywa on bowiem częściej po stronie donorowej wiązania, czyli w części lewej tautomeru anionowego, po stronie której występuje grupa nitrowa. Powyższy wniosek potwierdzają również obliczenia statyczne, które wskazują wyraźnie, iż



**Rysunek 5.** Dystrybucja odległości wiązań wodorowych: (a) N5-H10 vs. H10-N4 i (b) N5-H10 vs. N5-N4 pochodząca z symulacji CPMD i PIMD. <sup>[H2]</sup>

monomer A jest stabilniejszy energetycznie od monomeru B. Przeprowadzona analiza statyczna oraz dynamiczna wskazuje również, że wiązanie wodorowe typu N-H...N jest stosunkowo nieliniowe oraz ma długość nieprzekraczającą 2,6 Å <sup>[H2]</sup>, co klasyfikuje go ewidentnie do grupy wiązań silnych. W omawianej pracy pokazano także występowanie dwóch tautomerów dla badanego anionu gąbki protonowej, gdzie różnica energii między tautomerami wynosi 1,62 kcal/mol (DFT) i 1,42 kcal/mol (MP2). Badania dynamiczne (CP i PI) wskazują, że funkcja dystrybucji (rozkładu) protonu w badanym mostku N-H...N w gąbce protonowej jest wyraźnie niesymetryczna i wskazuje na brak równowagi pomiędzy, dwoma tautomerami A (proton przy azocie N5) i B, co zostało zilustrowane na Rysunku 6.



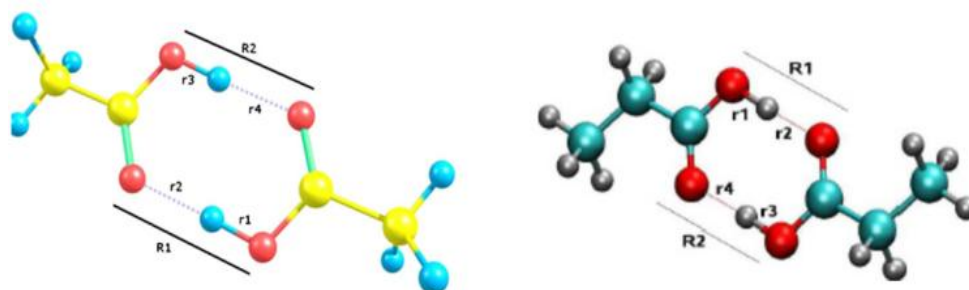
**Rysunek 6.** Funkcja dystrybucji protonu w mostku N-H...N z symulacji na poziomie CPMD i CP-PIMD.

Oba minima na krzywej powierzchni energii potencjalnej (z ang. Potential Energy Surface - PES), które odpowiadają tautomerom A i B, są oddzielone barierą energetyczną 3,99 kcal/mol (DFT); 4,04 kcal/mol (MP2) <sup>[H2]</sup>, co odpowiada również szacowanej barierze dla

mechanizmu przeniesienia protonu i klasyfikuje to wiązanie wodorowe do grupy silnych wiązań wodorowych, gdzie profil energii przyjmuje odpowiednio: postać asymetrycznej studni z podwójnym minimum i średnią barierą, (z ang. asymmetrical Double-Well Medium Barrier - aDWMB).

#### 11.4.8 Wiązania wodorowe w układach dimerycznych [H4,H5]

Zjawisko przeniesienia protonu z punktu widzenia badacza tego zagadnienia jest zjawiskiem szalenie interesującym i wciąż nie do końca zbadanym. Jednak, gdy mówimy o sprzężonym, podwójnym przeniesieniu protonu (z ang. Double Proton Transfer - DPT), występującym w obrębie układu dimerycznego to zagadnienie staje się tyleż interesujące jak i bardzo trudne do wyjaśnienia, opisu i detekcji, przez wzgląd na granice czasowe procesu sięgające femtosekund ( $10^{-15}$  sek.). Doskonałym modelem molekularnym dla omawianego zjawiska, ale i również dla procesów zachodzących w układach o znaczeniu biologicznym, są dimery prostych kwasów karboksylowych, które w wyższych temperaturach w fazie gazowej tworzą symetryczne, cykliczne dimery, (patrz Rys. 7), w których zostało potwierdzone eksperymentalnie występowanie podwójnego, sprzężonego przeniesienia protonu w obrębie grup karboksylowych. W pracach [H4,H5] wchodzących w skład osiągnięcia naukowego, skupiono się na możliwie pełnym opisie charakterystyki wiązań wodorowych typu O-H...O w dimerach kwasów octowego i propionowego oraz na charakterystyce mechanizmu sprzężonego, podwójnego przeniesienia protonu w mostkach wodorowych dimerów tychże kwasów. Aby osiągnąć wyznaczone cele wykorzystano do symulacji metody dynamiki molekularnej CPMD i CP-PIMD oraz porównawczo metody statyczne chemii kwantowej.

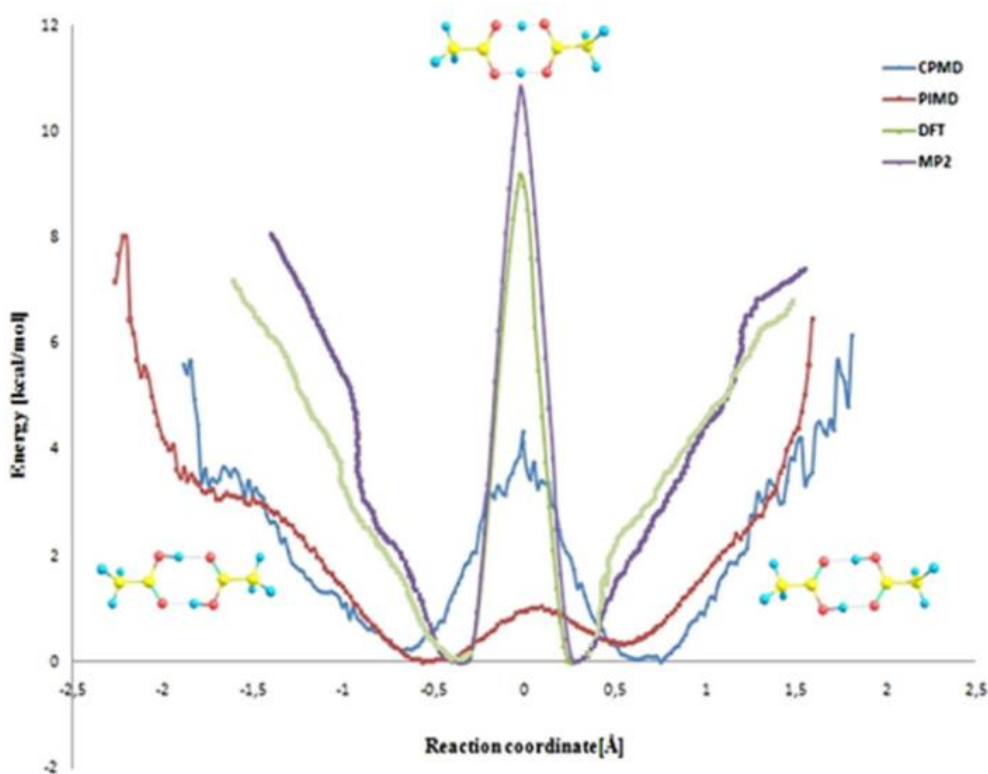


Rysunek 7. Struktura molekularna dimerów kwasu octowego i propionowego. [H4,H5]

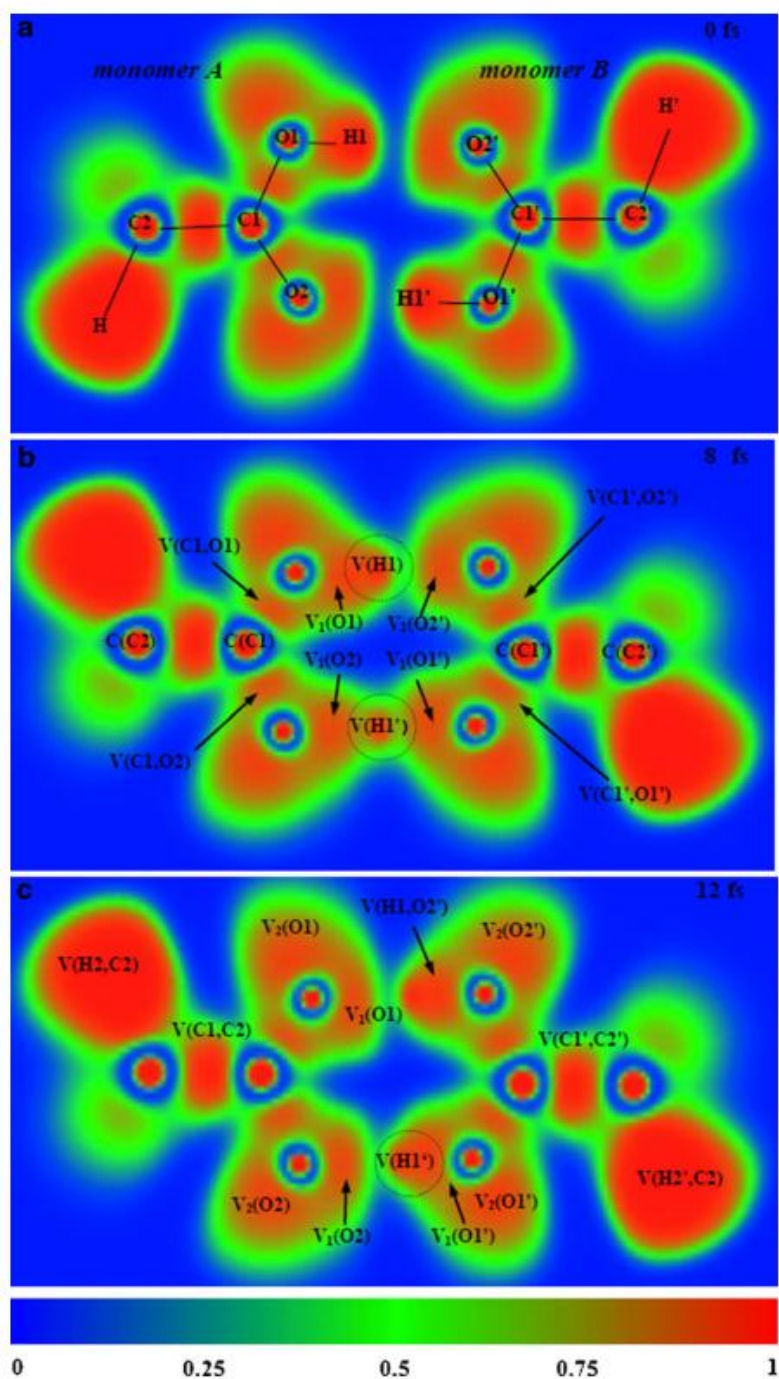
Na podstawie przeprowadzonych w pracach [H4,H5] symulacji stwierdzono, że mechanizm podwójnego przeniesienia protonów w mostkach wodorowych dimerów kwasów



karboksylowych jest asynchroniczny i zależy globalnie od wielu czynników molekularnych. Okazuje się, że w szybki ruch protonu zaangażowane są wolne ruchy szkieletu molekuly, a w szczególności drgania rozciągające mostków wodorowych oraz sprzężone zmiany natury wiązań C=O/C-O w obrębie grupy karboksylowej. W momencie inicjacji przeskoku protonu wiodącego następuje skrócenie odległości mostków wodorowych z 2,7 do 2,4 Å poprzez drgania rozciągające mostków wodorowych. Następnie proton wiodący podąża aż do osi wiązania i dopiero wtedy następuje synchroniczny ruch przeciwny drugiego protonu. Kiedy protony mijają punkt środkowy (oś wiązania), następuje tautomeria wiązań C=O na C-O. Cały proces zajmuje około 12 fs <sup>[H4,H5]</sup>, a ów dynamiczne zmiany procesu w poszczególnych etapach doskonale obrazuje dwuwymiarowy (w rzucie osi X) rozkład funkcji ELF przedstawiony na Rysunku 9. Trzeba również zauważyć, iż na Rysunku 9 widać wyraźnie, że pojedynczy proton nie „wędruje” wzdłuż mostka samodzielnie, ale jest obciążony pewną ilością ładunku elektronowego. Często w publikacjach naukowych uważa się, że proton wędruje, jako proton pozbawiony ładunku (z ang. undressed proton) – proton rozebrany, nagi. Badania prowadzone i przedstawione przez mnie wyraźnie zaprzeczają tej tezie.



**Rysunek 8.** Profile energii dla mechanizmu podwójnego przeniesienia protonu w dimerze kwasu octowego symulowane na poziomie metod statycznych (DFT i MP2) oraz metod dynamicznych (CPMD i CP-PIMD). <sup>[H4]</sup>

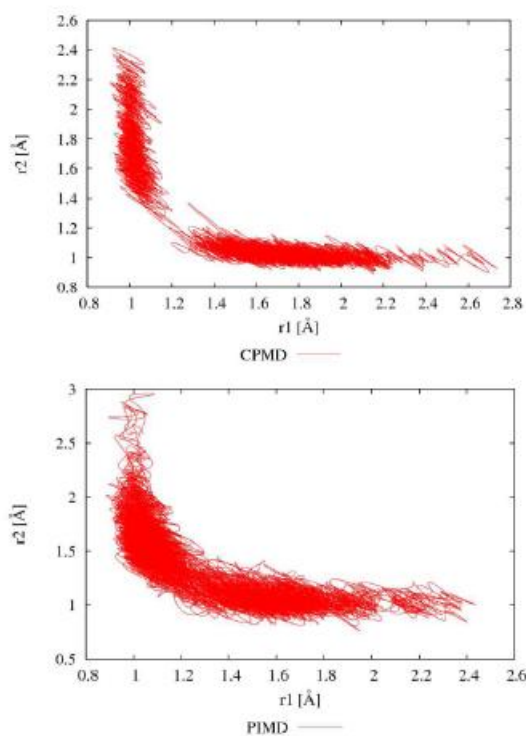


**Rysunek 9.** Wykres dwuwymiarowy funkcji ELF w płaszczyźnie molekularnej dimeru kwasu octowego. Wartości populacji basenu zostały obliczone dla funkcji ELI-D. <sup>[H4]</sup>

Obraz dynamiczny średnich długości zaangażowanych wiązań (w tym odległości O...O ~2,7 Å) <sup>[H4]</sup> wskazuje, iż wiązania wodorowe typu O-H...O należy zaklasyfikować do wiązań średnio silnych. Profile energetyczne przedstawione na Rysunku 8 wskazują, iż wartość bariery dla zjawiska podwójnego przeniesienia protonów w dimerach kwasów karboksylowych jest bliska 4,5 kcal/mol (CPMD) oraz 1 kcal/mol <sup>[H4]</sup>, biorąc pod uwagę wskazania metody CP-PIMD, jako jedynej uwzględniającej efekty kwantowe. Przy czym



niezależnie od wybranej metody profil energii jest symetryczną studnią potencjału z podwójnym minimum obarczonym niską barierą dla procesu DPT. Należy również zwrócić uwagę na fakt, że wartości barier pochodzących ze wskazań metod statycznych wobec wskazań metod dynamicznych, są stosunkowo mocno zawyżone do 9,3 kcal/mol (MP2) i 10,8 kcal/mol (DFT). <sup>[H4]</sup> Skany energii na poziomie metod DFT i MP2 były prowadzone z uwzględnieniem relaksacji (optymalizacją) każdego kroku na powierzchni energii. Jest to dowód na to, iż ten układ molekularny nie może być traktowany, jako sztywne indywiduum, ponieważ wiązanie wodorowe (mostek wodorowy) nie jest sztywne(y) i podlega (jest sprzężone) z bardzo wieloma zmianami molekularnymi w całości układu. W badaniach nad przeniesieniem protonu, a zwłaszcza szacowaniu bariery energetycznej, należy szczególnie podkreślić zasadniczą rolę efektów kwantowych w jak najbliższym oddaniu naturalnego zachowania układu kwantowego. W przypadku symulacji prowadzonych dla kwasu propionowego wartości poszczególnych barier energetycznych są bardzo zbliżone. Szczególną rolę efektów kwantowych na podwójne przeniesienie protonu w badanych dimerach obrazuje doskonale Rysunek 10, na którym przedstawiono stosunek odległości składowych w mostku wodorowym (O-H vs. H-O) w trakcie symulacji na poziomie CPMD (górny) i CP-PIMD (dolny) dla dimeru kwasu octowego.



**Rysunek 10.** Zmiany w czasie relacji długości O-H vs. H-O wykonane na poziomie CPMD (górny) i CP-PIMD (dolny).

Rysunek 10 pokazuje bardzo wyraźnie, że tylko zastosowanie do obliczeń efektów kwantowych pozwala na odtworzenie prawdziwej natury protonu, ponieważ na poziomie metody CPMD, co prawda obserwujemy również przeniesienie protonu, ale środkowy obszar wiązania wodorowego przez traktowanie jąder w sposób klasyczny jest formalnie dla protonu zabroniony. Co w praktyce nie jest prawdą, ponieważ protony przebywają również często dokładnie na środku osi wiązania wodorowego. Praca <sup>[H5]</sup> o dimerze kwasu propionowego została wzbogacona o próbę znalezienia korelacji pomiędzy zmianami dystrybucyjnymi w kątach dwuściennych, a podwójnym przeniesieniem protonu. Niestety pomimo usilnych prób nie udało się odnaleźć żadnej wiążącej zależności pomiędzy badanymi parametrami. Silna rotacja grup CH<sub>3</sub> nie miała istotnego wpływu na charakter mechanizmu przeniesienia protonów. W pracy <sup>H5</sup> przeprowadzono również analizę spektralną widma podczerwonego wygenerowanego na poziomie metody CPMD dla dimeru kwasu propionowego oraz jego izotopomerów podstawionych deuterem. Analiza ponownie wskazała na ogromną użyteczność metody symulacyjnej CPMD przy odtwarzaniu widm podczerwonych, poprzez bardzo dobrą zgodność widm symulowanych z widmami eksperymentalnymi. Tu trzeba dodać, iż widma pochodzące z symulacji CPMD są zwykle nieco przesunięte w stronę wyższych częstości, z powodu powiązania z metodą DFT, ale metoda CP odtwarza znakomicie naturalny kształt pasm poszczególnych ugrupowań molekularnych na widmie IR i zasadniczo uwzględnia wszystkie sprzężenia oraz efekty anharmoniczne.

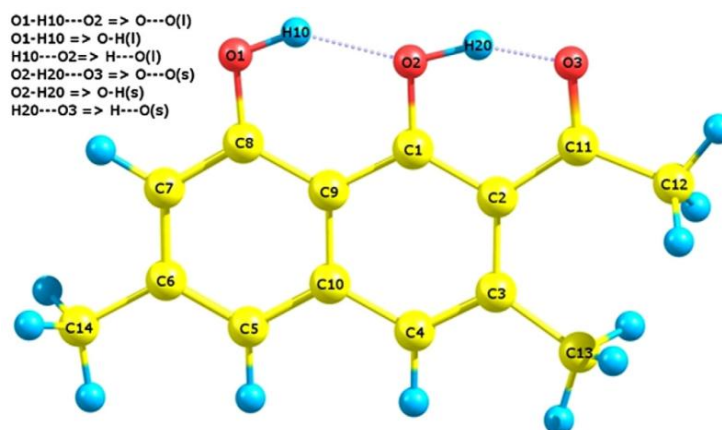
#### 11.4.9 Wiązania wodorowe wspomagane rezonansem - RAHB <sup>[H3, H6-H10]</sup>

Wiązanie wodorowe wspomagane rezonansem (z ang. Resonance-Assisted Hydrogen Bond - RAHB) to wiązanie należące do klasy wiązań silnych i rodzaju BCHB oraz klasyfikowane do podgrupy wiązań kooperatywnych z udziałem elektronów  $\pi$ , (z ang.  $\pi$ -Cooperative Hydrogen Bonds), czyli podgrupy wiązań wodorowych wspomaganych rezonansem w odróżnieniu od tych wspomaganych polaryzacją. Koncepcja wiązań RAHB, dla których prosty model (definicja) elektrostatyczna jest niewystarczająca została zaproponowana przez zespół, kierowany przez Gastona Gilli w roku 1990. Skupiono się wtedy na badaniach rentgenograficznych układów w fazie krystalicznej z homojądrowym wiązaniem O-H...O w  $\beta$ -diketonach, natomiast później prowadzono również badania dla układów zawierających heterojądrowe wiązanie wodorowe (N-H...O), gdzie zmodyfikowany model RAHB, również okazał się działać poprawnie. Wedle przyjętej definicji wiązania typu RAHB charakteryzują się występowaniem sprzężonego układu wiązań naprzemiennych

pojedynczych i podwójnych pomiędzy atomem donorowym, a akceptorowym, gdzie możliwa jest płynna delokalizacja elektronów  $\pi$  (najczęściej w układzie molekularnym: ...O=C-OH... lub ...O=C-C=C-OH...). Występowanie sprzężonej delokalizacji elektronów  $\pi$ , która dodatkowo wzmacnia siłę tegoż wiązania sprawia, iż posiada ono około dwukrotnie większą wartość energii wiązania w porównaniu do klasycznych wiązań wodorowych. Charakterystyczne dla wiązań typu RAHB jest fakt występowania ich w naturze stosunkowo rzadko w nielicznych układach. Można powiedzieć, że statystycznie w przyrodzie grupa silnych wiązań wodorowych jest ilościowo najmniejsza. W układach molekularnych (najczęściej kryształach molekularnych), gdzie występuje omawiane wiązanie, obserwuje się silny wzrost siły i tym samym stabilności samego wiązania wodorowego, dzięki wspomaganemu przez stowarzyszony rezonans. Towarzyszy temu zjawisku również skrócenie pojedynczych wiązań C-C i C-O/N z jednoczesnym wydłużeniem podwójnych wiązań C=C i C=O, a w układach homojądrowych dodatkowo występuje bardzo silna delokalizacja protonu w mostku wodorowym pomiędzy atomami ciężkimi, gdzie proton przyjmuje pozycję praktycznie na środku osi wiązania oraz występuje również skrócenie samej odległości pomiędzy atomami ciężkimi (O...O lub N...O).

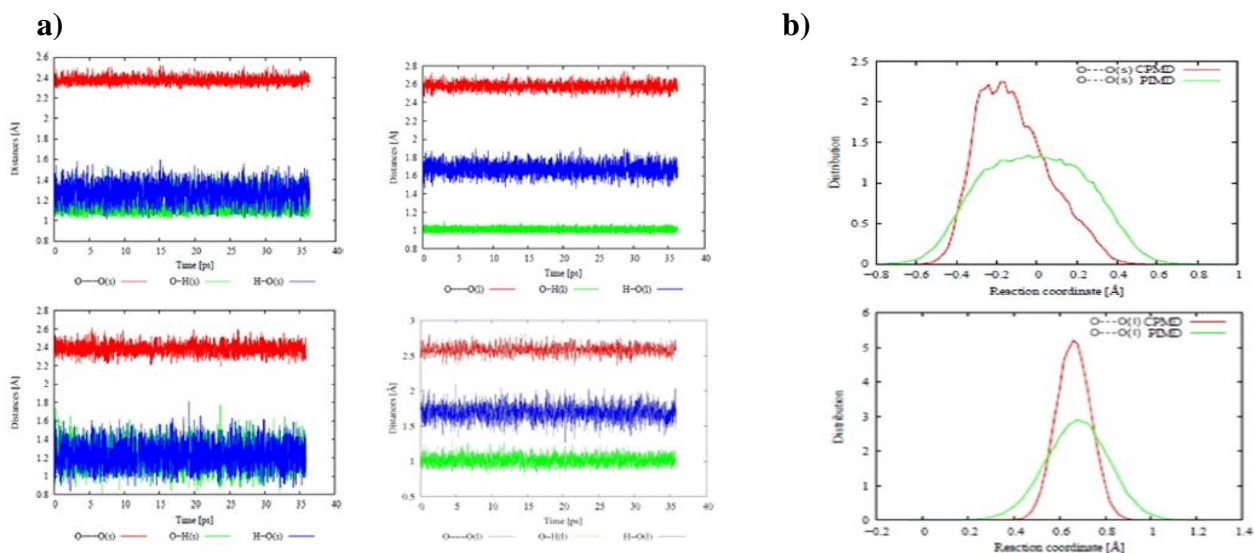
Prowadzenie badań i charakterystyki wiązań typu RAHB wydaje się szczególnie ważne i interesujące również pod kątem występowania tautomerii keto-enolowej, która jest bezpośrednio powiązana z występowaniem tegoż wiązania. Zasadniczo większość równowag tautomerycznych opartych na prototropii i występujących szeroko w chemii organicznej to równowagi keto-enolowe, które wspomagane są silnymi wiązaniami typu RAHB. Tautomeria keto-enolowa (z ang. Keto-Enol Tautomerism - KET) jest szczególnie ważna z punktu widzenia chemii związków karbonylowych i ich reakcji charakterystycznych, które są również częścią wielu obszarów biochemii.

Dlatego głównym celem w pracach <sup>[H3, H6-H10]</sup> wchodzących w skład omawianego osiągnięcia naukowego było przeprowadzenie możliwie pełnej charakterystyki wiązania wodorowego typu RAHB w oparciu o symulacyjne metody teoretyczne chemii kwantowej. Badano również wpływ towarzyszących oddziaływań międzycząsteczkowych na omawiany rodzaj wiązania wodorowego w układach w ciele stałym jak również w fazie gazowej. Poszczególne układy molekularne zostały w pracach <sup>[H3, H6-H10]</sup> dobrane tak, aby poruszyć możliwie szerokie spektrum charakterystyki i aby móc klasyfikować różne typy wiązań w podgrupie wiązań RAHB. W pracy <sup>[H3]</sup> przedstawiono charakterystykę dwóch sąsiadujących wiązań wodorowych, w tym jednego wspomaganego rezonansem, w cząsteczce 2-acetylo-1,8-dihydroksy-3,6-dimetylnaftalenu, (patrz Rys.11).



**Rysunek 11.** Struktura molekularna 2-acetylo-1,8-dihydroksy-3,6-dimetylnaftalenu. <sup>[H3]</sup>

Analiza przeprowadzonych symulacji CP i PI w omawianej pracy <sup>[H3]</sup> pozwala wnioskować, że wiązanie wodorowe (O2-H20...O3) występujące w układzie sprzężonym jest wiązaniem silnym z kompletnie zdelokalizowanym protonem w obrębie mostka wodorowego. Proton przyjmuje pozycję na środku wiązania, co jest wysoce charakterystyczne dla wiązań typu RAHB. W przypadku drugiego wiązania (O1-H10...O2), które okazało się znacznie słabsze energetycznie w porównaniu z wiązaniem pierwszym, proton jest nieaktywny i przebywa po stronie donorowej wiązania wodorowego, co wyraźnie pokazały przebiegi dynamiki, (patrz Rys.12a) oraz funkcja dystrybucji protonu, (patrz Rys. 12b).

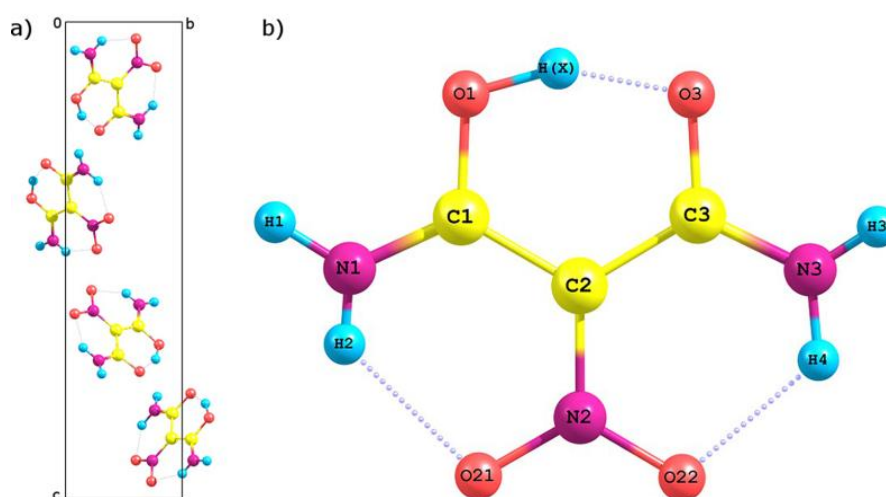


**Rysunek 12.** Ewolucja czasowa odległości wchodzących w skład wiązań (a) (O2-H20...O3 - lewy) i (O1-H10...O2 - prawy) (b) oraz funkcja dystrybucji protonu dla wiązań (O2-H20...O3 - górny) i (O1-H10...O2 - dolny) z symulacji CPMD i CP-PIMD.

Udało się również stwierdzić na podstawie obliczeń indeksu delokalizacji  $\lambda$  zaproponowanego przez Gilli ( $\lambda = \frac{1}{2} (1 - Q/0.32)$ , gdzie  $Q = (r_{C102} - r_{C11-O3}) + (r_{C2C11} -$

$r_{C1C2}$ )), że wiązanie dominujące (O2-H20...O3,  $\lambda = 0.43$ ) jest bezsprzecznie wiązaniem, które spełnia kryteria klasyfikacyjne dla wiązań typu RAHB ( $\lambda = 0.5$  - pełna delokalizacja protonu w wiązaniu;  $\lambda = 0$  lub  $1$  - wiązanie ze zlokalizowanym protonem). Natomiast wiązanie drugie (słabsze) nie ma istotnego wpływu na ruchu protonu w wiązaniu silnym. W toku analizy nie zostały odnalezione żadne dowody na korelację ruchu protonów w obydwu badanych wiązaniach. Układ ten jest niezwykle interesujący, ponieważ w bliskim sąsiedztwie występują dwa wewnątrzcząsteczkowe wiązania wodorowe. Z wcześniej opublikowanych badań doświadczalnych (długości mostków wodorowych) wynikało, iż jedno wiązanie wodorowe jest silne, a drugie słabe. Stąd też pojawiło się pytanie, czy ruch protonu w silnym mostku wodorowym wpływa na zachowanie (ruchliwość) protonu w słabym wiązaniu wodorowym. Tego typu informacje mogą być w zasadzie tylko uzyskane na poziomie symulacji komputerowych metodami dynamiki molekularnej typu *ab initio*, takich jak CP-PIMD.

W pracach <sup>[H6-H10]</sup> prowadzone były obliczenia głównie dla fazy krystalicznej (często dodatkowo z uwzględnieniem fazy gazowej) wybranych układów pod kątem sporządzenia pełnej charakterystyki wiązań wodorowych i towarzyszących im oddziaływań molekularnych. W tym miejscu chciałbym podkreślić, że obliczenia prowadzone w układach periodycznych (dla ciała stałego) są szczególnie trudne technicznie do zrealizowania i wymagają ogromnej ilości nakładów czasowych i sprzętowych. W pracy <sup>[H6]</sup> przeprowadzono symulację na poziomie dynamiki molekularnej (CP i PI) dla bardzo specyficznego układu molekularnego z trzema sprzężonymi wiązaniami wodorowymi w fazie krystalicznej.

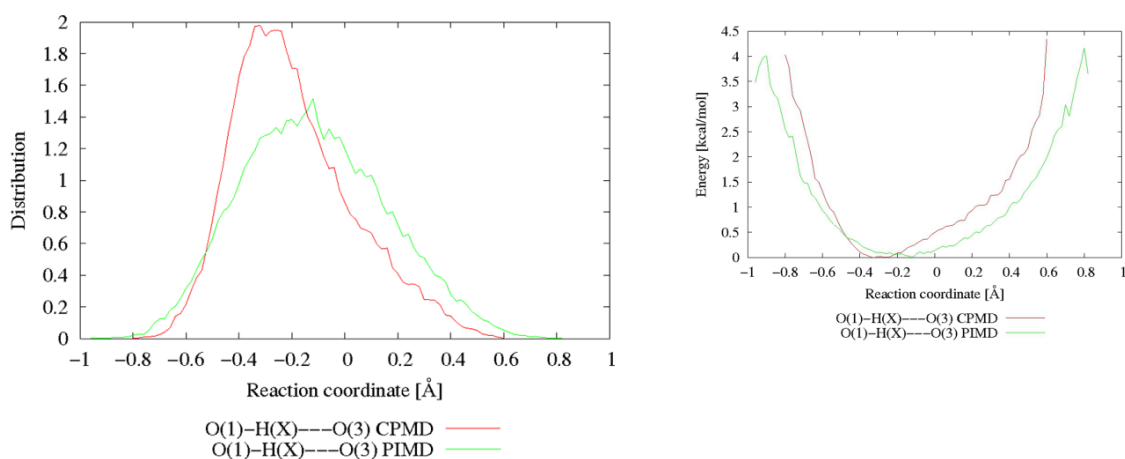


**Rysunek 13.** Struktura molekularna 2-nitro-malon-amidu, (a) – komórka elementarna kryształu. <sup>[H6]</sup>

Bowiem w cząsteczce 2-nitro-malonamidu (z ang. Nitromalonamide - NMA), występuje jedno bardzo silne wiązanie wodorowe O-H...O oraz dwa wiązania poboczne N-H...O, które wzajemnie ze sobą oddziałują tworząc niejako szkielet molekularny cząsteczki, (patrz Rys.



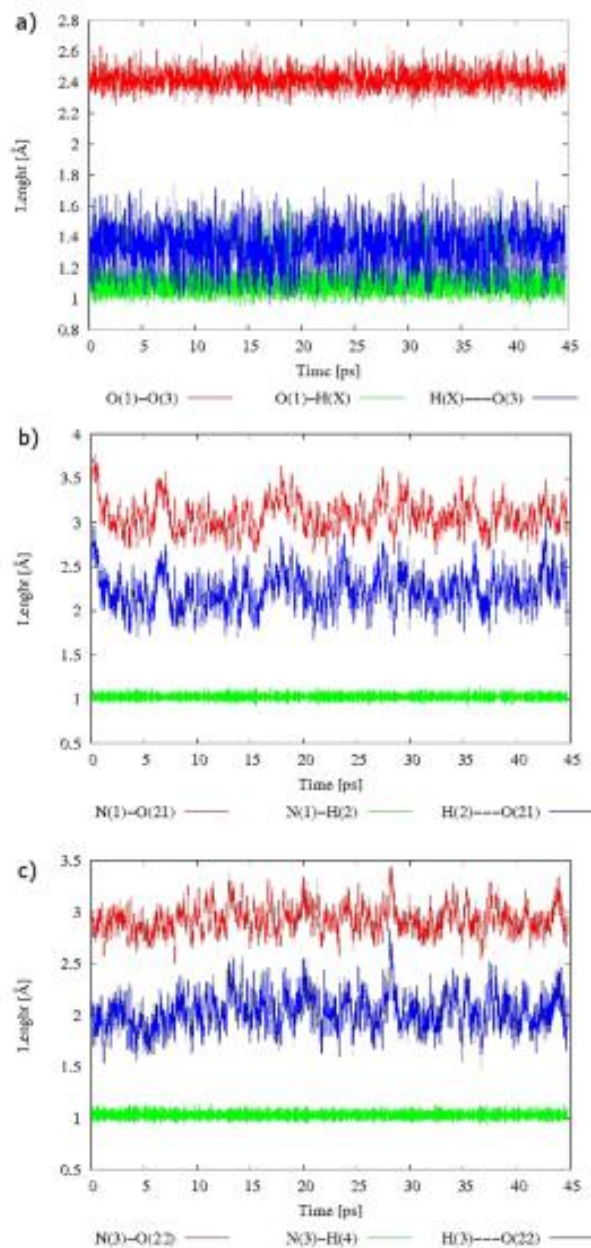
13), wpływając na jej symetrię, tworzą jednocześnie pierścień chelatujący złożony z wiązań wodorowych. Dane neutronograficzne wskazują, że wiązanie wodorowe O-H...O w tej cząsteczce jest zaskakująco krótkie i wynosi jedynie 2,391 Å, co czyni je jednym z krótszych wiązań wodorowych pomiędzy dwoma tlenami. Przeprowadzona przez mnie analiza symulacji zarówno statycznych jak i w szczególności dynamicznych pozostawia następujący obraz charakterystyki dla badanych wiązań wodorowych. Mianowicie wiązanie O-H...O w omawianym układzie jest bardzo silne, ponieważ energia wiązania to około 27 kcal/mol, natomiast średnie odległości między atomami tlenu w mostku wodorowym, pochodzących z symulacji dynamicznych, bardzo dobrze zgadzają się z eksperymentem, plasując się w okolicach 2,4 Å.



**Rysunek 14.** Dystrybucja położenia protonu (lewy) oraz profil energii swobodnej (prawy) dla wiązania wodorowego O-H...O w cząsteczce NMA. <sup>[H6]</sup>

Okazuje się, że zarówno występujący tu typowy układ molekularny dla wiązania RAHB jak i stosunkowo duża labilność wiązań towarzyszących, sprawia, że wiązanie O-H...O w tej molekule nie jest typowym wiązaniem O-H...O, o znanych z innych układów parametrach, lecz pozostaje wiązaniem niezwykle silnym o pełnej charakterystyce, jaką mają wiązania RAHB. Symulacje wskazują również, że proton w mostku wodorowym O-H...O jest silnie zdelokalizowany (rozmyty) i przebywa głównie na środku wiązania, choć profil energii ruchu protonu nie jest idealnie symetryczny i jego kształt stanowi studnie potencjału z pojedynczym minimum, (patrz Rys. 14). Dodatkowo ruch protonu w mostku O-H...O odbywa się praktycznie bez efektywnej bariery. Pisząc o labilności dwóch pozostałych wiązań wodorowych N-H...O mam na myśli brak ruchu protonu z wykluczeniem przeskoku na stronę akceptora, (patrz Rys. 15). Jednak można wnioskować, że to właśnie labilność pobocznych wiązań wodorowych sprawia, że układ RAHB dla wiązania O-H...O jest

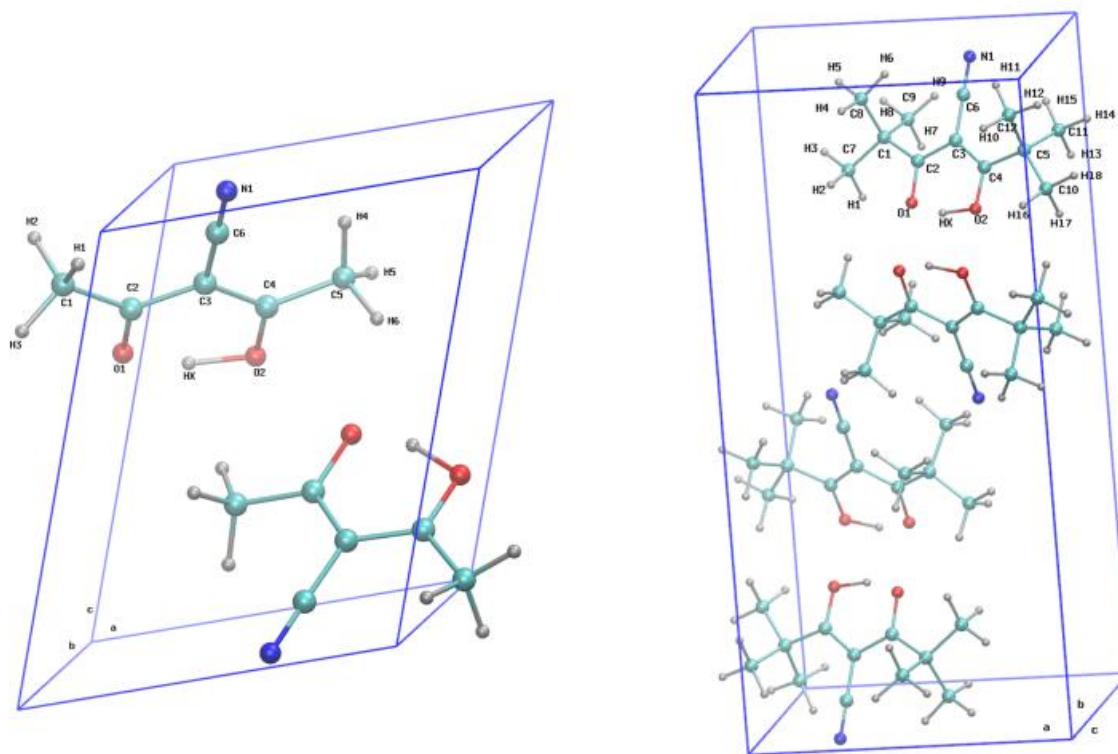
szczególnie wzmocniony poprzez całkowitą symetrię, co czyni wiązanie jeszcze silniejszym. Aby potwierdzić poprawność wykonanych symulacji przeprowadzono również uproszczoną analizę spektralną widma podczerwonego IR dla badanego układu i stwierdzono, że wartości częstości pochodzących z symulacji bardzo dobrze korelują z wartościami wyznaczonymi eksperymentalnie. <sup>[H6]</sup>



**Rysunek 15.** Ewolucja czasowa odległości i długości wiązań w mostkach wodorowych z symulacji CPMD dla cząsteczki NMA. <sup>[H6]</sup>

W kolejnej pracy <sup>[H7]</sup> z cyklu habilitacyjnego zająłem się problemem nietypowych, bardzo krótkich, a zarazem bardzo silnych wiązań wodorowych typu O-H...O w kryształach 3-cyjano-2,4-pentanodionu i 4-cyjano-2,2,6,6-tetrametylo-3,5-heptanodionu, (patrz Rys. 16). Podobnie jak w poprzedniej pracy celem był opis i pełna charakterystyka nietypowego

wiązania wodorowego, ale również zbadanie wpływu ugrupowania nitylowego zawartego w układzie molekularnym oraz ewentualnego wpływu dodatkowych efektów sterycznych na zachowanie protonu w badanym wiązaniu wodorowym. Przeprowadzono analizę porównawczą parametrów fizykochemicznych uzyskanych na poziomie symulacji dynamicznych pomiędzy dwoma wybranymi kryształami.

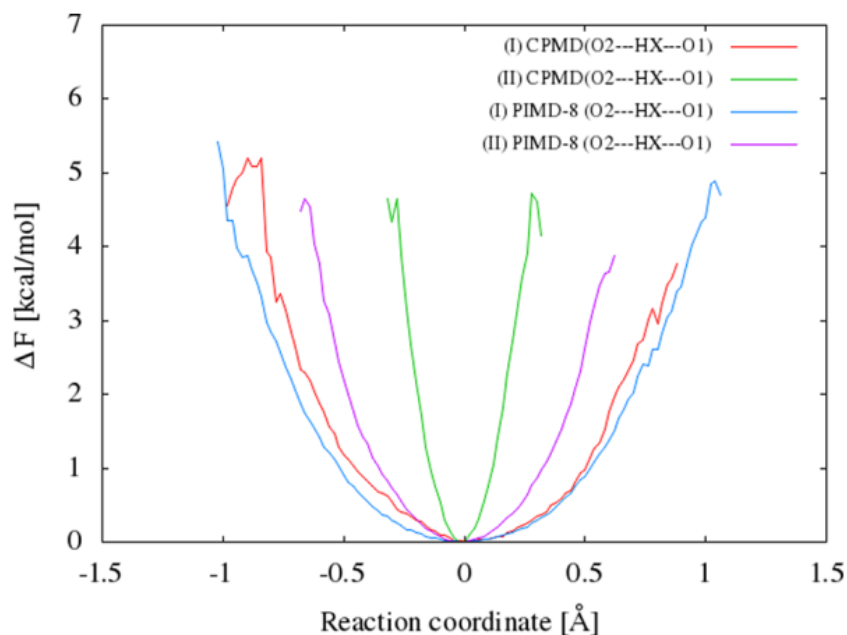


**Rysunek 16.** Struktura molekularna kryształów 3-cyano-2,4-pentanodionu (lewy) oraz 4-cyano-2,2,6,6-tetrametylo-3,5-heptanodionu (prawy).<sup>[H7]</sup>

Przeprowadzone badania teoretyczne w publikacji<sup>[H7]</sup> wskazują na bardzo dobrą zgodność średnich parametrów geometrycznych badanych układów z danymi pochodzącymi z badań neutronograficznych struktur. Badania neutronograficzne wskazują, że długości mostków wodorowych O...O wynoszą odpowiednio dla kryształu pierwszego 2,465 Å i 2,394 Å dla drugiego z nich. Ta tendencja jest również zachowana w danych strukturalnych pochodzących z obliczeń w publikacji (2,421 Å i 2,377 Å).<sup>[H7]</sup> Profile krzywych energii swobodnej, (patrz Rys.17) dla ruchu protonu dla badanych kryształów wskazują, że mamy do czynienia z występowaniem bardzo silnego wiązania wodorowego. Kształt reprezentowany to studnia z pojedynczym minimum, praktycznie symetryczna oraz pozbawiona efektywnej bariery dla ruchu protonu w obrębie mostka wodorowego. Drobną zmianą, która świadczy o subtelnych



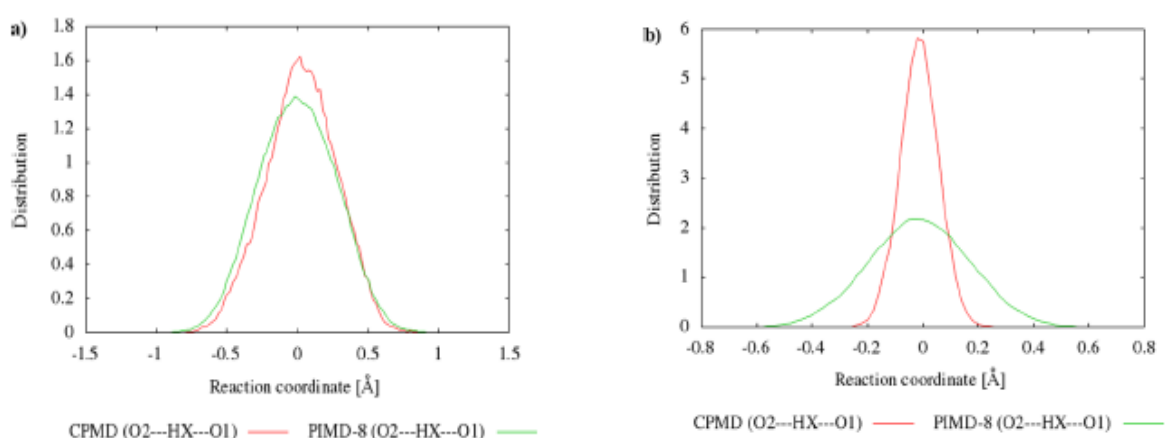
różnicach pomiędzy wiązaniami wodorowymi w badanych kryształach jest kształt nachylenia ścian studni krzywej energii.



**Rysunek 17.** Profile energii swobodnej dla wiązania wodorowego O-H...O w kryształach 3-cyano-2,4-pentanodionu oraz 4-cyano-2,2,6,6-tetrametylo-3,5-heptanodionu <sup>[H7]</sup>

Dla kryształu 4-cyano-2,2,6,6-tetrametylo-3,5-heptanodionu (II) ściany są nieco ostrzej nachylone do minimum. Na skrócenie mostka wodorowego w obu przypadkach duży wpływ ma występowanie ugrupowania nitrylowego w strukturze krystalicznej, które to usztywnia cały układ. Dodatkowe efekty steryczne w drugim kryształ 4-cyano-2,2,6,6-tetrametylo-3,5-heptanodionu generowane przez dodatkowe grupy metylowe sprawiają, że układ jest bardziej sztywny i symetryczny w porównaniu z kryształem pierwszym, co w konsekwencji nie zaburza zmian cyklicznych i reorganizacji wiązań w obrębie „pierścienia RAHB”. Efekt ten wzmacnia nieco wiązanie wodorowe w drugim kryształ (mostek jest również nieznacznie krótszy), ale oba wiązania można jednoznacznie zaklasyfikować do grupy wiązań typu RAHB z pełną delokalizacją protonu (świadczy również o tym symulowany krystalograficzny parametr obsadzenia protonu z ang. occupancy ratio parameter = 53/47 i 52/48), zwłaszcza, że indeks delokalizacji jest na poziomie około 0,5, dla obu wiązań w badanych kryształach. <sup>[H7]</sup> W omawianej pracy <sup>[H7]</sup> wykazano również, że w układach z wiązaniem wodorowym bardzo ważną rolę odgrywają efekty kwantowe, przy czym uwzględnienie efektów kwantowych w szczególności jest istotne w niskich temperaturach niż w temperaturach wyższych, np. 298 K. Powyższą tezę świetnie obrazuje Rysunek 18, na którym przedstawiono funkcję dystrybucji protonu dla kryształów 3-cyano-2,4-pentanodionu (298 K) oraz 4-cyano-2,2,6,6-tetrametylo-

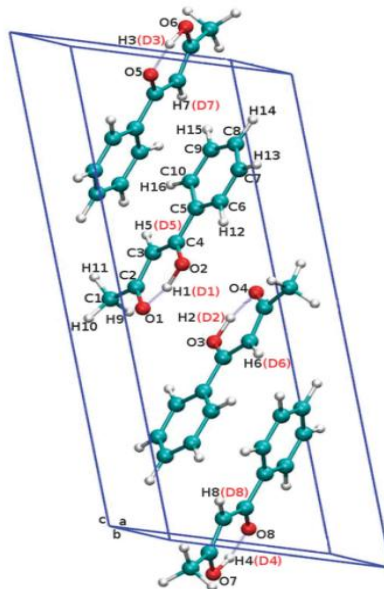
3,5-heptanodionu (50 K), zebraną na poziomie dwóch metod symulacyjnych CPMD (linia czerwona) oraz CP-PIMD (linia zielona). W przypadku drugiego kryształu zastosowano znacznie mniejszą temperaturę symulacji, ponieważ kryształ ten rozpada się w temperaturze pokojowej. Dzięki temu udało zaobserwować się, że efekty kwantowe są szczególnie ważne w niskich temperaturach, ponieważ jak widać na Rysunku 18b rozkład protonu w symulacji wykonanej na poziomie CP-PIMD jest zupełnie inny niż w przypadku metody CPMD dla kryształu symulowanego w temperaturze 50 K. Jednak takich zmian w obrazie położenia protonu nie obserwujemy w wyższej temperaturze dla kryształu 3-cyjano-2,4-pentanodionu, (Rys. 18a).



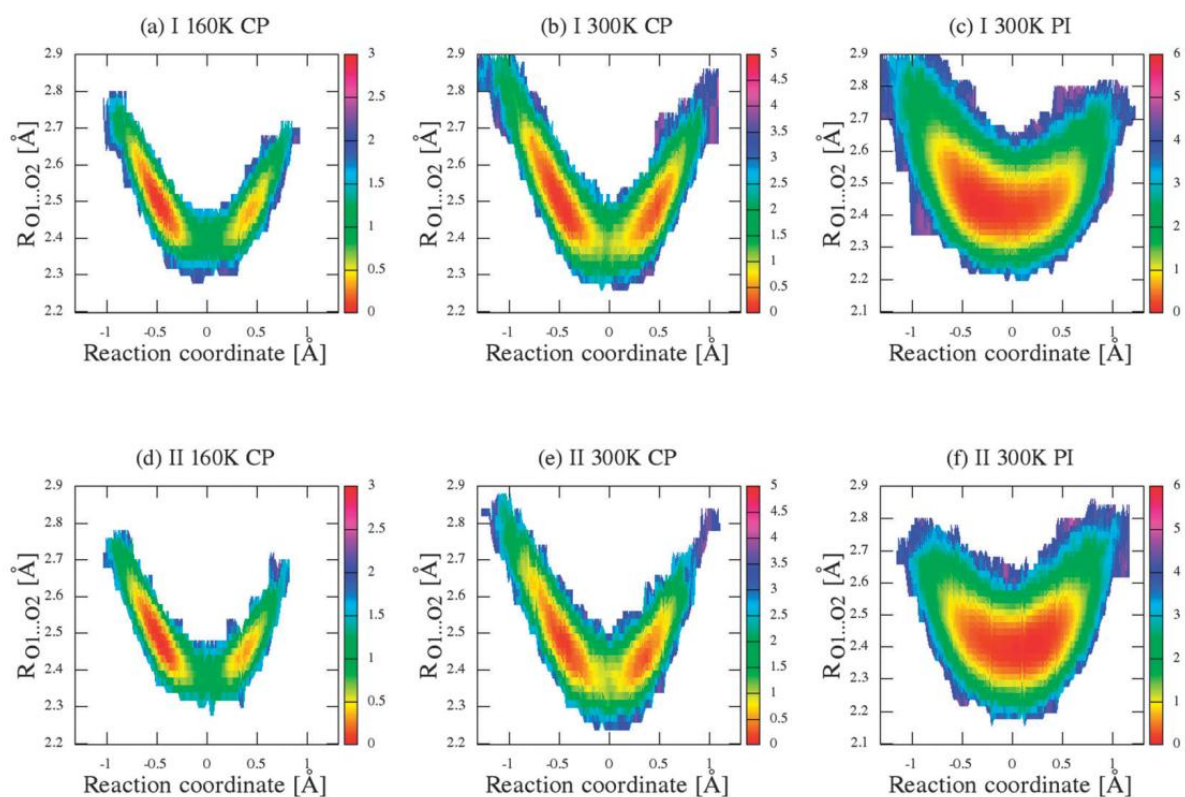
**Rysunek 18.** Funkcja dystrybucji protonu dla kryształów (a) 3-cyjano-2,4-pentanodionu (298 K) oraz (b) 4-cyjano-2,2,6,6-tetrametylo-3,5-heptanodionu (50 K).

W pracy <sup>[H8]</sup> na bazie wyników z symulacji prowadzonych na poziomie metod dynamiki molekularnej w ujęciu CP/PI została przeprowadzona pełna charakterystyka wiązania wodorowego oraz został poruszony temat wpływu podstawienia izotopowego (deuterem) na wiązanie wodorowe typu O-H...O w kryształach 1-fenyl-1,3-butadionu, znanego jako (benzoiloaceton) oraz jego selektywnie deuterowanego analogu (dideuterobenzoiloacetonu), przy czym deuterem podstawione są jedynie dwa atomy wodoru w pierścieniu (układzie) RAHB, (patrz Rys. 19). Jak wynika z badań strukturalnych długości mostków wodorowego i podstawionego deuterem w kryształach wynoszą odpowiednio 2,502 Å oraz 2,522 Å. Przeprowadzone przeze mnie symulacje wskazują na bardzo podobne średnie odległości z tendencją dla nieznacznego wydłużenia mostka wodorowego przy podstawieniu deuterem. Główne wnioski płynące z przeprowadzonych symulacji teoretycznych wskazują, że w kryształach benzoiloacetonu występuje dość silne (18,7 kcal/mol) i stosunkowo krótkie (~2,5 Å) oraz bardzo nieliniowe ( $\angle_{\text{O-H}\dots\text{O}}$  wynosi około 150°) wiązanie wodorowe, które dodatkowo cechuje praktyczny zanik bariery energetycznej dla mechanizmu przeniesienia

protonu. Można dodać, że badane układy to klasyczny przykład  $\beta$ -diketonów, które ulegają tautomerii keto-enolowej spowodowanej sprzężonym przeniesieniem protonu (prototropią) w obrębie mostka wodorowego.



Rysunek 19. Struktura molekularna kryształu benzoiloacetonu oraz dideuterobenzoiloacetonu. <sup>[H8]</sup>

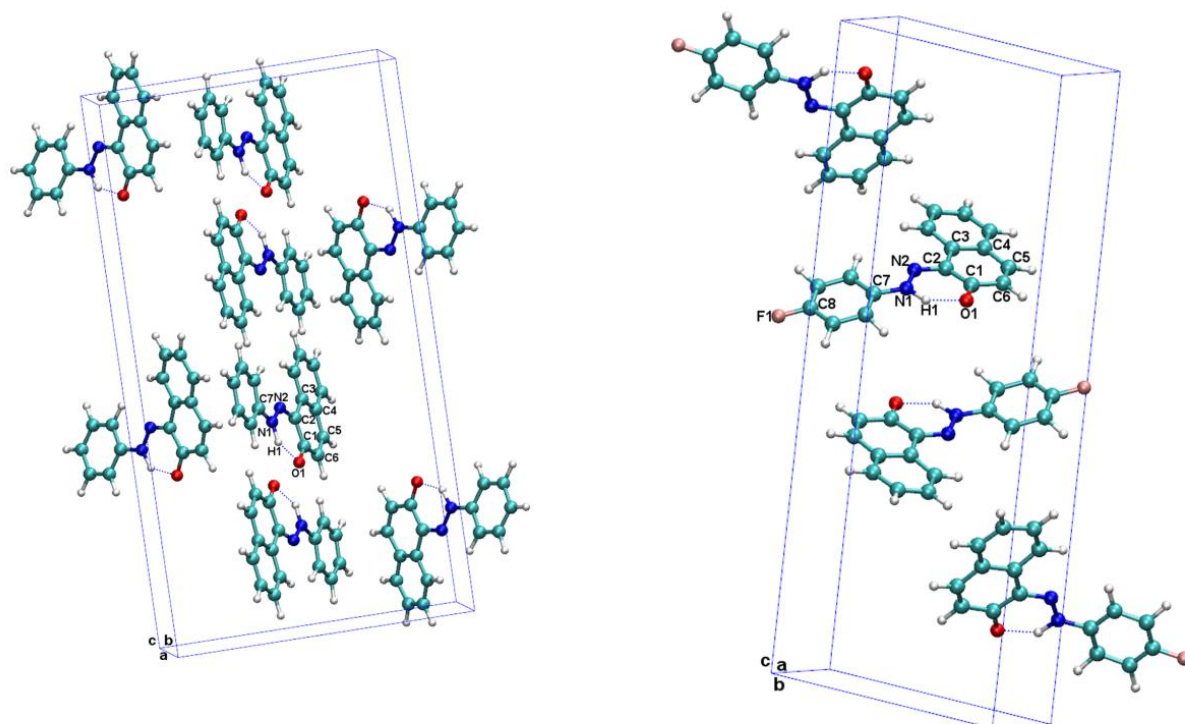


Rysunek 20. Dwu-wymiarowy widok energii swobodnej  $\Delta F$  (kcal mol<sup>-1</sup>) w zależności do parametru delta reakcji oraz długości pomiędzy atomami ciężkimi w mostku wodorowym (O1...O2) dla kryształu benzoiloacetonu (I) z symulacji (a) CPMD w 160 K, (b) CPMD w 300 K, (c) PIMD w 300 K oraz dideuterobenzoiloacetonu (II) z symulacji (d) CPMD w 160 K, (e) CPMD w 300 K, (f) PIMD w 300 K. <sup>[H8]</sup>

Jednak jak widać na Rysunku 20 wiązanie wodorowe typu O-H...O w badanych kryształach nie jest idealnie symetryczne i co więcej prawdziwy kształt profilu energii swobodnej dla przeniesienia protonu w mostku wodorowym ujawnił się dopiero po włączeniu do obliczeń efektów kwantowych (CP-PIMD), które pozwalają zachować w symulacjach prawdziwą fizyczną naturę protonu. Obliczenia CPMD sugerują, że nawet w nieco wyższej temperaturze mamy do czynienia z krzywą o podwójnym minimum, co nie jest prawdą. W literaturze trwa gorący spór na temat kształtu (profilu) energii potencjalnej dla zjawiska przeniesienia protonu w tym układzie. Zatem omawiana publikacja <sup>[H8]</sup> dostarczyła niezbitych dowodów (Rys. 20c,f), iż krzywa energetyczna dla przeniesienia i ruchu protonu w kryształach benzoiloacetonu przyjmuje postać studni z pojedynczym minimum, która jednakowoż nie jest idealnie symetryczna. To drobne złamanie symetrii można wytłumaczyć zachowaniem protonu w mostku, który uwięziony (sprężony) w pierścieniu RAHB woli jednak częściej przebywać po stronie enol-ketonowej cząsteczki, a nie keto-enolowej, trzeba jednak pamiętać, że jest on również w pełni zdelokalizowany. Podstawienie izotopowe deuterem nie wpływa istotnie na zmianę obrazu krzywej energii swobodnej dla przeniesienia protonu/deuteru przy jednoczesnym drobnym wydłużeniu długości mostka O...O. Jak można było się spodziewać podstawienie izotopowe miało największy wpływ na kształt widma IR, powodując odpowiednie przesunięcia izotopowe pasm pochodzących od wiązania wodorowego na symulowanym widmie oscylacyjnym. Po szczegóły związane z przeprowadzoną analizą spektralną widm pochodzących z symulacji wykonanych na poziomie CPMD odsyłam bezpośrednio do publikacji <sup>[H8]</sup>. Wnioskiem końcowym jest bezsporne przyporządkowanie analizowanych wiązań wodorowych do grupy wiązań spełniających kryteria RAHB, gdzie ponownie obliczony został indeks delokalizacji protonu według Gilli, a dodatkowo zostały pokazane zmiany wartości tegoż indeksu podczas wykonanych symulacji CP i PI. <sup>[H8]</sup>

W pracy <sup>[H9]</sup> została przeprowadzona charakterystyka wiązania wodorowego typu, N-H...O, ale w odróżnieniu od wcześniej omawianych prac, tym razem do analizy wybrano silne wiązanie wodorowe heterojądrowe, występujące w dwóch hydrazonach w fazie krystalicznej: 1-(fenylazo)-2-naftolu oraz 1-(4-F-fenylazo)-2-naftolu, (patrz Rys. 21). Dla porównania wykonano również symulacje dla tychże związków w fazie gazowej. Są to związki z grupy barwników azowych podejrzewanych o właściwości karcynogenne i zakazane w produkcji żywności, natomiast w handlu nazywane Sudan I. Wiązanie wodorowe w badanych związkach jest molekularnie umiejscowione w pierścieniu RAHB oraz pozwala wnioskować, że fragment molekularny ( $\cdots\text{O}=\text{C}-\text{C}=\text{N}-\text{NH}\cdots \leftrightarrow \cdots\text{HO}-\text{C}=\text{C}-\text{N}=\text{N}\cdots$ ) cząsteczki będzie sprzyjał występowaniu tautomerii ketohydrazono-azo-enolowej z

występowaniem przeniesienia protonu w silnym wiązaniu wodorowym w następującym schemacie działania:  $N-H\cdots O/N\cdots H-O$ , (patrz Rys. 21).

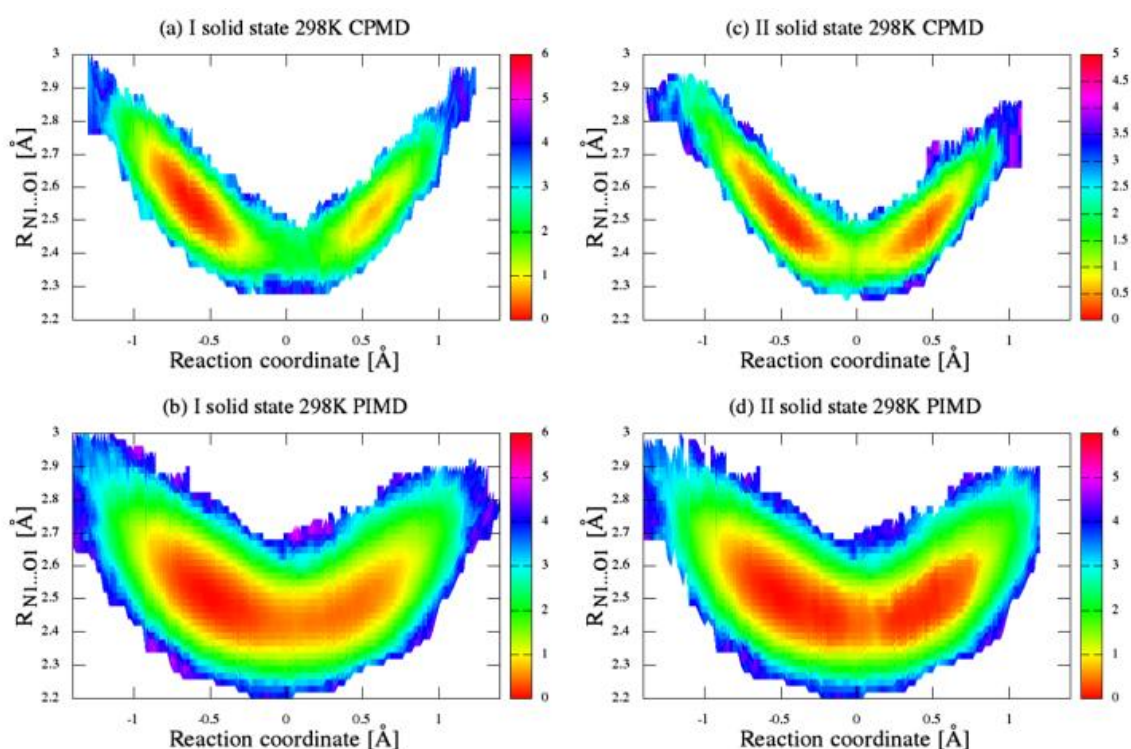


**Rysunek 21.** Struktura molekularna kryształów: 1-(fenylazo)-2-naftolu oraz 1-(4-F-fenylazo)-2-naftolu. <sup>[H9]</sup>

Przeprowadzone i opisane przez mnie symulacje na poziomie dynamiki molekularnej wskazują, że w badanych związkach mamy do czynienia z występowaniem silnego wiązania wodorowego, dla którego krzywa energii swobodnej dla ruchu i przeniesienia protonu przyjmuje postać niesymetrycznej studni potencjalnej z podwójnym minimum. Wartość szacowana bariery dla przeniesienia protonu w omawianych układach wynosi odpowiednio 0,58 kcal/mol oraz 0,51 kcal/mol. <sup>[H9]</sup> Dane te pozwalają zaklasyfikować badane wiązanie do grupy wiązań silnych z niską barierą energetyczną dla przeniesienia protonu (LBHB). Wyznaczony parametr indeksu delokalizacji, odpowiednio zmodyfikowany dla wiązań wodorowych heterojądrowych, <sup>[H9]</sup> pozwala twierdzić, że wiązanie to jest również wiązaniem wodorowym wspomaganym rezonansem. Trzeba również zauważyć, że zachowanie i ruch protonu w mostku wodorowym w badanych hydrazonach jest jednoznacznie inny niż w wiązaniach wodorowych homojądrowych. Mianowicie proton przyjmuje częściej, nieznaczne niesymetryczne położenie i chętniej przebywa po stronie donorowej wiązania, (patrz Rys. 22). Dlatego też tautomer (NH...) jest bardziej predysponowany energetycznie. <sup>[H9]</sup> Brak pełnej symetrii wiązania wodorowego nie przeszkadza w płynnej reorganizacji wiązań w pierścieniu RAHB i pracuje on równie „wydajnie” jak w przypadku wiązań homojądrowych.



Występująca dzięki temu prototropia sprawia, że mamy do czynienia z brakiem pełnej równowagi tautomerycznej typu ketohydrazono-azoenolowej, lecz obserwujemy korzyść energetyczną dla układu KA-ketohydrazon-ezoenol, a nie AK-azoenol-ketohydrazon. Zjawisko tautomerii doskonale potwierdza również symulowane na poziomie metody CPMD widmo podczerwone, gdzie wprost widoczne są poszczególne wkłady od tautomerów w pasmach odpowiadających poszczególnym drganiom grup molekularnych. <sup>[H9]</sup> Ostatnim głównym wnioskiem z omawianej pracy jest fakt, że podstawienie do struktury molekularnej związku atomu fluorowca, w tym przypadku fluoru, nie zmienia znacznie wartości bariery dla mechanizmu przeniesienia protonu, choć delikatnie ją obniża.

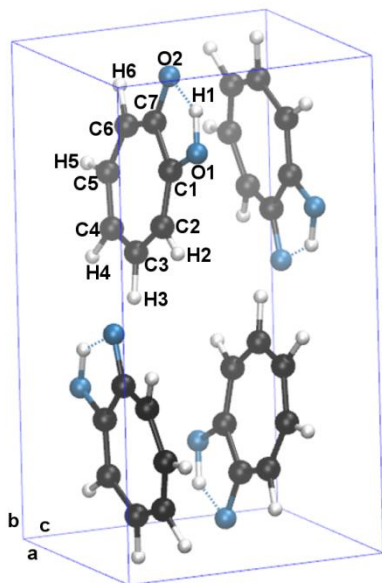


**Rysunek 22.** Dwu-wymiarowy widok energii swobodnej  $\Delta F$  (kcal mol<sup>-1</sup>) w zależności do parametru delta reakcji oraz długości pomiędzy atomami ciężkimi w mostku wodorowym (N1...O1) dla kryształu 1-(fenylazo)-2-naftolu (I) z symulacji (a) CPMD w 298 K, (b) PIMD w 298 K oraz 1-(4-F-fenylazo)-2-naftolu (II) z symulacji (c) CPMD w 298 K, (d) PIMD w 298 K. <sup>[H9]</sup>

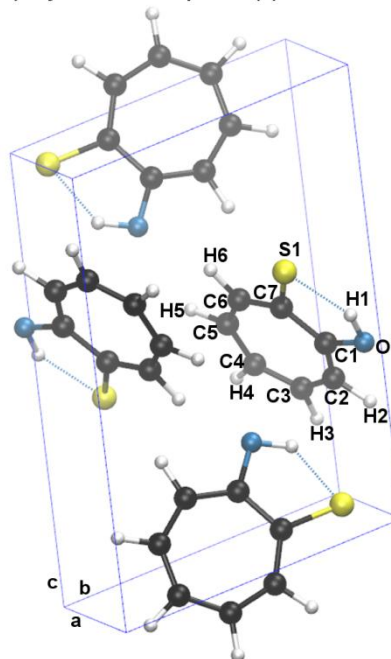
W ostatniej pracy <sup>[H10]</sup> włączonej w cykl habilitacyjny poruszono temat charakterystyki wiązania wodorowego typu O-H...S w kontrze do wiązania O-H...O w układzie z nietypowym pierścieniem aromatycznym, siedmioczłonowym, czyli w kryształach tropolonu i tiotropolonu, (patrz Rys. 23). Główne wnioski pochodzące z omawianej pracy to



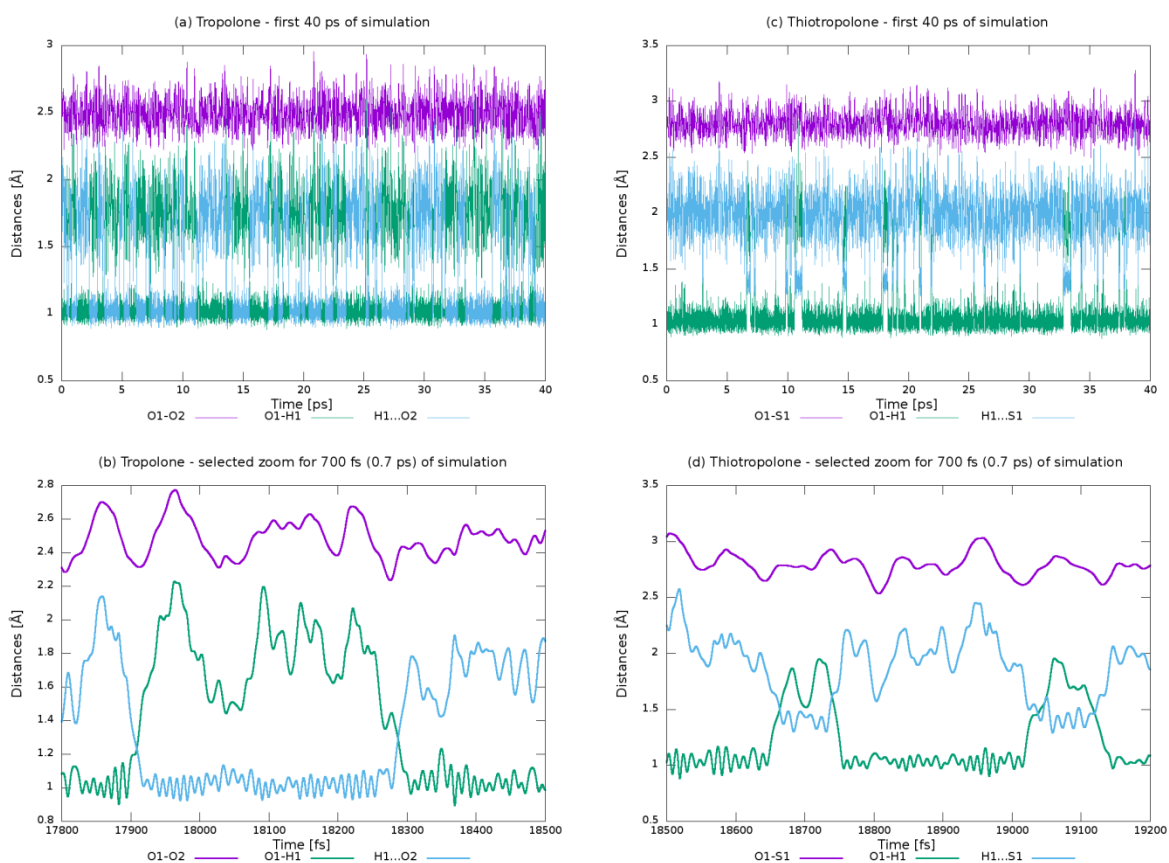
a) Crystal of Tropolone (I)



b) Crystal of Thiotropolone (II)

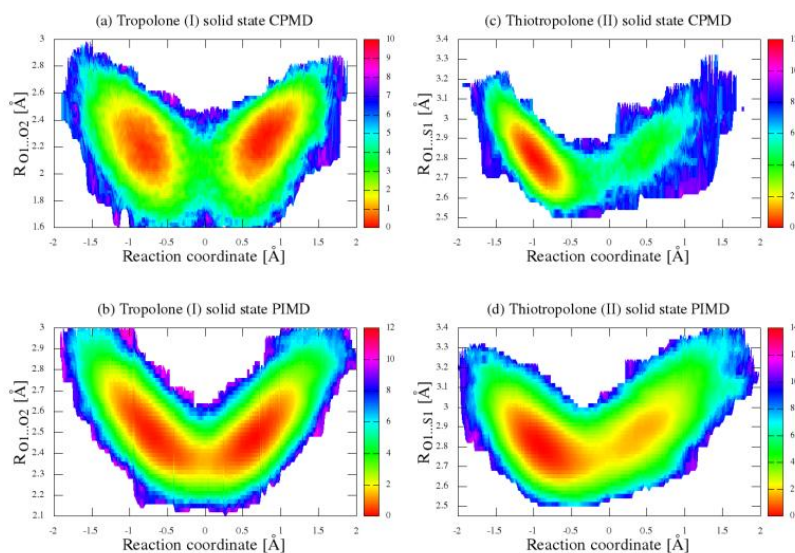


Rysunek 23. Struktura molekularna kryształów: tropolonu oraz tiotropolonu. <sup>[H10]</sup>



Rysunek 24. Ewolucja długości wiązań w mostkach wodorowych O1-H1...O2 (S1) w czasie dla pierwszych 40 ps symulacji oraz przybliżenie charakterystyki ruchu w wybranych 700 fs dla kryształu tropolonu (a i b) oraz kryształu tiotropolonu (c i d), pochodzących z symulacji CPMD. <sup>[H10]</sup>

różnice płynące z obrazu ruchu protonu. Jak zostało pokazane na Rysunku 24 sam obraz ruchu protonu jest drastycznie różny dla tropolonu, w porównaniu z tiotropolonem. W przypadku tego pierwszego przeniesienie protonu w mostku występuje regularnie w podobnych odcinkach czasowych, natomiast w tiotropolonie przeskoki są znacznie rzadsze i jeśli już następują to trwają stosunkowo krótko i zachodzą bardzo szybko. Szczegółowa analiza mechanizmu przenoszenia protonów wskazuje, że średnia wartość czasu transferu protonu dla kryształu tropolonu jest równa 73 fs, a średni czas przebywania protonu po stronie akceptora wynosi 220 fs. <sup>[H10]</sup> Jednak średnie dane dla kryształu tiotropolonu są wyraźnie różne i wynoszą odpowiednio 37 fs i 79 fs. <sup>[H10]</sup> Powyższe dane wskazują na inny charakter transferu protonu w kryształach tiotropolonu, gdzie proton porusza się rzadziej, ale jest znacznie szybszy i bardzo krótko przebywa po stronie akceptora niż w przypadku kryształu tropolonu. Moje obserwacje oparte na symulacjach dynamiki molekularnej są również zgodne z badaniami doświadczalnymi. Dla tropolonu, z racji homojądrowego wiązania i układu wiązań towarzyszących, ruch protonu w mostku O-H...O sprawia, że obserwujemy idealną równowagę pomiędzy dwoma współistniejącymi tautomerami, natomiast dla tiotropolonu w mostku O-H...S proton przebywa jednak częściej po stronie donora, czyli tlenu, (patrz Rys. 25).



**Rysunek 25.** Dwu-wymiarowy widok energii swobodnej  $\Delta F$  (kcal mol<sup>-1</sup>) w zależności do parametru delta reakcji oraz długości pomiędzy atomami ciężkimi w mostku wodorowym (O1...O2(S1)) dla kryształu Tropolonu (I) z symulacji (a) CPMD, (b) PIMD oraz Tiotropolonu (II) z symulacji (c) CPMD, (d) PIMD. <sup>[H10]</sup>

Z przeprowadzonych w pracy symulacji wynika również, że kształt krzywych energii potencjalnej dla ruchu protonu jest również inny dla tych dwóch badanych kryształów. Dla tropolonu jest to krzywa idealnie symetryczna z podwójnym minimum i wartością bariery

około 1,50 kcal/mol, natomiast dla tiotropolonu jest to niesymetryczna studnia z podwójnym minimum gdzie szacowana efektywna bariera dla przeniesienia protonu wynosi około 2,44 kcal/mol. <sup>[H10]</sup> Dane, które uzyskałem doskonale wpisują się w wartości szacowanych barier dla tych układów uzyskanych innymi metodami, w tym doświadczalnymi. Po kolejne szczegóły odsyłam do omawianej publikacji. <sup>[H10]</sup> Należy dodać, że jeśli w moich obliczeniach uwzględniono efekty kwantowe, tj. biorąc pod uwagę tunelowanie protonów przez barierę energetyczną, to obserwujemy obniżenie wartości bariery dla obu badanych kryształów o 47,29% i 50,72% tej wartości. <sup>[H10]</sup> Zgodnie z naszą opinią można, zatem założyć, że efekt tunelowania ma minimalnie większy zasięg i wpływ na szybki mechanizm przenoszenia protonów w przypadku drugiego związku (tiotropolonu) w stanie stałym z mostkiem wodorowym O-H...S. Zdaję sobie sprawę, że ta różnica jest stosunkowo niewielka. Można też wyciągnąć wniosek, choć może okazać się, że jest on nadinterpretacją, że efekt tunelowania protonowego jest mniejszy w silniejszych wiązaniach, w tym przypadku typu O-H...O. Pomimo pewnych obaw merytorycznych, co do stosowalności indeksu delokalizacji zaproponowanego przez Gilli w przypadku układów badanych w omawianej pracy, postanowiliśmy wykorzystać ten model również i tutaj. Kryształy tropolonu i tiotropolonu na pozór nie posiadają szkieletu RAHB, czyli układu sprzężonych wiązań naprzemiennie pojedynczych i podwójnych, ponieważ wiązania uczestniczące w szkielecie (pierścieniu) są przedzielone jednym z wiązań. Jednak to wiązanie nie zmienia swojego charakteru (jest labilne) i dlatego postanowiliśmy do obliczeń zastosować model Gilli. Dane z symulacji wskazują, że również w tym przypadku badane wiązania wodorowe możemy zaklasyfikować do grupy wiązań RAHB oraz wiązań LBHB. Reasumując, należy dodać, iż tautomeria (prototropia) w badanych układach keto-enolowych (tion-enetiolowych) w połączeniu z szybkim ruchem protonu została przeanalizowana przez mnie na podstawie obliczeń na poziomie metod CPMD i PIMD. To pozwala stwierdzić, że tautomer (OH...) jest bardziej korzystny energetycznie w tiotropolonie, <sup>[H10]</sup> (patrz Rys. 25).

### 11.5 Najważniejsze osiągnięcia

- ✓ Zaproponowano opis mechanizmu szybkiego przeniesienia protonu (z ang. Fast Proton Transfer – FPT) w badanych układach zarówno w fazie gazowej jak i w fazie krystalicznej.
- ✓ Zaproponowano opis mechanizmu podwójnego przeniesienia protonów (z ang. Double Proton Transfer - DPT) w układach dimerycznych.

- ✓ Oszacowano granice czasowe oraz częstości przeniesienia protonu oraz wartości efektywnych barier energetycznych dla występującego zjawiska.
- ✓ Duża ruchliwość protonu w silnych lub średnio silnych wiązaniach wodorowych jest głównie odpowiedzialna za bardzo szerokie pasmo (nawet rzędu  $1000\text{ cm}^{-1}$ ) drgania rozciągającego X-H w widmie oscylacyjnym.
- ✓ Układy z silnym wiązaniem wodorowym nie są układami statycznymi. Wykazano bardzo istotną rolę sprzężeń ruchu szybkiego X-H z ruchem wolnym mostka X...Y, a także z ruchem zginającym mostka X-H...Y.
- ✓ Wykazano, że w przypadku układów molekularnych zawierających sąsiadujące ze sobą wewnątrzcząsteczkowe wiązanie wodorowe, wpływ ruchu protonu w silnym wiązaniu wodorowym jest znikomy na położenie protonu w słabym wiązaniu wodorowym.
- ✓ Efektywne bariery dla ruchu protonu uzyskane w wyniku symulacji metodami dynamiki molekularnej, będące przede wszystkim efektem sprzężenia ruchu szybkiego X-H z ruchem wolnym X...Y mostka, są o wiele niższe niż bariery uzyskane w obliczeniach statycznych nieempirycznymi metodami chemii kwantowej. Wykazano, iż włączanie efektów kwantowych do symulacji dynamicznych jest absolutną koniecznością, aby przedstawiać wiarygodne wyniki dla silnych i średnio silnych wiązań wodorowych.
- ✓ Analiza topologiczna funkcji lokalizacji elektronu wykazała, że z protonem w mostku wodorowym jest związana pewna gęstość elektronowa, której wielkość zależy od położenia protonu w mostku.
- ✓ Stwierdzono bardzo dużą amplitudę drgań mostkowego protonu. Np. dla nitromalonamidu (NMA) funkcja dystrybucji protonu w mostku zmienia się w granicach  $-0,7$  do  $0,7\text{ \AA}$  (gdzie wartość zero odpowiada środkowi geometrycznemu mostka).
- ✓ W układach z wiązaniem wodorowym bardzo ważną rolę odgrywają efekty kwantowe, przy czym uwzględnienie efektów kwantowych w szczególności jest istotne w niskich temperaturach niż w temperaturach wyższych, np.  $298\text{ K}$ .
- ✓ Dla kryształu nitromalonamidu (NMA) wykazano ważną rolę oddziaływań dyspersyjnych dla poprawienia reprodukcji parametrów sieci krystalicznej.
- ✓ Dla układu z wewnątrzcząsteczkowym wiązaniem litowym wprawdzie nie zaobserwowano procesu przeniesienia atomu (jonu) litu w mostku litowym, jednak stwierdzono dużą fluktuację litu (ok.  $\pm 0,2\text{ \AA}$ ) wokół punktu środka wiązania. Ten ruch jest odpowiedzialny za stosunkowo szerokie pasmo drgania rozciągającego O-Li w widmie oscylacyjnym (ok.  $360\text{ cm}^{-1}$ ). Efekty kwantowe dla wiązania litowego nie są tak istotne jak dla wiązań wodorowych.

- ✓ Dla układów typu RAHB stwierdzono zależność między parametrem delokalizacji (Q), indeksem delokalizacji  $\pi$  ( $\Lambda$ ), a długością mostka wodorowego, co dodatkowo potwierdza sprzężenie ruchu protonu w mostku z innymi parametrami geometrycznymi układu molekularnego.
- ✓ Wykazano w szeregu prac, że na charakter wiązania wodorowego (zwykle zwiększenie jego siły i stabilności) bezpośredni wpływ mają: otoczenie molekularne, efekty indukcyjne, efekty steryczne, mezomeria wiązań, kooperatywność i dimeryzacja.
- ✓ Wykazano w szeregu prac, że szybkość i charakter mechanizmu przeniesienia (ruchu) protonu jest różny w różnych ośrodkach molekularnych, gdzie podstawową rolę przy jego ruchach odgrywa otoczenie molekularne i sam charakter mostka wodorowego. Proton zmienia swoją pozycję szybciej i przebywa po stronie akceptora krócej w mostku wodorowym O-H...S niż w mostku O-H...O w badanych kryształach tropolonu.

## 11.6 Bibliografia

- [1] de Grotthuss, C. J. T. *Ann. Chim. (Paris)* **1806**, 58, 54–74.
- [2] de Grotthuss, C. J. T. *Biochim. Biophys. Acta Bioenerg.* **2006**, 1757, 871–875.
- [3] Kawai, S.; Nishiuchi, T.; Kodama, T.; Spijker, P.; Pawlak, R.; Meier, T.; Tracey, J.; Kubo, T.; Meyer, E.; Foster, A. S. *Sci. Adv.* **2017**, 3, 1603258–1603263.
- [4] Kreuer, K.-D. *Chem. Mater.* **1996**, 8, 610–641.
- [5] Williams, R. J. P. *Annu. Rev. Biophys. Biophys. Chem.* **1988**, 17, 71–97.
- [6] Zawodzinski, T. A.; Springer, T. E.; Davey, J.; Jestel, R.; Lopez, C.; Valerio, J.; Gottesfeld, S. A. *J. Electrochem. Soc.* **1993**, 140, 1981–1985.
- [7] Lundsgaard, J. S.; Yde-Adersen, S.; Kjaer, J.; Knudsen, N. A.; Skou, E. *Proc. Electrochem. Soc.* **1992**, 92–14.
- [8] Colomban, Ph., Ed.; Proton Conductors: Solids, membranes and gelsmaterials and devices; Cambridge University Press: Cambridge, **1992**.
- [9] Iwahara, H. *Solid State Ionics* **1995**, 77, 289–298.
- [10] Moussy, F.; Jakeway, S.; Harrison, D.; Rajotte, R. V. *Anal. Chem.* **1994**, 66, 3882–3888.
- [11] Chowdari, B. V. R., Ed.; Solid State Ionics: Materials and Applications; World Science: Singapore, **1992**.
- [12] Nagarkar, S. S.; Horike, S.; Itakura, T.; Le Ouay, B.; Demessence, A.; Tsujimoto, M.; Kitagawa, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56, 4976–4981.
- [13] Gilli, G.; Gilli, P. The Nature of the Hydrogen Bond. Outline of a Comprehensive Hydrogen Bond Theory; Oxford University Press: Oxford, **2009**.
- [14] Car, R.; Parrinello, M. *Phys. Rev. Lett.* **1985**, 55, 2471–2474.
- [15] Marx, D.; Hütter, J. Ab Initio Molecular Dynamics. Basic Theory and Advanced Methods; Cambridge University Press: Cambridge, **2009**.
- [16] Marx, D.; Hütter, J. Ab initio molecular dynamics: Theory and Implementation w Modern Methods and Algorithms of Quantum Chemistry, Grotendorst, J. (Ed.), John von Neumann Institute for Computing, Jülich, NIC Series, Vol.1, pp. 301-449, **2000**.



- [17] Feynman, R. P.; Hibbs, A. R. *Quantum Mechanics and Path Integrals*, McGraw-Hill: New York, **1965**.
- [H1] Durlak, P.; Latajka, Z.; Berski, S. *J. Chem. Phys.* **2009**, *131*, 024308-1–024308-8
- [H2] Durlak, P.; Latajka, Z. *Chem. Phys. Lett.* **2009**, *480*, 173–177.
- [H3] Durlak, P.; Latajka, Z. *Chem. Phys. Lett.* **2010**, *499*, 56–61.
- [H4] Durlak, P.; Latajka, Z. *J. Mol. Model.* **2011**, *17*, 2159–2168.
- [H5] Durlak, P.; Latajka, Z. *J. Mol. Model.* **2011**, *17*, 2995–3004.
- [H6] Durlak, P.; Mierzwicki, K.; Latajka, Z. *J. Phys. Chem. B* **2013**, *117*, 5430–5440.
- [H7] Durlak, P.; Latajka, Z. *J. Chem. Theory Comput.* **2013**, *9*, 65–72.
- [H8] Durlak, P.; Latajka, Z. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 23026–23037.
- [H9] Durlak, P.; Latajka, Z. *J. Phys. Chem. B* **2018**, *122*, 7862–7873.
- [H10] Durlak, P.; Latajka, Z. *J. Comput. Chem.* **2019**, *40*, 671–687.



- **Lista pozostałych prac, które nie wchodzą w skład osiągnięcia naukowego:**

LC – liczba cytowań wg Web of Science z dnia 20/12/2018.

IF – podano wg JCR zgodnie z rokiem opublikowania.

**1. "Widely used hardly known. An insight into electric and dynamic properties of Formamidinium iodide"**

Klaudia Mencil, Piotr Durlak, Magdalena Rok, Ryszard Jakubas, Jan Baran, Wojciech Medycki, Agnieszka Ciżman, Anna Piecha-Bisiorek,

**RSC Adv. 8, (2018), 26506-26516.** IF: 2.936, LC: 0

Wkład osobisty **15%** (w tym wykonanie obliczeń kwantowo-mechanicznych w kryształach, wykonanie rysunków i tabel ilustrujących obliczenia, analiza obliczeń).

**2. "The crystal structures analysis of the methyl-substituted pyrazines with anilic acids: a combined diffraction, inelastic neutron scattering, 1H NMR studies and theoretical approach"**

Magdalena Rok, Grazyna Bator, Wanda Sawka-Dobrowolska, Piotr Durlak, Marcin Moskwa, Wojciech Medycki, Lucjan Sobczyk, Michaela Zamponi,

**CrystEngComm 20, (2018), 2016-2028.** IF: 3.304, LC: 1

Wkład osobisty **15%** (w tym wykonanie obliczeń kwantowo-mechanicznych, wykonanie rysunków i tabel ilustrujących obliczenia, analiza obliczeń).

**3. "Dimeric nature of N-coordinated Mg and Ca ions in metalloorganic compounds. The topological analysis of ELF functions for Mg–Mg and Ca–Ca bonds"**

Sławomir Berski, Piotr Durlak,

**Polyhedron 129, (2017), 22-29.** IF: 2.067, LC: 1

Wkład osobisty **50%** (w tym wykonanie obliczeń kwantowo-mechanicznych oraz na poziomie dynamiki molekularnej w ujęciu Cara-Parrinello, wykonanie rysunków i tabel ilustrujących obliczenia, analiza obliczeń).

**4. "Fourier transform infrared and Raman spectroscopy in the study of phase transitions in dipyrazolium iodide triiodide: Experimental and theoretical analysis"**



Magdalena Węclawik, Jan Baran, Piotr Durlak, Łukasz Marciniak, Anna Piecha-Bisiorek, Ryszard Jakubas,

**Spectrochim. Acta Part A** **179**, (2017), **83-94**. IF: 2.88, LC: 0

Wkład osobisty **15%** (w tym wykonanie obliczeń kwantowo-mechanicznych w kryształach, wykonanie rysunków i tabel ilustrujących obliczenia, analiza obliczeń).

**5.** "The mechanism of Claisen rearrangement of allyl phenyl ether from perspective of topological analysis of ELF function"

Sławomir Berski, Piotr Durlak,

**New J. Chem.** **40**, (2016), **8717-8726**. IF: 3.269, LC: 7

Wkład osobisty **50%** (w tym wykonanie obliczeń kwantowo-mechanicznych oraz na poziomie dynamiki molekularnej w ujęciu Cara-Parrinello, wykonanie rysunków i tabel ilustrujących obliczenia, analiza obliczeń).

**6.** "Enormous Lattice Distortion Through Isomorphous Phase Transition in Organic-Inorganic Hybrid Based on Haloantimonate(III)"

Martyna Wojciechowska, Przemysław Szklarz, Agata Białońska, Jan Baran, Rafał Janicki, Wojciech Medycki, Piotr Durlak, Anna Piecha-Bisiorek, Ryszard Jakubas,

**CrystEngComm** **18**, (2016), **6184-6194**. IF: 3.474, LC: 6

Wkład osobisty **15%** (w tym wykonanie obliczeń kwantowo-mechanicznych w kryształach, wykonanie rysunków i tabel ilustrujących obliczenia, analiza obliczeń).

**7.** "Theoretical studies on the molecular structure, conformational preferences, topological and vibrational analysis of allicin"

Piotr Durlak, Sławomir Berski, Zdzisław Latajka,

**Chem. Phys. Lett.** **644**, (2016), **5-13**. IF: 1.815, LC: 2

Wkład osobisty **50%** (w tym wykonanie obliczeń kwantowo-mechanicznych oraz na poziomie dynamiki molekularnej w ujęciu Cara-Parrinello, wykonanie rysunków i tabel ilustrujących obliczenia, analiza obliczeń).

**8.** "Nature of bonding in substituted polyacetylene: A combined AIM-ELF analysis"

Piotr Durlak, Krzysztof Mierzwicki, Zdzisław Latajka, Henryk Ratajczak,

**J. Mol. Struct.** **976**, (2010), **392-396**. IF: 1.599, LC: 2

Wkład osobisty **30%** (w tym wykonanie obliczeń kwantowo-mechanicznych wykonanie rysunków i tabel ilustrujących obliczenia, analiza obliczeń).

**9.** "Fermi resonance and strong anharmonic effects in the absorption spectra of the  $\nu$ -OH ( $\nu$ -OD) vibration of solid H- and D-benzoic acid"

Anatolij M. Yaremko, Henryk Ratajczak, Austin J. Barnes, Jan Baran, Piotr Durlak, Zdzisław Latajka,

**Chem. Phys.** **364**, (2009), **51-63**. IF: 2.277, LC: 11

Wkład osobisty **15%** (w tym wykonanie obliczeń kwantowo-mechanicznych wykonanie rysunków i tabel ilustrujących obliczenia, analiza obliczeń).

**10.** "Car-Parrinello molecular dynamics and density functional theory simulations of infrared spectra for acetic acid monomers and cyclic dimers"

Piotr Durlak, Zdzisław Latajka,

**Chem. Phys. Lett.** **477**, (2009), **249-254**. IF: 2.291, LC: 23

Wkład osobisty **85%** (w tym wykonanie obliczeń kwantowo-mechanicznych wykonanie rysunków i tabel ilustrujących obliczenia, analiza obliczeń).

**11. "DFT studies of H<sub>3</sub>N-X (X = Li, Na, K, Rb, Cs, and Fr) systems"**

Robert Wieczorek, Piotr Durlak, Zdzisław Latajka,

**Pol. J. Chem. 83, (2009), 761-769.** IF: 0.523, LC: 1

Wkład osobisty **40%** (w tym wykonanie obliczeń kwantowo-mechanicznych wykonanie rysunków i tabel ilustrujących obliczenia, analiza obliczeń).

**12. "Car-Parrinello and path integral molecular dynamics study of the hydrogen bond in the chloroacetic acid dimer system"**

Piotr Durlak, Carole A. Morrison, Derek S. Middlemiss, Zdzisław Latajka,

**J. Chem. Phys. 127, (2007), 064304-064312.** IF: 3.044, LC: 15

Wkład osobisty **40%** (w tym wykonanie obliczeń kwantowo-mechanicznych wykonanie rysunków i tabel ilustrujących obliczenia, analiza obliczeń).

**Obliczenia we wszystkich pracach cyklu habilitacyjnego [H1-H10] zostały wykonane w poniższych centrach obliczeniowych:**

- **CI TASK** – Centrum Informatyczne Trójmiejskiej Akademickiej Sieci Komputerowej
- **ICM** – Interdyscyplinarne Centrum Modelowania Matematycznego i Komputerowego Uniwersytetu Warszawskiego
- **WCSS** – Wrocławskie Centrum Sieciowo-Superkomputerowe

**Użyte oprogramowanie naukowe:**

- CPMD, CRYSTAL, Gaussian, Orca, AWK (skrypty własne), Molden, VMD, ChemCraft, Gimp.

