



AUTOREFERAT

**Reaktywność, dynamika i struktura cząsteczek z wiązaniem
spolaryzowanym – opis teoretyczny**

dr Andrzej Bil

Wydział Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego

Wrocław 2019

Spis treści

1. Dane osobowe	3
2. Informacje o posiadanych dyplomach i wykształceniu	3
3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu	3
4. 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. 2016 r. poz. 882 ze zm. w Dz. U. z 2016 r. poz. 1311.)	4
4.1 Tytuł osiągnięcia naukowego	4
4.2 Prace wchodzące w skład osiągnięcia naukowego.....	4
4.3 Granty badawcze związane z osiągnięciem naukowym.....	6
4.4 Omówienie celu naukowego i uzyskanych wyników w cyklu prac stanowiących osiągnięcie naukowe	7
4.5 Najważniejsze osiągnięcia	25
5. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo – badawczych, dydaktyczno-organizacyjnych, nawiązanej współpracy naukowej oraz działań w zakresie popularyzacji nauki	28
5.1 Dorobek naukowo-badawczy i współpraca naukowa.	28
5.2 Dorobek dydaktyczno-organizacyjny i popularyzatorski.....	33

1. Dane osobowe

dr Andrzej Bil

Uniwersytet Wrocławski, Wydział Chemii

ul. F. Joliot-Curie 14 50-383 Wrocław

tel.: (+48) 71 3757328

e-mail: abil@elrond.chem.uni.wroc.pl, andrzej.bil@chem.uni.wroc.pl

afiliacja naukowa: Zespół Teoretycznego Modelowania Procesów Chemicznych

afiliacja dydaktyczna: Zakład Chemii Teoretycznej

ORCID: 0000-0003-0702-6409

2. Informacje o posiadanych dyplomach i wykształceniu

1999-2004

Uniwersytet Wrocławski, Wydział Chemii,

studia doktoranckie pod kierunkiem prof.dr hab. Zdzisława Latajki

- **doktor nauk chemicznych
w zakresie chemii fizycznej i teoretycznej (23 IX 2004)**

Praca doktorska zatytułowana:

„Badania wiązania wodorowego w układach
otwartopowłokowych metodami chemii kwantowej”.

1999-2003

Uniwersytet Wrocławski, Wydział Fizyki i Astronomii,

- **magister fizyki teoretycznej (3 XII 2003)**

1994-1999

Uniwersytet Wrocławski, Wydział Chemii,

- **magister chemii (21 VI 1999)**

3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu

1 X 2004 – 30 IX 2005

asystent na **Wydziale Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego**

od 1 X 2005

adiunkt na **Wydziale Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego**
(mianowanie na czas nieokreślony).

1 II – 30 VII 2009

University of Oxford (Oksford, Wielka Brytania)

Materials Science, staż podoktorski w grupie prof. Davida.G. Pettifora

1 X 2012 – 30 IX 2013

University of Zurich (Zurych, Szwajcaria)

Institute of Physical Chemistry,

staż podoktorski w grupie prof. Jürga Huttera

4. 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. 2016 r. poz. 882 ze zm. w Dz. U. z 2016 r. poz. 1311.)

Podstawą postępowania habilitacyjnego jest jednotematyczny cykl prac, składający się z **12** publikacji indeksowanych w bazie Journal Citation Reports (JCR).

4.1 Tytuł osiągnięcia naukowego

Reaktywność, dynamika i struktura cząsteczek z wiązaniem spolaryzowanym – opis teoretyczny.

4.2 Prace wchodzące w skład osiągnięcia naukowego

Przedstawiona rozprawa habilitacyjna oparta jest o cykl powiązanych tematycznie dwunastu publikacji naukowych (Tabela 1) pod wspólnym tytułem „Reaktywność, dynamika i struktura cząsteczek z wiązaniem spolaryzowanym – opis teoretyczny.” We wszystkich poniższych pracach mój wkład naukowy jest dominujący. Jedna praca jest monoautorska [H2] i obejmuje badania o charakterze teoretyczno-obliczeniowym. Osiem kolejnych publikacji naukowych [H1, H3-H7, H10, H12] wskazanych w poniższej tabeli obejmuje własne badania o charakterze teoretyczno-obliczeniowym. Mój wkład do nich szacuję na co najmniej **70%**. Trzy prace [H8, H9, H11] powstały we współpracy z grupami doświadczalnymi kierowanymi przez prof. Zofię Mielke i dra Dereka Wana. Mój wkład do tych prac, który ma charakter teoretyczno-obliczeniowy i odrębny od wkładu współpracowników z grup eksperymentalnych, szacuję na 55% ([H8]), 60% ([H9]) i 65% ([H11]). W jedenastu pracach byłem pierwszym autorem, w dziesięciu autorem korespondencyjnym. Wkład do opublikowanych badań obejmował opracowanie koncepcji wykonania badań teoretyczno-obliczeniowych, wykonanie symulacji komputerowych z wykorzystaniem metod kwantowo chemicznych i metod chemicznej topologii kwantowej, napisanie oprogramowania w języku C++ do analizy i przetwarzania danych z symulacji komputerowych, opracowanie i analizę wyników, przygotowanie rysunków i tabel ilustrujących obliczenia, przygotowanie manuskryptu oraz opracowanie odpowiedzi dla recenzentów.

Oświadczenia współautorów prac zebrano w odrębnych załącznikach.

	Publikacja	IF	LC	%U
H1	Bil Andrzej, Latajka Zdzisław, Morrison Carole A.* C ₇₀ oxides and ozonides and the mechanism of ozonolysis on the fullerene surface. A theoretical study. Journal of Physical Chemistry A, 2009 , 113, 9891-9898	2.899	12	70
H2	Bil Andrzej* The mechanism of ozonolysis on the surface of C ₇₀ fullerene. The free energy surface theoretical study. Journal of Molecular Structure, 2019 , 1185, 361-368	2.011	0	100
H3	Bil Andrzej*, Latajka Zdzisław, Hutter Jürg, Morrison Carole A. Describing the chemical bonding in C ₇₀ and C ₇₀ O ₃ - a quantum chemical topology study. Chemical Physics, 2014 , 433, 22-30	1.652	2	70
H4	Bil Andrzej*, Morrison Carole A. Modifying the fullerene surface using endohedral noble gas atoms: density functional theory based molecular dynamics study of C ₇₀ O ₃ . Journal of Physical Chemistry A, 2012 , 116, 3413-3419	2.771	5	80
H5	Bil Andrzej*, Latajka Zdzisław, Morrison Carole A.* Density functional theory based molecular dynamics simulations of C ₇₀ O ₃ doped with light molecules. Chemical Physics, 2014 , 428, 121-126	1.652	1	70
H6	Bil Andrzej*, Hutter Jürg, Morrison Carole A. Electron transfer modifies chemical properties of C ₇₀ fullerene surface: an <i>ab initio</i> molecular dynamics study of C ₇₀ O ₃ molozonides doped with light atoms. Chemical Physics Letters, 2014 , 605-606, 93-97	1.897	0	70
H7	Bil Andrzej*, Gregoliński Janusz, Biczysko Małgorzata Internal hydrogen bond influences the formation of 2+2 Schiff base macrocycle: open-chain versus hemiaminal and macrocycle forms. European Journal of Organic Chemistry, 2019 , 2243-2252	2.882	0	70
H8	Bil Andrzej*, Grzechnik Katarzyna, Sądyka Magdalena, Mielke Zofia* The OH-initiated oxidation of CS ₂ in the presence of NO : FTIR matrix-isolation and theoretical studies. Journal of Physical Chemistry A, 2016 , 120, 6753-6760	2.847	1	55
H9	Bil Andrzej*, Grzechnik Katarzyna, Mierzwicki Krzysztof, Mielke Zofia* OH-induced oxidative cleavage of dimethyl disulfide in the presence of NO. Journal of Physical Chemistry A, 2013 , 117, 8263-8273	2.775	2	60
H10	Bil Andrzej*, Latajka Zdzisław, Biczysko Małgorzata* Hydrogen detachment driven by a repulsive 1πσ* state - an electron localization function study of 3-amino-1,2,4-triazole. Physical Chemistry Chemical Physics, 2018 , 20, 5210-5216	3.906	0	70
H11	Wann Derek A.*, Bil Andrzej, Lane Paul D., Robertson Heather E., Rankin David W. H., Block Eric Gas-phase structures of dithietane derivatives, including an electron diffraction study of 1,3-dithietane 1,1,3,3-tetraoxide. Structural Chemistry, 2013 , 24, 827-835	1.9	1	65
H12	Bil Andrzej*, Berski Sławomir, Latajka Zdzisław On three-electron bonds and hydrogen bonds in the open-shell complexes. [H ₂ X ₂] ⁺ for X= F, Cl and Br. Journal of Chemical Information and Modeling, 2007 , 47, 1021-1030	2.986	4	70

*- oznaczenie autora korespondencyjnego. LC - liczba cytowań niezależnych wg Web of Science (8 IV 2019).

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

Tabela 1. Cykl publikacji wchodzących w skład osiągnięcia naukowego.

Wyniki składające się na osiągnięcie naukowe były prezentowane na konferencjach naukowych jako wykłady i postery konferencyjne:

Wygłoszone wykłady konferencyjne:

- Andrzej Bil, *Mechanizm fotoindukowanego przeniesienia protonu w 3-amino-1,2,4-triazolu. Badania teoretyczne*. 60. Zjazd Polskiego Towarzystwa Chemicznego – sekcja chemii teoretycznej i obliczeniowej 17-21 IX 2017, Wrocław
- Andrzej Bil, Katarzyna Grzechnik, Zofia Mielke, *Mechanisms of OH induced reactions in low-temperature matrices. From IR experiment to quantum chemical topology*, CODECS conference (CONvergent Distributed Environment for Computational Spectroscopy), 23-27 X 2014, Bratysława
- Andrzej Bil, *Modifying the fullerene surface using endohedral light guests. From ab initio molecular dynamics and metadynamics to quantum chemical topology*. Polish-Taiwanese Conference "From Molecular Modeling to Nano- and Biotechnology 4-6 IX 2014, Opole
- Andrzej Bil, *Modifying the fullerene surface using endohedral light guests. From ab initio molecular dynamics and metadynamics to quantum chemical topology*. 8th Congress of the International Society of Theoretical Chemical Physics, 25-31 VIII 2013, Budapeszt
- Andrzej Bil, *The Mechanism of Ozonolysis on the C₇₀ and Ng@C₇₀ surface – from Ab Initio Molecular Dynamics to Quantum Chemical Topology*, CODECS Conference, 8 V 2012, Porto.

Postery konferencyjne:

- Andrzej Bil, Katarzyna Grzechnik, Zofia Mielke *The OH initiated oxidation of CS₂ in the presence of NO. FTIR matrix isolation and theoretical study*. XIIIth International conference on molecular spectroscopy. 9-13 IX 2015, Wrocław
- Andrzej Bil, Zdzisław Latajka, Carole A. Morrison, *The mechanism of ozonolysis on C₇₀ fullerene surface. The influence of endohedral noble gas substituent*. CPMD2011: Extending the limits of Ab initio Molecular Dynamics Simulations for Chemistry, Materials Science and Biophysics 15-9 IX 2011, Barcelona
- Andrzej Bil, Sławomir Berski, Zdzisław Latajka *On the hemibonds and hydrogen bonds in the open-shell complexes [H₂X₂]⁺ for X=F, Cl, Br*. Electron Localizability and Analysis of Chemical Bonding. 28 – 31 I 2007, Drezno

4.3 Granty badawcze związane z osiągnięciem naukowym.

- IX – XII 2008 wyjazdowy grant badawczy w ramach HPC-Europa2 (Pan-European Research Infrastructure on High Performance Computing); The University of Edinburgh (Edinburgh, UK) School of Chemistry oraz Edinburgh Parallel Supercomputing Center; projekt realizowany w grupie Dr. Carole A. Morrison;
- IX – XII 2010 wyjazdowy grant badawczy w ramach HPC-Europa2 (Pan-European Research infrastructure on High Performance Computing); The University of Edinburgh (Edinburgh, UK) School of Chemistry oraz Edinburgh Parallel Supercomputing Center; projekt realizowany w grupie Dr. Carole Morrison;

- 29 III 2010 - 28 IX 2013 grant badawczy N N204 280738, który uzyskałem w 38. konkursie projektów badawczych Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego - „Badania kwantowochemiczne tlenków i ozonków fullerenu C_{70} i ich modyfikowanych endohedralnie analogów.”

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

4.4.1 Wstęp

Wprowadzone przez Paulinga w 1932 roku pojęcie elektroujemności, choć nie jest jednoznacznie zdefiniowane, funkcjonuje jako jedna z podstawowych koncepcji chemii ogólnej. Pozwala wyodrębnić klasę wiązań chemicznych kowalencyjnych spolaryzowanych, czyli wiązań utworzonych przez atomy istotnie różniące się elektroujemnością. Z różnicą elektroujemności związany jest nierównomierny rozkład gęstości elektronowej pomiędzy atomami w wiązaniu. Okazuje się, że obecność wiązań spolaryzowanych prowadzi do bogatych, skomplikowanych właściwości chemicznych cząsteczek.

W cyklu prac składających się na dorobek habilitacyjny analizuję problem struktury i reaktywności, w szczególności problem mechanizmów procesów chemicznych w ujęciu statycznym i dynamicznym, w reprezentatywnych układach, w których obecność wiązania spolaryzowanego determinuje badaną własność lub proces. Motywem przewodnim łączącym publikacje jest obecność wiązania kowalencyjnego spolaryzowanego jako kluczowego elementu badanego procesu chemicznego lub elementu istotnie modyfikującego rozkład gęstości elektronowej badanego układu. W ośmiu pracach takim elementem są wiązania CO, w trzech wiązania SO, w jednej wiązanie NH w cząsteczkach w różnych stanach elektronowych, w jednej wiązanie X-H, dla atomów $X = F, Cl, Br$.

W szczególności, sześć prac [H1-H6] poświęciłem wyjaśnieniu mechanizmu ozonolizy na powierzchni fullerenu C_{70} oraz jego modyfikowanych endohedralnie pochodnych. Wiązaniem spolaryzowanym istotnym dla właściwości chemicznych i reaktywności tlenków i molozonków fullerenu jest wiązanie CO.

Ewolucja wiązania spolaryzowanego CO jest również kluczowym elementem badanego w pracy [H7] mechanizmu tworzenia makrocyclicznych zasad Schiffa w procesie kondensacji 2,6-diformylopirydyny i racemicznego *trans*-1,2-diaminocyklopentanu lub *trans*-1,2-diaminocykloheksanu.

Tworzenie wiązania spolaryzowanego CO lub SO jest kluczowym elementem mechanizmu procesu wyjaśnionego w kolejnej pracy [H8], mianowicie reakcji CS_2 z rodnikiem OH.

Dwie prace [H9, H11] poświęciłem układom, w którym istotnym elementem jest wiązanie spolaryzowane SO. W pracy [H9] wyjaśniam mechanizm rozszczepienia disiarczku dimetylu przez rodnik OH. Kluczowym elementem mechanizmu jest utworzenie wiązania SO, a następnie ewolucja właściwości wiązań SO i SS. W pracy [H11] analizuję strukturalne i elektronowe aspekty 1,1,3,3-tetratlenku 1,3-ditietanu oraz jego zredukowanych pochodnych zawierających coraz mniejszą liczbę spolaryzowanych wiązań SO.

W kolejnej pracy [H10] wyjaśniam mechanizm odszczepienia atomu wodoru z wiązania NH po wzbudzeniu cząsteczki 3-amino-1,2,4-triazolu do stanu elektronowego $^1\pi\sigma^*$, któremu towarzyszy istotna zmiana rozkładu gęstości elektronowej w obszarze wiązania.

W ostatniej pracy [H12] porównuję konkurencyjne procesy tworzenia wiązania wodorowego lub wiązania 2-cetowego-3-elektronowego w kationach $[H_2X_2]^+$ zawierających istotnie różniące się elektroujemnością i polaryzowalnością atomy F, Cl i Br.

4.4.2 Cel naukowy

Ozonoliza fulerenów jest jedną z metod otrzymywania ich tlenków. W pierwszej pracy [H1] analizowałem budowę i względne energie możliwych izomerów $C_{70}O$ oraz izomerów monomolozonków. Przeprowadziłem symulację otwarcia pierścienia ozonowego na powierzchni C_{70} metodą dynamiki molekularnej, aby opisać ten proces w skali czasowej, zbadać rolę tlenku karbonylu jako struktury pośredniej kluczowej dla mechanizmu reakcji oraz ustalić podobieństwa i różnice w stosunku do ogólnego mechanizmu ozonolizy alkenów. Analizowałem również potencjalną rolę kanału trypletowego rozkładu izomeru $c,c-C_{70}O_3$ oraz związaną z tym alternatywną interpretację publikowanych wcześniej danych eksperymentalnych.

Celem pracy [H2] było poszerzenie wiedzy na temat mechanizmu rozkładu monomolozonków $C_{70}O_3$ i możliwych produktów takiego procesu poprzez badanie konkurujących kanałów reakcji na powierzchni energii swobodnej wybranych izomerów w temperaturze pokojowej metodą metadynamiki. W szczególności, celem pracy było zidentyfikowanie istotnych dla procesu struktur chemicznych, wyznaczenie barier energii swobodnej konkurujących reakcji i porównanie topografii powierzchni energii swobodnej z powiązаныmi powierzchniami energii potencjalnej.

Pracę [H3] poświęciłem strukturze elektronowej monotlenków i monomolozonków fulerenu C_{70} badanej metodami chemicznej topologii kwantowej. Badałem wpływ wiązania CO na rozkład gęstości elektronowej w obszarze przyległych wiązań i możliwość tworzenia adduktów ozonu do wiązań formalnie pojedynczych. Analizowałem ewolucję wiązań chemicznych w trakcie otwarcia pierścienia ozonowego na powierzchni C_{70} , aby ustalić mechanizmy elektronowe tego procesu.

Kontynuacją pracy [H1] były trzy kolejne, w których za pomocą dynamiki molekularnej badałem wpływ na mechanizm reakcji otwarcia pierścienia ozonowego i stabilność monomolozonków modyfikacji endohedralnej fulerenu w postaci atomu gazu szlachetnego [H4], lekkiej cząsteczki (H_2 , $2H_2$, N_2 , H_2O , NH_3 , BH_3 , CH_4 , CO_2 i HCl) [H5], oraz atomów H, N, Ca, Li oraz K [H6]. Badania miały wykazać, czy taki wpływ jest możliwy, i czy jest zależny od rodzaju modyfikacji lub izomeru monomolozonku. W ostatniej z wymienionych prac badałem wpływ przeniesienia gęstości elektronowej z atomu gościa na molekułę C_{70} na przebieg reakcji na powierzchni fulerenu.

W pracy [H7] badałem termochemię i mechanizm tworzenia makrocyclicznych zasad Schiffa w procesie kondensacji 2,6-diformylopyridyny i racemicznego *trans*-1,2-diaminocyklopentanu lub *trans*-1,2-diaminocykloheksanu. W szczególności analizowałem podobieństwa i różnice w ewolucji wiązań, w tym wiązania CO, w przebiegu reakcji wzdłuż dwóch ścieżek różniących się konfiguracją absolutną atomu węgla w hemiaminalu będącym pośrednim produktem reakcji.

Przedmiotem pracy [H8] była obserwowana w matrycach niskotemperaturowych reakcja utleniania CS_2 przez rodnik OH. Badałem skomplikowane, nieraz wieloetapowe mechanizmy indukowanej

światłem reakcji CS_2 z HONO, poszukując możliwych kanałów reakcji. Badałem rolę tworzenia wiązań CO i SO w przebiegu tej reakcji. Starałem się uzyskać dane teoretyczne umożliwiające identyfikację produktów reakcji izolowanych w matrycy niskotemperaturowej.

Pracę [H9] poświęciłem obserwowanemu w matrycy niskotemperaturowej rozszczepieniu disiarczku dimetylu przez rodnik OH. Badałem mechanizm indukowanej światłem reakcji CH_3SSCH_3 z HONO, w szczególności poszukiwałem ścieżki reakcji oraz badałem ewolucję wiązań i ich właściwości w trakcie tego procesu metodami chemicznej topologii kwantowej. Starałem się uzyskać dane teoretyczne istotne dla identyfikacji produktów reakcji izolowanych w matrycy niskotemperaturowej.

W pracy [H10] przedmiotem moich badań był mechanizm fotochemicznej izomeryzacji 3-amino-1,2,4-triazolu pod wpływem wzbudzenia do stanu elektronowego $^1\pi\sigma^*$, w którym to stanie następuje spontaniczne odszczepienie atomu wodoru z grupy NH. Celem pracy było wyjaśnienie mechanizmów elektronowych odpowiadających za obserwowaną reakcję, w szczególności odpowiedź na pytanie dlaczego odszczepienie wodoru następuje praktycznie spontanicznie. Badałem ewolucję wiązań chemicznych metodami chemicznej topologii kwantowej, w tym zmiany rozkładu gęstości elektronowej w obszarze wiązania NH.

Równolegle do opisanych wyżej badań nad reakcją CH_3SSCH_3 z OH [H9], w pracy [H11] starałem się ustalić jak obecność różnej liczby grup SO wpływa na właściwości innych wiązań i strukturę 1,1,3,3-tetratlenku 1,3-ditietanu oraz jego zredukowanych pochodnych. W szczególności porównałem rozkład gęstości elektronowej i właściwości wiązań metodami chemicznej topologii kwantowej i analizowałem związek obecności atomu siarki na różnych stopniach utlenienia z deformacją pierścienia ditietanowego.

Alternatywne formy kationów: z wiązaniem wodorowym $[\text{HXH}\cdots\text{X}]^+$ oraz z wiązaniem 2-centrowym-3-elektronowym $[\text{HX-XH}]^+$ były przedmiotem moich badań w pracy [H12], dla układów zawierających atomy X z grupy F, Cl i Br. Przeprowadziłem analizę natury wiązań chemicznych badanych układów metodami chemicznej topologii kwantowej. Badałem, jak atom X wpływa na termodynamiczną stabilność formy z wiązaniem wodorowym, i jaki jest wpływ atomu X na charakter wiązania wodorowego.

4.4.3 Metoda badawcza

Analizując powyższe zagadnienia zastosowałem szereg metod badawczych współczesnej chemii kwantowej, od metod statycznych po dynamikę molekularną i metadynamikę. Badania struktury elektronowej prowadziłem z użyciem metod chemicznej topologii kwantowej. Stosowałem również metody i techniki specyficzne dla badań układów we wzbudzonych stanach elektronowych. Szczegóły metodologiczne w poszczególnych pracach różniły się w zależności od rodzaju badanego zagadnienia.

Metody statyczne obejmowały optymalizację geometrii badanych układów, wyznaczenie hessianu, częstości harmoniczných i anharmoniczných, wyznaczanie ścieżki reakcji (metodą Intrinsic Reaction Coordinate lub Nudged Elastic Band). Obliczenia wykonywane były w ramach teorii funkcjonału gęstości, szczególnie dla dużych układów, z użyciem funkcjonałów hybrydowych (obliczenia statyczne) i funkcjonałów uogólnionego przybliżenia gradientowego (obliczenia statyczne, dynamika molekularna, metadynamika) a także, dla mniejszych układów, z zastosowaniem metod korelacyjnych opartych o funkcję falową (rachunek zaburzeń, metoda sprzężonych klasterów).

Wykonywałem testy stabilności funkcji falowych. W zakresie obliczeń statycznych wykorzystywałem algorytmy zaimplementowane w oprogramowaniu Gaussian, Turbomole i CP2K.

Obliczenia dla stanów wzbudzonych (optymalizacja, wyznaczenie hessianu, przecięcia stożkowe) prowadziłem z wykorzystaniem metody TD-DFT (time-dependent DFT) lub metody CAS-SCF (Complete Active Space Self Consistent Field), także w wariacie state-averaged CAS-SCF. Obliczenia przeprowadziłem z wykorzystaniem pakietu Gaussian.

Dynamikę molekularną i metadynamikę prowadziłem z użyciem metody Cara-Parinello dla optymalizacji stanów elektronowych. W obliczeniach użyłem funkcjonatu korelacyjno wymiennego Beckego–Lee–Yanga–Parra, bazy funkcyjnej opartej o funkcje typu Gaussa (baza z podwójnie rozszczepioną powłoką walencyjną DZVP–GTH–BLYP) i o fale płaskie, oraz zachowujący normę pseudo potencjał Goedeckera–Tetera–Huttera. Obliczenia wykonywałem z użyciem oprogramowania CP2K. Energię obcięcia współdefiniującą bazę fal płaskich ustalałem w zakresie 300 - 400 Ry, w zależności od badanych układów a także od dostępnego w momencie wykonywania projektu zasobu komputerowego. Krok czasowy symulacji wahał się w zakresie 0.5-07 fs, a symulację prowadziłem w zespole kanonicznym. Średnią temperaturę symulacji regulowałem z użyciem algorytmu (termostatu) Nosego–Hoovera.

Analizy topologiczne przeprowadziłem w oparciu o metody chemicznej topologii kwantowej. Wykorzystywałem teorie oparte o funkcję lokalizującą elektrony, tj. funkcję ELF (Electron Localization Function) zaproponowaną przez Beckego i Edgecombe’a [1], funkcję ELI-D (Electron Localizability Indicator) zaproponowaną przez Kohouta [2,3]. Analizę prowadziłem w oparciu o interpretację zaproponowaną przez Silviego i Savina [4]. Analiza topologiczna funkcji ELF i ELI-D umożliwia podział obszaru zajmowanego przez cząsteczkę na rozłączne baseny rdzeniowe i walencyjne reprezentujące wewnętrzne pary elektronowe oraz wiążące i niewiążące (wolne) pary elektronowe. W tym kontekście metoda jest szczególnie użyteczna do opisu wiązań kowalencyjnych i procesu ich ewolucji. Dla basenów topologicznych można wyliczyć właściwości całkowite takie jak objętość basenu, czy średnia populacja elektronowa. Wprowadzona przez Badera metoda ‘atomów w cząsteczkach’ (Atoms in Molecules, AIM [5]) dostarcza formalnej definicji wiązania chemicznego. W ramach tego sformułowania klasyfikacja wiązań opiera się o wartości gęstości elektronowej, laplasjanu gęstości elektronowej, gęstości energii i eliptyczności gęstości elektronowej wyliczanej w punkcie krytycznym wiązania (bond critical point, bcp), czyli punkcie siodłowym gęstości elektronowej o sygnaturze (3,-1).

Na potrzeby analizy danych uzyskanych w ramach badań nad tlenkami i molozonkami C₇₀ (symulacje dynamiki molekularnej, analizy topologiczne) napisałem program w języku C++ wyliczający szereg parametrów analizowanych w publikacjach. Napisałem również program, który na podstawie danych uzyskanych programem Gaussian dla reagentów wylicza sumy stanów, a na ich podstawie ich funkcje termodynamiczne w funkcji temperatury, stałą równowagi reakcji i dane do wykresów van ’t Hoffa.

Obliczenia zostały wykonane z wykorzystaniem zasobów komputerowych:

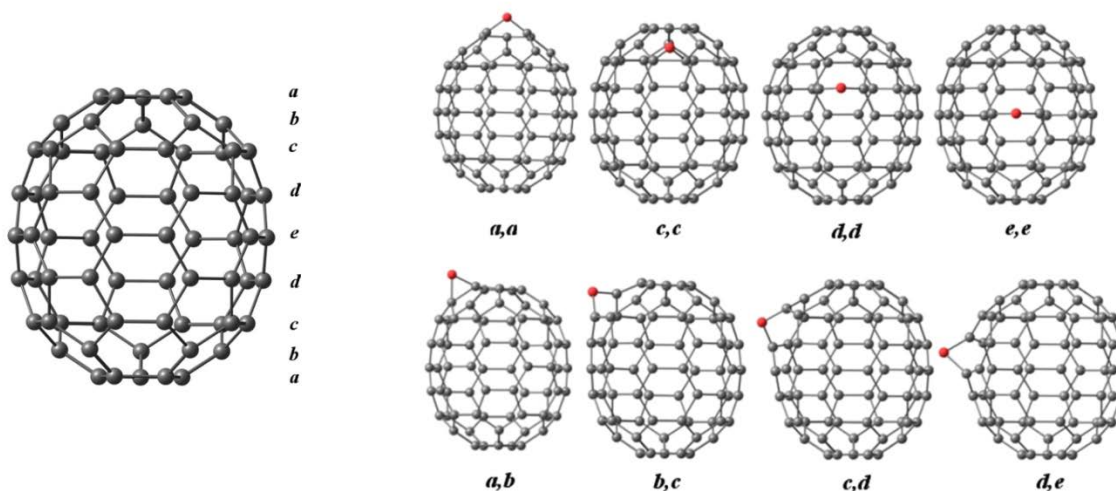
- Wrocławskiego Centrum Sieciowo Superkomputerowego;
- Edinburgh Parallel Computing Centre w trakcie dwóch grantów badawczych, które pozyskałem w ramach projektu Unii Europejskiej HPC Europa;

- grupy prof. Jürga Huttera w trakcie stażu podoktorskiego w ramach programu Sciex (Scientific Exchange Programme between Switzerland and New Member States);
- klastra komputerowego zakupionego w ramach kierowanego przeze mnie grantu badawczego N N204 280738 uzyskanego w 38. konkursie Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego „Badania kwantowochemiczne tlenków i ozonków fulerenu C_{70} i ich modyfikowanych endohedralnie analogów.”

4.4.4 Uzyskane rezultaty

Monotlenki i monomolozonki C_{70} i mechanizm rozkładu termicznego $C_{70}O_3$ [H1-H3].

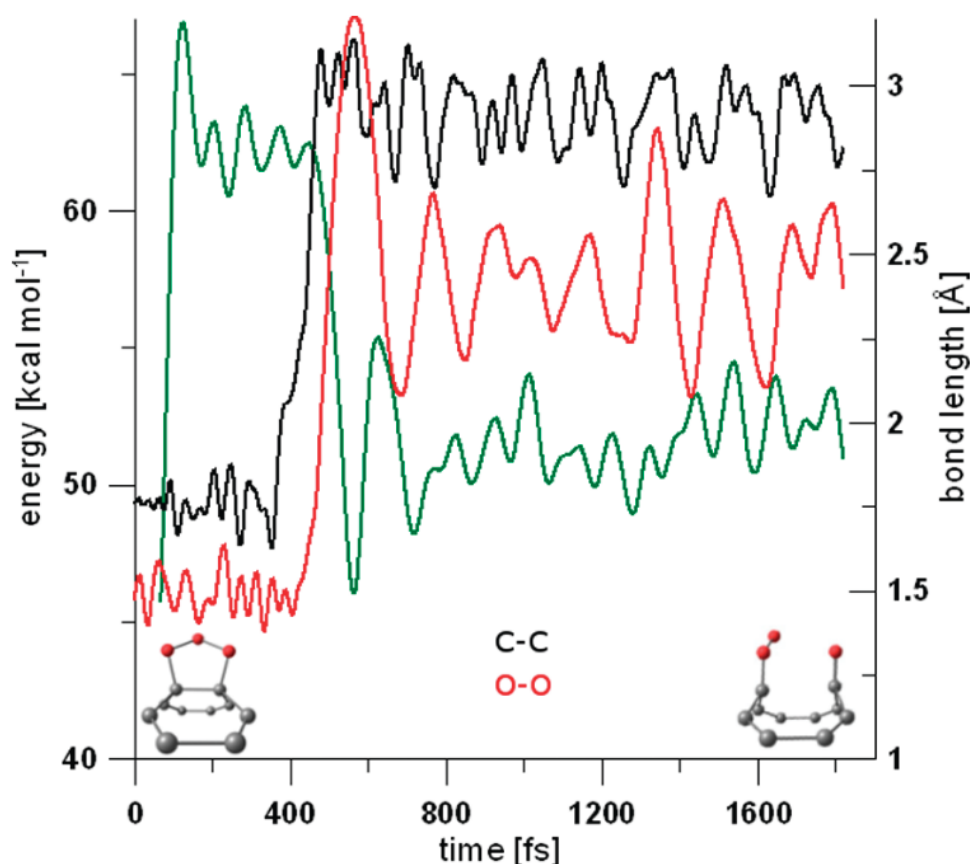
W cząsteczce C_{70} obecne jest 8 rodzajów wiązań o różnych właściwościach chemicznych, stąd możliwość utworzenia produktów izomerycznych, w szczególności monotlenków o budowie zarówno epoksydów, jak i oksydoannulenów (**Rysunek 1**). Atomy węgla, które należą do pięciu nierównocennych typów, są zwyczaj oznaczane literami od a do e, gdzie a odnosi się do atomów szczytowych, e do atomów w pasie równikowym, a b-d do atomów warstw pośrednich. W skali laboratoryjnej tlenki fulerenów mogą być syntezowane bezpośrednio poprzez przepuszczanie gazowego ozonu przez roztwory fulerenów, co prowadzi do molozonków, a następnie do tlenków fulerenów [6]. Znane stabilne monotlenki to epoksydy $a,b-C_{70}O$ i $c,c-C_{70}O$. Dla pozostałych tlenków oczekuje się struktury oksydoannulenowej (brak wiązania C-C w grupie C-O-C).



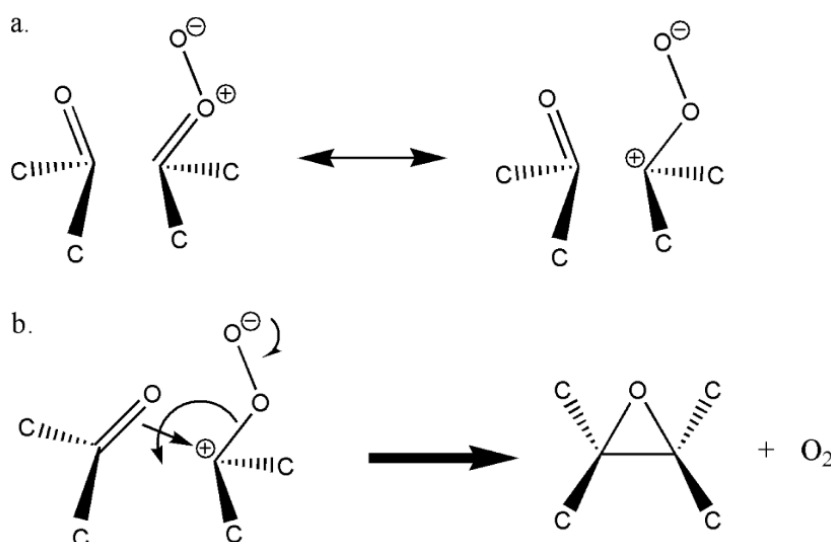
Rysunek 1. Pięć nierównocennych typów atomów węgla w C_{70} (po lewej); osiem różnych możliwych izomerów $C_{70}O$ (po prawej).

Inspiracją dla badań teoretycznych mechanizmu termicznego rozkładu monomolozonków fulerenu C_{70} była obserwacja Heymanna [6], iż rozkład izomeru $a,b-C_{70}O_3$ prowadzi bezpośrednio do znanego epoksydu $a,b-C_{70}O$, podczas gdy rozkład $c,c-C_{70}O_3$ wiedzie do epoksydu $c,c-C_{70}O$ poprzez pośrednie produkty oksydoannulenowe odpowiadające innym izomerom tlenku. Analizując budowę i względne energie możliwych izomerów $C_{70}O$ oraz izomerów monomolozonków wykazałem, iż produktem końcowym ozonolizy fulerenu są tlenki $a,b-C_{70}O$ i $c,c-C_{70}O$, gdyż wywodzą się z najstabilniejszych

molozonków, choć same nie są izomerami o najniższej energii. Przeprowadziłem symulację otwarcia pierścienia ozonowego na powierzchni C_{70} metodą dynamiki molekularnej i wykazałem, że proces taki zachodzi spontanicznie dla izomeru $e,e-C_{70}O_3$. Istotnym osiągnięciem było odkrycie skali czasowej tego procesu – wykazałem, iż reakcja rozpoczyna się od dysocjacji wiązania C-C, między atomami tworzącymi wiązania C-O z ozonem, co zajmuje ok. 130 fs, po której następuje dysocjacja jednego z wiązań O-O, ok. 50fs po rozpoczęciu dysocjacji wiązania C-C (**Rysunek 2**). Za pomocą obliczeń statycznych wykazałem, iż ten sam mechanizm pozostaje w mocy dla izomerów $a,b-C_{70}O_3$ i $c,c-C_{70}O_3$. Zidentyfikowałem produkt otwarcia pierścienia jako strukturę zawierającą grupę karbonylową oraz tlenek karbonylu (**Rysunki 2 i 3**) [H1].



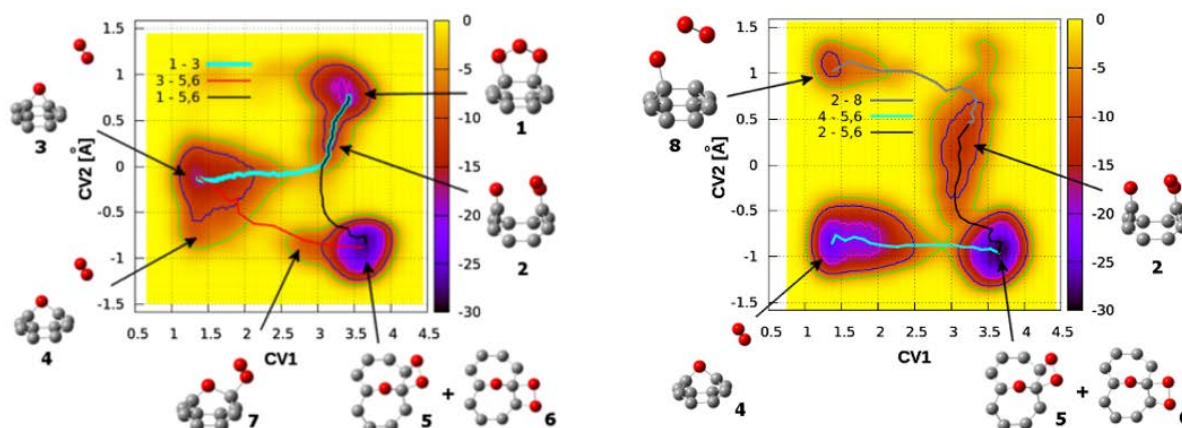
Rysunek 2 Wybrane parametry otrzymane z symulacji dynamiki molekularnej $e,e-C_{70}O_3$. Długość wiązania C-C (czarna krzywa) i O-O (czerwona krzywa) oraz energia (zielona krzywa) są przedstawione jako funkcja czasu [H1].



Rysunek 3. (a) Proponowane struktury rezonansowe opisujące produkt otwarcia pierścienia ozonowego molozonku; (b) proponowany mechanizm tworzenia epoksydu [H1].

Na podstawie rozkładu ładunków w produkcie otwarcia pierścienia zaproponowałem struktury rezonansowe, które pozwoliły podać prawdopodobny prosty mechanizm tworzenia epoksydu (**Rysunek 3**). Aby wyjaśnić skomplikowany mechanizm tworzenia produktu c,c - $C_{70}O$ z udziałem pośredniego produktu oksydoannulenowego wykazałem, iż na powierzchni energii potencjalnej tego izomeru (a także a,b - $C_{70}O$) odpowiadającej trypletowemu stanowi elektronowemu tlenu znajduje się minimum odpowiadające strukturze oksydoannulenowej, a kanał reakcji w kierunku produktów trypletowych (c,c - $C_{70}O + O_2$) wydaje się być korzystniejszy, niż kanał w kierunku produktów w stanie singletowym. Rezultat ten pozwolił mi zaproponować alternatywną interpretację obserwacji Heymanna – dla izomeru c,c - $C_{70}O_3$ rozkład termiczny prowadzi do produktów w stanie trypletowym, z tlenkiem o strukturze oksydoannulenu, który przechodząc do stanu podstawowego przyjmuje strukturę epoksydu [H1].

Poza izomerem e,e - $C_{70}O_3$, gdzie otwarcie pierścienia ozonowego przebiega spontanicznie w temperaturze pokojowej, dla pozostałych izomerów bariery energii dla tego procesu są zbyt duże, aby można go było efektywnie badać metodą dynamiki molekularnej. Aby poznać szczegóły tego mechanizmu, jak i kolejnych etapów termolizy w temperaturze pokojowej przeprowadziłem symulację powierzchni energii swobodnej izomerów c,c - $C_{70}O_3$, a,a - $C_{70}O_3$, d,d - $C_{70}O_3$ oraz e,e - $C_{70}O_3$ metodą metadynamiki [H2]. Dzięki odpowiedniemu doborowi zmiennych kolektywnych definiujących powierzchnie ustaliłem istotne struktury chemiczne pojawiające się w trakcie tego procesu, jak i bariery konkurujących kanałów reakcji. Zgodnie z oczekiwaniami, dla izomeru c,c - $C_{70}O_3$ preferowana ścieżka reakcji łączy substrat z produktem 3 o strukturze epoksydu (**Rysunek 4**, kolor jasnoniebieski). Podobnie jak na powierzchni energii potencjalnej, struktura oksydoannulenowa 4 nie jest reprezentowana przez minimum. Co więcej, ścieżka reakcji nie przechodzi przez obszar istnienia oksydoannulenu, więc struktura ta nie powinna być produktem pośrednim procesu termolizy. Wniosek ten istotnie wzmacnia hipotezę w pracy [H1], iż obserwowane dla tego izomeru pośrednie produkty oksydoannulenowe mogą być związane z minimami pojawiającymi się w innych stanach elektronowych [H2].



Rysunek 4. Powierzchnie energii swobodnej [kcal mol^{-1}] dla $c,c\text{-C}_{70}\text{O}_3/c,c\text{-C}_{70}\text{O}$ (po lewej) oraz $e,e\text{-C}_{70}\text{O}_3/e,e\text{-C}_{70}\text{O}$ (po prawej) w temperaturze 298K. Zaznaczono ścieżki reakcji łączące istotne minima. Schematycznie zaznaczono struktury istotne dla rozważanych mechanizmów reakcji [H2].

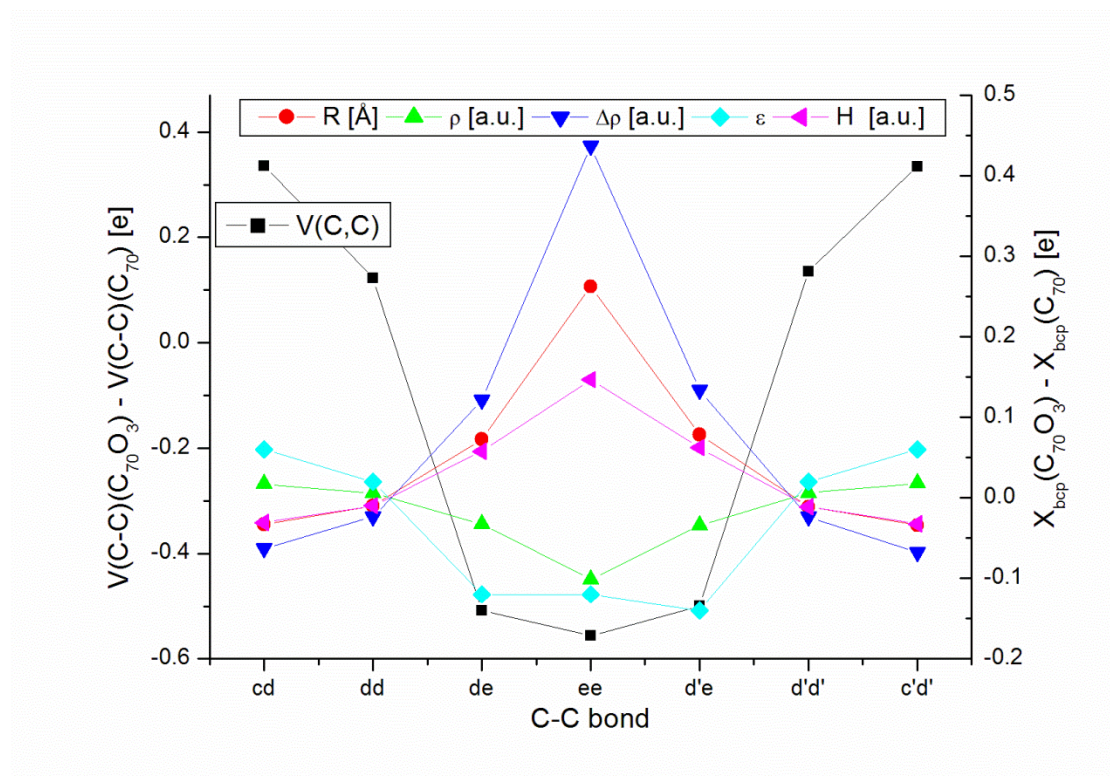
Wykazałem iż, dla izomerów $a,a\text{-C}_{70}\text{O}_3$, $d,d\text{-C}_{70}\text{O}_3$ oraz $e,e\text{-C}_{70}\text{O}_3$, które a priori wydają się prekursorami oksydoannulenów, preferowane ścieżki reakcji wiodą do struktur, w których cząsteczka O_2 nie ulega dysocjacji z molozonku, lecz pozostaje przyłączona do jednego z wiązań C-C przyległych do wiązania C-C, do którego przyłączona była cząsteczka ozonu (struktury 5 i 6 na **rysunku 4**). Dalsza ewolucja tego typu produktów pozostaje nieznana. Prace teoretyczne innych autorów, jak i obserwacje eksperymentalne sugerują ich możliwy rozkład z istotną destrukcją powierzchni fullerenu. Można przypuszczać, że termoliza tych ozonków będzie prowadzić nie do tlenków, lecz do złożonych produktów rozkładu, w tym także polimerów [H2].

Wykazałem istotne różnice pomiędzy topografią powierzchni energii potencjalnej a topografią powierzchni energii swobodnej (298K) dla badanych układów. W szczególności, produktowi otwarcia pierścienia ozonowego (struktura 2) izomerów $a,b\text{-C}_{70}\text{O}_3$ i $c,c\text{-C}_{70}\text{O}_3$ odpowiadają minimum na powierzchni energii potencjalnej oddzielone od minimum substratu wyraźną barierą energii. Na powierzchni energii swobodnej izomeru $c,c\text{-C}_{70}\text{O}_3$, a także $a,a\text{-C}_{70}\text{O}_3$ i $d,d\text{-C}_{70}\text{O}_3$, strukturze tej nie odpowiada minimum [H2].

Naturę wiązań chemicznych monotlenków i monomolozonków fullerenu C_{70} szczegółowo zbadałem metodami chemicznej topologii kwantowej. Potwierdziłem, iż wiązania typu $\text{C}_a\text{-C}_b$ i $\text{C}_c\text{-C}_c$ są wiązaniami o dominującym charakterze podwójnym, podczas gdy dla pozostałych typów wiązań dominuje charakter wiązania pojedynczego, choć z pewnymi cechami wskazującymi na wkłady gęstości π -elektronowej. Wykazałem również istotny wpływ wiązania CO na rozkład gęstości elektronowej nie tylko w obszarze wiązania CC, gdzie przyłączona jest cząsteczka O_3 , ale także w obszarze przyległych wiązań, co tłumaczy możliwość tworzenia adduktów ozonu do wiązań formalnie pojedynczych. Choć jednostką strukturalną dla takiej addycji jest dane wiązanie pojedyncze, to jednostką funkcjonalną, donującą elektrony do utworzenia wiązania CO, jest zespół wiązań C-C. Przykładowo, addycja ozonu do wiązania $\text{C}_e\text{-C}_e$ powoduje spadek populacji basenów ELI-D reprezentujących wiązania C-C o ok. 0,5 e zarówno dla wiązania $\text{C}_e\text{-C}_e$, jak i czterech przyległych wiązań $\text{C}_e\text{-C}_d$ (**Rysunek 5**) [H3].

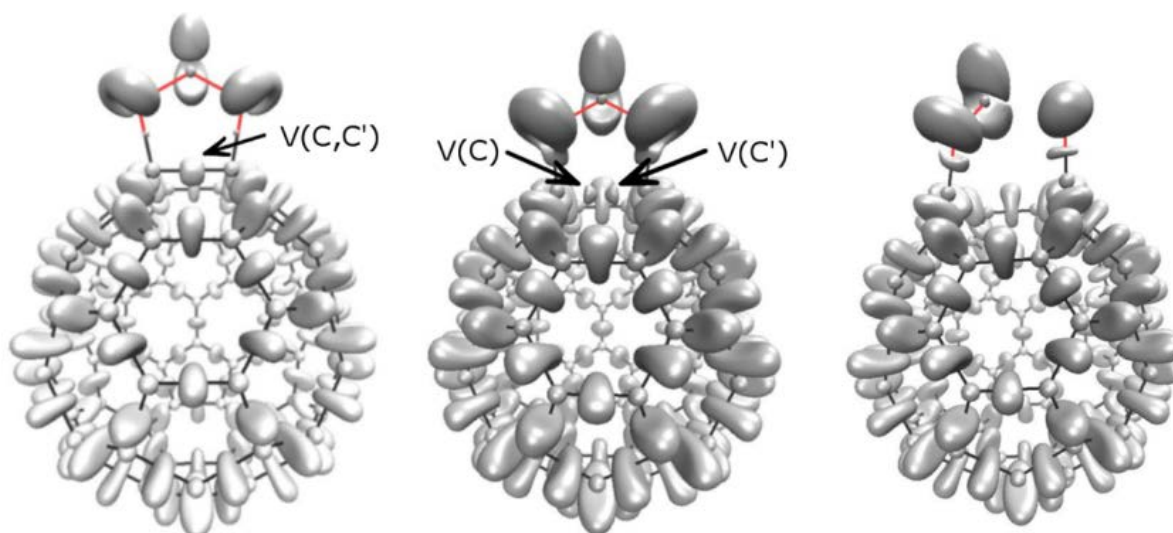
Co ciekawe, modyfikacja powierzchni fullerenu poprzez utworzenie monotlenku lub monomolozonku powoduje zmiany gęstości elektronowej w niemal całej cząsteczce. Zmiany populacji elektronowej

basenów ELI-D reprezentujących wiązania CC rzędu 0,3 e obserwuje się nawet dla wiązań odległych o 3 wiązania od miejsca chemicznej funkcjonalizacji powierzchni. Pokazałem, że wielkość zmiany populacji elektronowej wszystkich wiązań CC w cząsteczce lepiej koreluje z wartością względną energii tworzonego izomeru, niż sama populacja basenu reprezentującego dane wiązanie CC, do którego następuje addycja [H3].



Rysunek 5. Zmiany wybranych właściwości wiązań w $e,e\text{-C}_{70}\text{O}_3$ w stosunku do C_{70} . Różnice w populacji elektronowej basenu $V(\text{C},\text{C})$ są oznaczone względem lewej osi; zmiany długości wiązań (R), gęstości elektronowej (ρ) w punkcie krytycznym wiązania, laplasjanu gęstości elektronowej ($\Delta\rho$), eliptyczności (ϵ) i gęstości energii (H) są oznaczone względem prawej osi [H3].

Aby ustalić mechanizmy elektronowe procesu otwarcia pierścienia ozonowego na powierzchni C_{70} , przeanalizowałem i opisałem ewolucję wiązań chemicznych w trakcie tego procesu metodami chemicznej topologii kwantowej. W szczególności, wykazałem iż stan przejściowy reakcji zbiega się z pęknięciem basenu ELI-D reprezentującego kowalencyjne wiązanie CC' i utworzeniem dwóch basenów monosynaptycznych, co wskazuje na dysocjację kowalencyjnego wiązania CC , do którego przyłączona jest cząsteczka ozonu (**Rysunek 6**). Wiązanie $\text{O}-\text{O}'$ w molozonkach ma charakter podobny do wiązania w H_2O_2 . Charakteryzuje się obecnością dwóch monosynaptycznych basenów $V(\text{O})$ i $V(\text{O}')$, co odpowiada wiązaniu protokowalencyjnemu [H3].



Rysunek 6. Ewolucja wiązania CC' w trakcie otwarcia pierścienia ozonowego w izomerze *e,e*-C₇₀O₃. Izopowierzchnie ELI-D dla substratu (po lewej), stanu przejściowego (po środku) i produktu (po prawej) [H3].

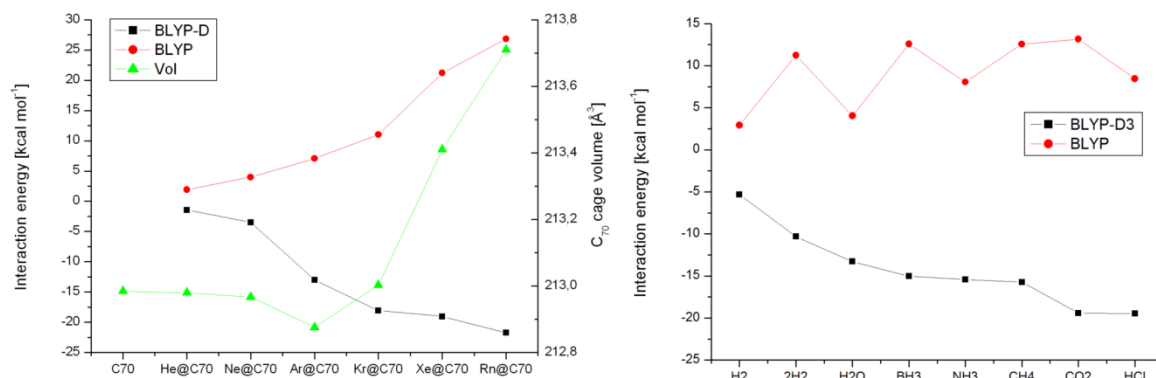
Monomolozonki C₇₀ modyfikowane endohedralnie [H4-H6].

Kontynuacją pracy [H1] były trzy kolejne, w których badałem wpływ na mechanizm reakcji otwarcia pierścienia ozonowego i względną stabilność termodynamiczną monomolozonków modyfikacji endohedralnej fulerenu w postaci atomu gazu szlachetnego [H4], lekkiej cząsteczki (H₂, 2H₂, N₂, H₂O, NH₃, BH₃, CH₄, CO₂ i HCl) [H5], oraz atomów H (²S_{1/2}), N (⁴S_{3/2}), Ca (¹S₀), Li (²S_{1/2}) oraz K (²S_{1/2}) [H6].

Kluczowym czynnikiem, który wydawał się mieć wpływ na badane układy w temperaturze pokojowej jest możliwość wykonywania ruchu przez atom lub cząsteczkę gościa wewnątrz molekuly fulerenu. Aby to uwzględnić badania prowadziłem metodą dynamiki molekularnej, a uzyskane dane numeryczne stanowią średnie po trajektoriach reprezentujących dynamikę studiowanych cząsteczek.

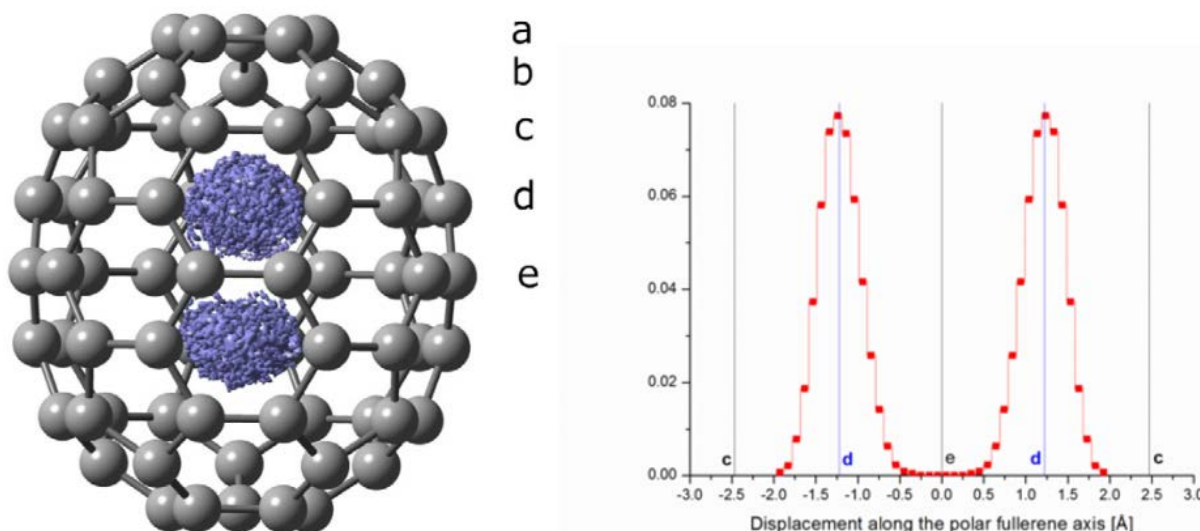
Trajektorie o długości co najmniej 20 ps przy kroku czasowym 0,5-0,7 fs stanowią zbiór kilkudziesięciu tysięcy struktur i cykli obliczeń kwantowomechanicznych obejmujących wyznaczenie energii całkowitej, gradientów i analizę populacyjną. Warto podkreślić, iż takie obliczenia przeprowadziłem dla ośmiu izomerów monomolozonków, dwudziestu typów gościa endohedralnego (atomów, cząsteczek), a także anionów C₇₀O₃⁻, co daje 168 układów.

Kolejnym istotnym czynnikiem, mogącym mieć wpływ na uzyskane wyniki było oddziaływanie atomu lub cząsteczki gościa z klatką węglową. Potwierdziłem, iż uwzględnienie w obliczeniach poprawek dyspersyjnych ma kluczowe znaczenie dla opisu dotowanych endohedralnie fulerenów. Wykazałem, że dla atomów gazu szlachetnego oddziaływanie gość – fuleren jest zawsze przyciągające i maleje monotonicznie od -1,5 kcal mol⁻¹ dla He@C₇₀ do -21,7 kcal mol⁻¹ dla Rn@C₇₀ (Rysunek 7). Podobnie, energia oddziaływania układów zawierających lekką cząsteczkę sięga ok. -20 kcal mol⁻¹. Energie oddziaływania dla układów AH_n@C₇₀ są porównywalne z wartościami dla Ar@C₇₀ i Kr@C₇₀ [H4, H5].



Rysunek 7. Energie oddziaływania w fulerenach C_{70} dotowanych endohedralnie [H4, H5].

Atomy gazu szlachetnego, atomy H i N oraz lekkie cząsteczki typu AH_n poruszają się wewnątrz fulerenu w obszarze ograniczonym w przybliżeniu przez płaszczyzny wyznaczone przez atomy węgla typu d. Co ciekawe, w przypadku fulerenu zawierającego dwie cząsteczki H_2 nigdy nie przekraczają one płaszczyzny 'e' fulerenu (Rysunek 8).



Rysunek 8. Po lewej - trajektorie zakreślane przez atomy wodoru wewnątrz cząsteczki C_{70} w trakcie symulacji dynamiki molekularnej $2H_2@C_{70}$ w temperaturze 298K. Po prawej – znormalizowany histogram reprezentujący rozkład atomów H względem środka masy C_{70} wzdłuż długiej osi fulerenu. Pionowe słupki wskazują pozycje płaszczyzn wyznaczonych przez atomy węgla typu c, d i e [H5].

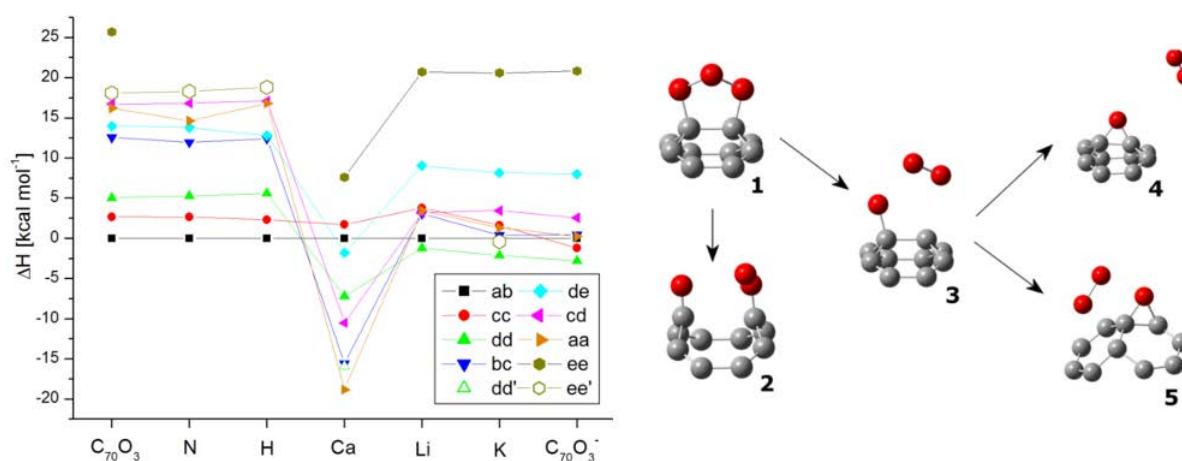
Obecność atomu gazu szlachetnego w większości przypadków nie wpływa istotnie na względną energię dotowanych izomerów w temperaturze 0K. Jedynie dla izomeru $e,e-C_{70}O_3$ i najcięższych atomów wpływ gościa staje się widoczny (do 2 kcal mol⁻¹ dla $Rn@e,e-C_{70}O_3$). Zaobserwowałem również pewien wpływ tych atomów na termodynamikę i profil ścieżek reakcji otwarcia pierścienia ozonowego, przy czym jest on zależny od badanego izomeru [H4].

Większy wpływ gościa obserwuje się w symulacji dynamiki molekularnej, przy czym dotyczy to przede wszystkim najcięższych atomów gościa. Entalpia otwarcia pierścienia ozonowego zmienia się do 3,0-3,5 kcal mol⁻¹ gdy izomer $e,e-C_{70}O_3$ zawiera atom Xe lub Rn. Wartość ta waha się w zakresie $\pm 1,5$ kcal mol⁻¹ gdy gościem jest lekka cząsteczka. Dla większości lekkich cząsteczek ich obecność modyfikuje

względna entalpię izomerów w zakresie $\pm 1,5$ kcal mol⁻¹. Co ciekawe, zmiany rzędu 3,5 kcal mol⁻¹ obserwuje się dla izomerów 2H₂@C₇₀O₃ [H4, H5].

Istotną obserwacją, którą uzyskałem dla układów zawierających atom metalu jest to, iż uśredniony po trajektorii dynamiki molekularnej ładunek atomu gościa w Li@C₇₀ i K@C₇₀ wynosi odpowiednio 0,51±0,05 e i 0,57±0,02e. Dla tych dwóch typów układów obserwowałem również, że cała gęstość spinowa lokalizuje się na szkielecie węglowym. Dla atomu Ca uśredniony po trajektorii ładunek wynosi 0,53±0,05 e [H6].

Wykazałem iż, przeniesienie gęstości elektronowej lub gęstości spinowej radykalnie wpływa na względną entalpię izomerów X@C₇₀O₃ z atomem metalu (**Rysunek 9**). Izomery otwartopowłokowe H@C₇₀O₃ lub N@C₇₀O₃, gdzie praktycznie nie obserwuje się przeniesienia gęstości elektronowej i spinowej, mają podobne względne entalpie, jak puste izomery. Z kolei względne entalpie izomerów K@C₇₀O₃ i Li@C₇₀O₃ są zbliżone do wartości dla izomerów anionów C₇₀O₃⁻. Izomery Ca@C₇₀O₃ wykazują odrębny wzorzec względnych entalpii izomerów [H6].

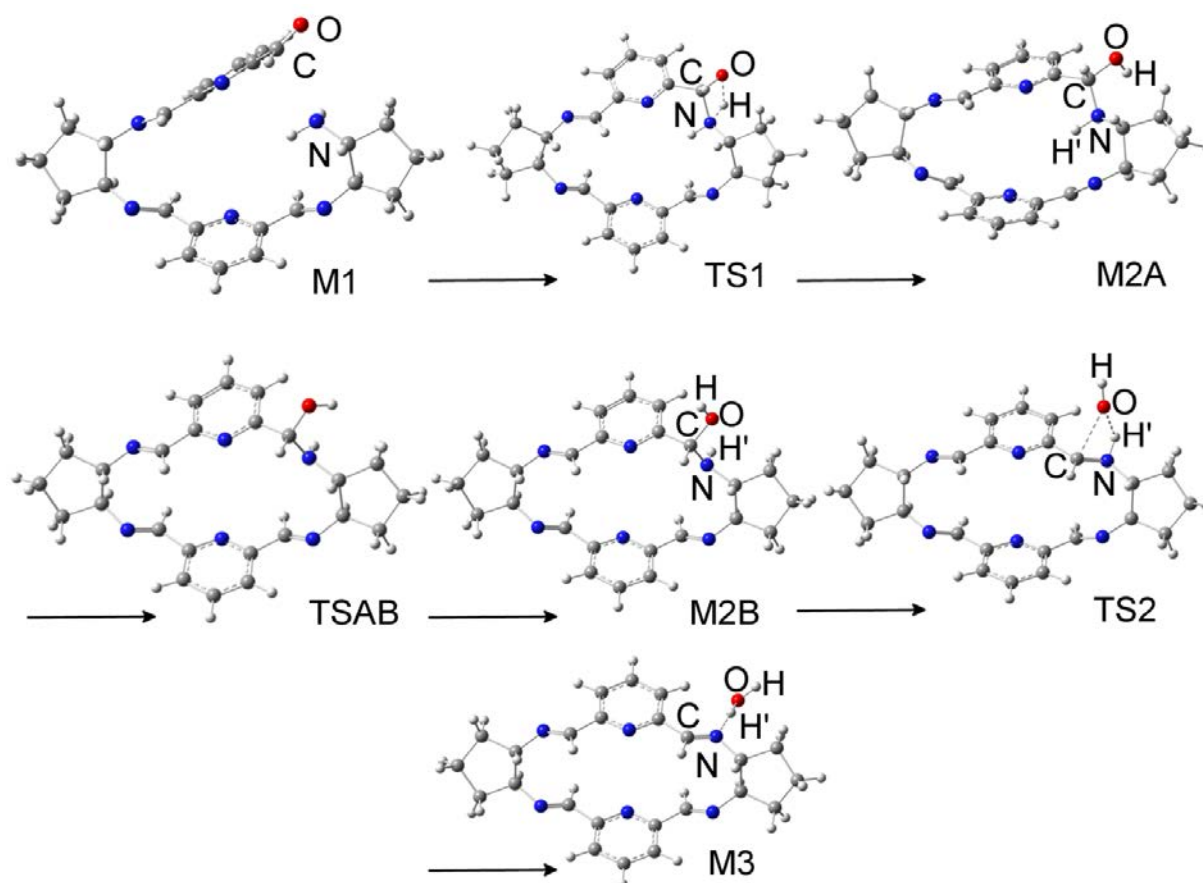


Rysunek 9. Po lewej – względne entalpie izomerów C₇₀O₃, anionu C₇₀O₃⁻ i X@C₇₀O₃; e,e' i d,d' oznaczają produkt otwarcia pierścienia ozonowego (proces 1 → 2). Po prawej – schematyczna reprezentacja możliwych procesów rozkładu C₇₀O₃ [H6].

Wykazałem, iż obecność atomu gazu szlachetnego, lekkiej cząsteczki, czy atomu otwartopowłokowego, który nie modyfikuje istotnie rozkładu gęstości elektronowej i spinowej szkieletu węglowego, nie wpływa na mechanizm spontanicznego otwarcia pierścienia ozonowego [H4-H6]. Proces taki obserwuje się dla izomeru e,e-C₇₀O₃ a dysocjacja rozpoczyna się od pęknięcia wiązania CC, a wkrótce później następuje pęknięcie jednego z wiązań OO. Inaczej sytuacja wygląda, gdy izomery są dotowane atomami Ca, K lub Li, gdzie jak wykazałem, zachodzi przeniesienia gęstości spinowej lub elektronowej między atomami gościa i szkieletem węglowym [H6]. Obecność takiego atomu gościa może otwierać nowe kanały reakcji rozkładu termicznego C₇₀O₃. Przykładowo, dla Ca@e,e-C₇₀O₃ nie zaobserwowałem spontanicznego otwarcia pierścienia ozonowego według ścieżki 1→2. Taki proces zaobserwowałem natomiast dla izomeru Ca@d,d-C₇₀O₃. Z kolei dla izomeru Li@e,e-C₇₀O₃ oraz anionu e,e-C₇₀O₃⁻ rozkład molozonku postępuje według kanału 1→3→5, z bezpośrednim odsczczeniem cząsteczki O₂ i utworzeniem tlenku d,e-C₇₀O⁻/Li@d,e-C₇₀O [H6].

Mechanizm tworzenia makrocyklicznych zasad Schiffa [H7].

Reakcja tworzenia cyklicznego kondensatu 1(CP) 2,6-diformylopirydyny (DFP) i racemicznego trans-1,2-diaminocyklopentanu (DACP) może być rozpatrywana jako tworzenie zasady Schiffa w wyniku reakcji aldehydowego i aminowego końca łańcuchowego prekursora (RR)DACP-DFP-(SS)DACP-DFP→**1(CP)** ...H₂O (**Rysunek 10**).



Rysunek 10. Mechanizm tworzenia makrocyklu – ścieżka S [H7].

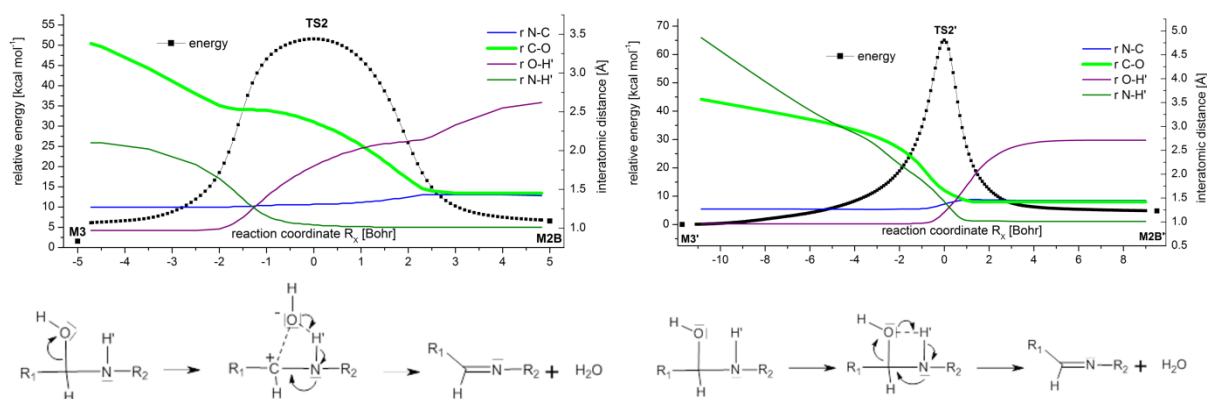
Wyjaśniłem szczegółowo mechanizm tej reakcji badając a priori możliwe dwie ścieżki reakcji – z udziałem rodziny produktów przejściowych o budowie hemiaminalu, w których atom węgla ma konfigurację absolutną R lub S (przykładowo, hemiaminałe M2A, TSAB, M2B na **rysunku 10**). Pokazałem, że cykliczna budowa produktu powoduje, że otoczenie chemiczne tego atomu jest w obydwu izomerach istotnie nierównocenne, co skutkuje różnymi barierami energii dla procesu eliminacji wody oraz różnymi kształtami ścieżki reakcji dla tego procesu (**Rysunek 11**). Ścieżka reakcji z udziałem izomeru S charakteryzuje się mniejszą barierą reakcji i nietypowym płaskim kształtem, podczas gdy ścieżka z udziałem izomeru R posiada typowe ostre maksimum. Przeprowadziłem analizę ewolucji wiązań metodą chemicznej topologii kwantowej, co pozwoliło mi wyjaśnić, że płaski kształt ścieżki 'S' związany jest z faktem, że zdarzenia elementarne, takie jak dysocjacja wiązania CO oraz dysocjacja wiązania NH' i utworzenie wiązania OH' są rozseparowane względem postępu reakcji, przy czym dysocjacja CO istotnie poprzedza stan przejściowy a wymiana wiązań NH'/OH' następuje istotnie po stanie przejściowym. Co więcej, niezwykle istotna dla całej reakcji jest ewolucja wiązania CO. Wykazałem, że dysocjacja tego wiązania powoduje przepływ gęstości elektronowej do wolnych

par na atomie tlenu, co w konsekwencji wiąże się z utworzeniem odchodzącego anionu $[\text{OH}]^{-0.8}$. Uproszczony mechanizm tego procesu przedstawia schemat na **rysunku 11**.

Dla ścieżki 'R' wyżej wymienione procesy elementarne zachodzą niemal jednoetapowo w bliskości stanu przejściowego, co prowadzi do wyższej, stromej bariery reakcji (**Rysunek 11**). Fakt, że w procesie zachodzącym według tego mechanizmu nie następuje odszczepienie grupy $[\text{OH}]$ powiązałem z tym, że grupa ta tworzy wiązanie wodorowe do atomu azotu w pierścieniu pirydynowym. Utworzenie takiego wiązania nie jest możliwe, gdy reakcja zachodzi wzdłuż ścieżki 'S'.

Wykazałem, że analogiczny mechanizm obowiązuje dla reakcji tworzenia kondensatu 2,6-diformylopirydyny (DFP) i racemicznego trans-1,2-diaminocykloheksanu (DACH) a także mieszanych produktów kondensacji DFP oraz mieszaniny DACP i DACH o przeciwnych chiralnościach.

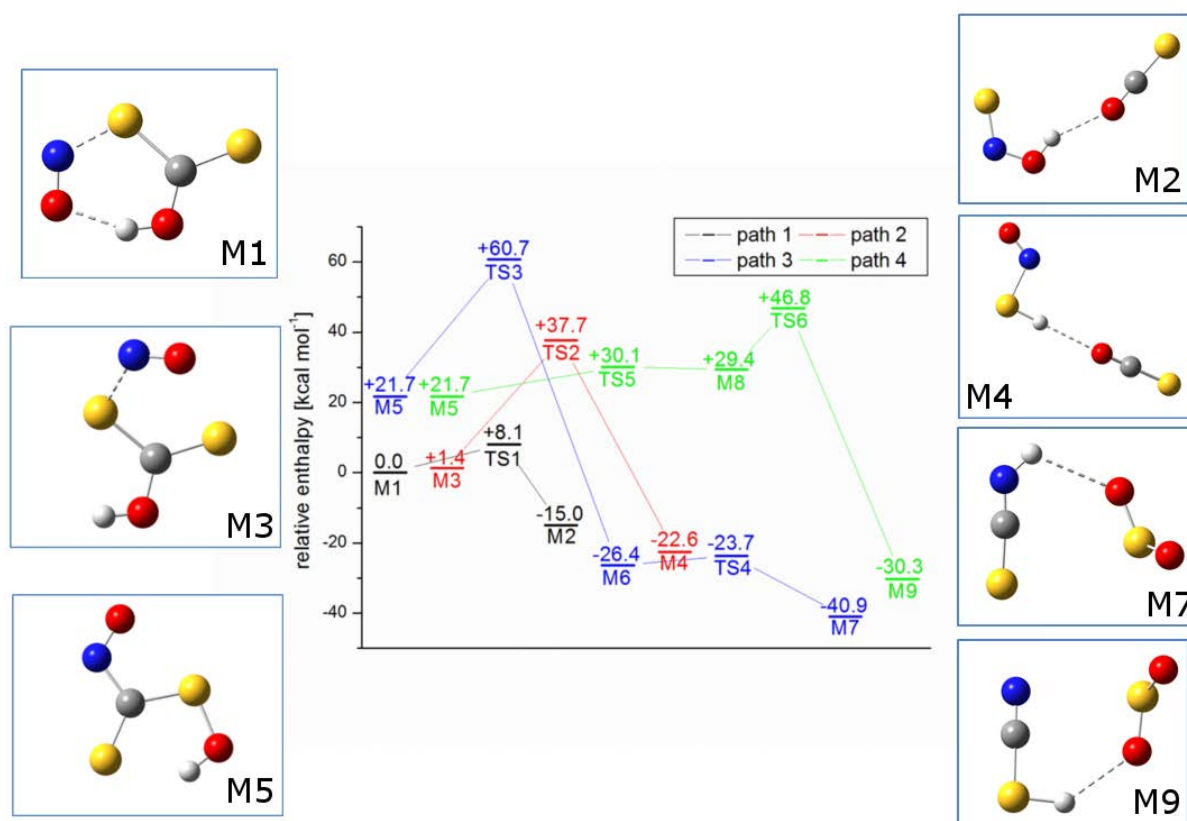
Przeprowadziłem obliczenia termodynamiczne oparte o sumy stanów wyliczone dla substratów, produktów i produktów pośrednich badanych reakcji i wykazałem, że w temperaturach zbliżonych do warunków eksperymentu (temperatura wrzenia metanolu) preferowaną formą jest makrocykl i woda, podczas gdy równowagowe koncentracje form hemiaminalowych będą znikome.



Rysunek 11. Ścieżki reakcji eliminacji wody z udziałem izomeru hemiaminalu S (po lewej) i R (po prawej). Poniżej uproszczone schematy reakcji podsumowujące rezultaty uzyskane metodami chemicznej topologii kwantowej [H7].

Indukowane światłem reakcje w matrycach niskotemperaturowych [H8, H9, H10].

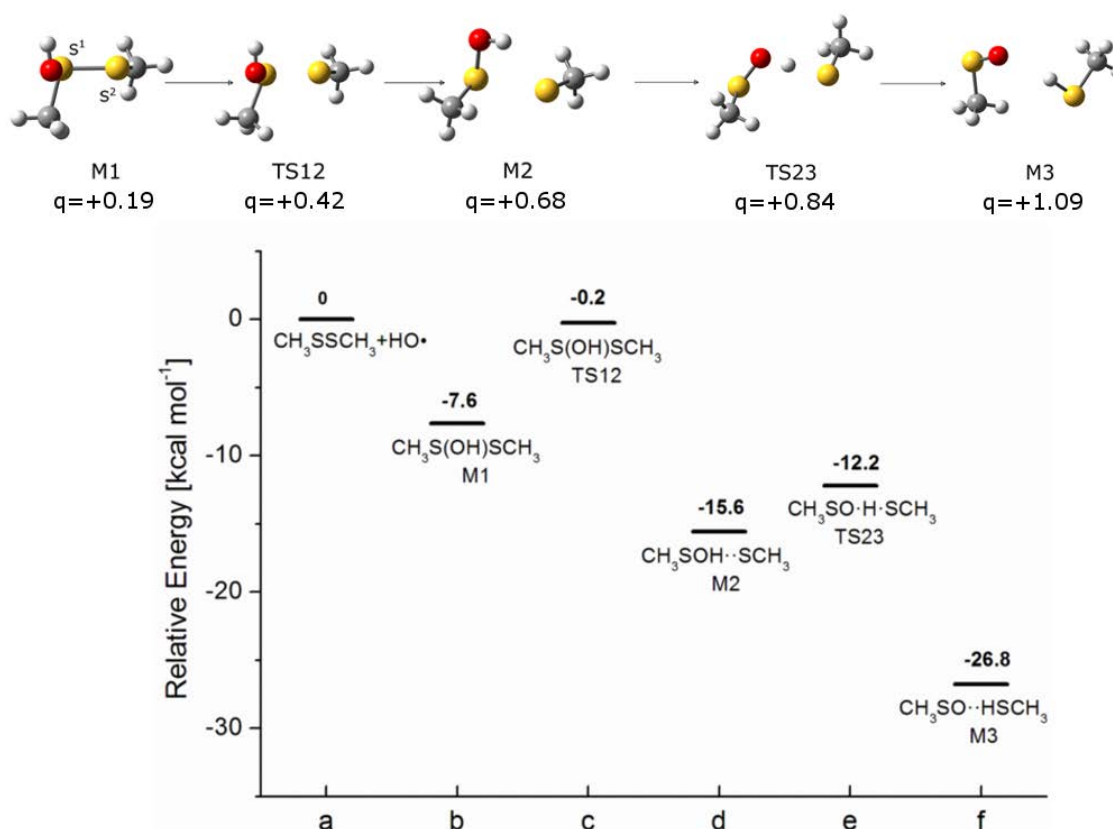
Pod wpływem promieniowania kwas azotowy (III) rozpada się na rodniki OH i NO. HONO, będący źródłem rodników, izolowany w argonowej matrycy niskotemperaturowej z CS_2 prowadzi do szeregu skomplikowanych procesów chemicznych, których szczegóły wyjaśniłem za pomocą metod obliczeniowych (metody statyczne badania powierzchni energii potencjalnej, metoda intrinsic reaction coordinate) [H8]. Wykazałem, że teoretycznie możliwe są aż cztery kanały reakcji, które rozpoczynają się od ataku rodnika OH na cząsteczkę CS_2 a kluczowym ich elementem jest utworzenie spolaryzowanych wiązań CO (minima M1 i M3, **Rysunek 12**) lub SO (minimum M5). Wykazałem iż, poza stosunkowo prostą ścieżką reakcji łączącą substrat M1 i produkt M2, pozostałe kanały dotyczą skomplikowanych procesów, często wieloetapowych, które charakteryzują się bogatą ewolucją wiązań [H8].



Rysunek 12. Względne energie minimów i stanów przejściowych dla czterech kanałów reakcji w układzie powstałym z $\text{CS}_2 + \text{OH} + \text{NO}$ oraz struktury minimów (atomy C - szare, S - żółte, O - czerwone, N - niebieskie, H - jasnoszare) [H8].

Poszczególne kanały reakcji różnią się istotnie wysokościami barier i prowadzą do dwóch kompleksów tworzonych z udziałem cząsteczki SO_2 i dwóch tworzonych z udziałem cząsteczki OCS . Wykazałem, iż rodnik NO , tworząc cząsteczkę odpowiadającą minimom M1 lub M3, znacząco modyfikuje mechanizm reakcji wpływając na wysokość bariery reakcji i końcowy produkt (kompleks M2 lub M4). Zaproponowane przeze mnie mechanizmy reakcji wraz z wyliczonymi na ich podstawie teoretycznymi widmami IR produktów, w tym związków podstawionych izotopowo, ułatwiły interpretację widm otrzymanych przez doświadczalników, które dowodzą że co najmniej trzy kanały reakcji są realizowane w matrycach niskotemperaturowych w warunkach eksperymentu [H8].

Szczegółowo zbadałem i opisałem mechanizm reakcji przeprowadzonej w podobnych warunkach między disiarczkiem dimetylu a rodnikiem OH , którego źródłem była fotoliza HONO [H9]. Wykazałem, że reakcja biegnie w kilku etapach, a jest inicjowana tworzeniem adduktu M1 poprzez wiązanie SO (**Rysunek 13**). W kolejnym etapie następuje rozerwanie wiązania SS , czemu towarzyszy zmiana charakteru wiązania SO na kowalencyjny spolaryzowany i utworzenie wiązania wodorowego. Kolejny etap polegający na przeniesieniu protonu w mostku wodorowym prowadzi do kompleksu utworzonego między rodnikiem CH_3SO a CH_3SH . Widmo symulowane dla produktu rekombinacji tego rodnika z NO wsparło identyfikację produktu w matrycy na podstawie widma IR otrzymanego przez doświadczalników [H9].



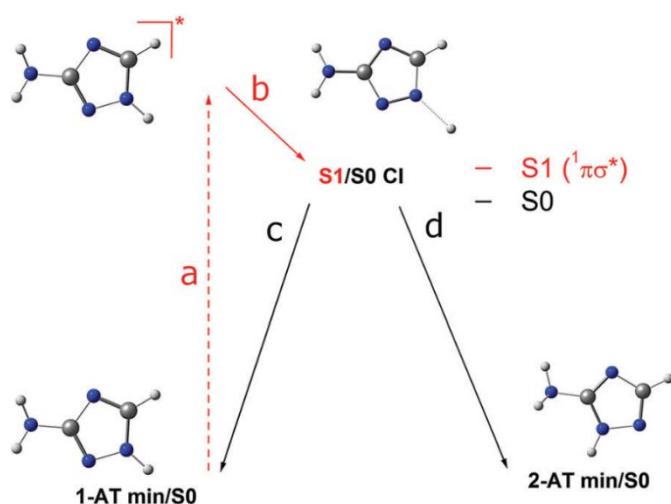
Rysunek 13. Struktury oraz względne energie minimów i stanów przejściowych dla reakcji CH₃SSCH₃ + OH oraz ładunki atomu S² [H9]. Kolory atomów jak na **rysunku 12**.

Szczegółowo zbadałem i opisałem ewolucję wiązań w trakcie reakcji metodami chemicznej topologii kwantowej (ELF i AIM). Wykazałem, że rozszczepienie wiązania SS ma charakter utleniający – ładunek atomu S² ustalony metodą AIM zmienia się od +0,19 do +1,09 (**Rysunek 13**) [H9].

Postawiłem hipotezę, iż wyjaśniony przeze mnie mechanizm reakcji może mieć znaczenie dla zrozumienia antyrodnikowych właściwości naturalnie występujących disiarczków organicznych. W opisanym procesie rodnik OH jest przekształcany w znacznie mniej reaktywny rodnik CH₃SO. Reakcja jest termodynamicznie i kinetycznie korzystna, a powstały rodnik dodatkowo związany w kompleks z wiązaniem wodorowym [H9].

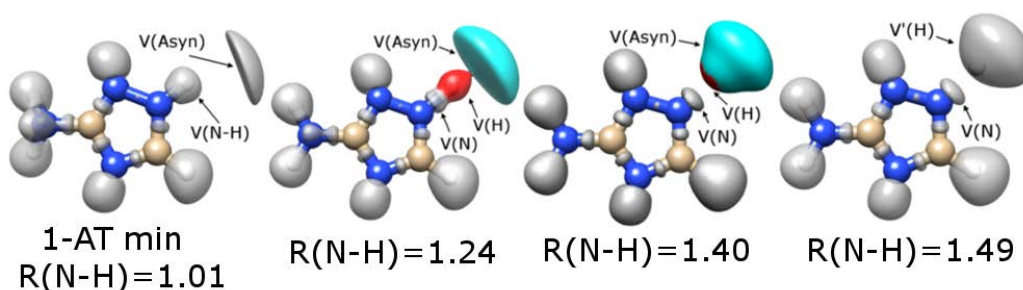
Izolowany w matrycy niskotemperaturowej 3-amino-1,2,4-triazol pod wpływem wzbudzenia światłem do stanu $^1\pi\sigma^*$ ulega przekształceniu z formy 1-AT do 2-AT różniącej się położeniem atomu wodoru (**Rysunek 14**) [H10]. Wyjaśniłem szczegółowo mechanizmy elektronowe tego procesu, który rozpoczyna się spontanicznym odszczepieniem atomu wodoru po wzbudzeniu wertykalnym cząsteczki 1-AT. Wydłużenie odległości N-H prowadzi do przecięcia stożkowego stanów $^1\pi\sigma^*/S_0$, następnie atom wodoru, już w cząsteczce 1-AT w stanie podstawowym, może powrócić do wyjściowej pozycji lub do sąsiedniego atomu wodoru tworząc izomer 2-AT. Stosując metody chemicznej topologii kwantowej wyjaśniłem szczegółowo zmiany rozkładu gęstości elektronowej i ewolucję wiązań, w szczególności wiązań N-H w stanie podstawowym i wzbudzonym. Wykazałem, iż wzbudzenie wertykalne powoduje pojawienie się asynaptycznego basenu ELF (**Rysunek 15**), którego populacja elektronowa wynosi aż 0,79e, reprezentującego gęstość elektronową przeniesioną poza cząsteczkę w osi wiązania NH, co powoduje znaczny wzrost momentu dipolowego cząsteczki.

Wykazałem, że wiązanie spolaryzowane NH radykalnie zmienia swój charakter po wzbudzeniu wertykalnym, a praktycznie repulsyjny charakter krzywej energii potencjalnej określonej przez wydłużenie odległości N-H w 1-AT, a co za tym idzie spontaniczne odszczepienie atomu wodoru, jest ściśle związane z opisaną powyżej zmianą rozkładu gęstości elektronowej.



Rysunek 14. Mechanizm fotoindukowanej tautomerizacji 1-AT $\rightarrow$ 2-AT z udziałem przecięcia stożkowego $1\pi\sigma^*/S_0$ [H10].

Wskazałem na istotne podobieństwa mechanizmu badanej reakcji do ważnego mechanizmu fotostabilności biomolekuł opisanego przez Domckego i Sobolewskiego [7]. Ujawnione przeze mnie szczegóły ewolucji gęstości elektronowej warunkujące przebieg reakcji pozwalają w nowym kontekście spojrzeć na rolę stanu $1\pi\sigma^*$ w fotochemii i fotofizyce biomolekuł.

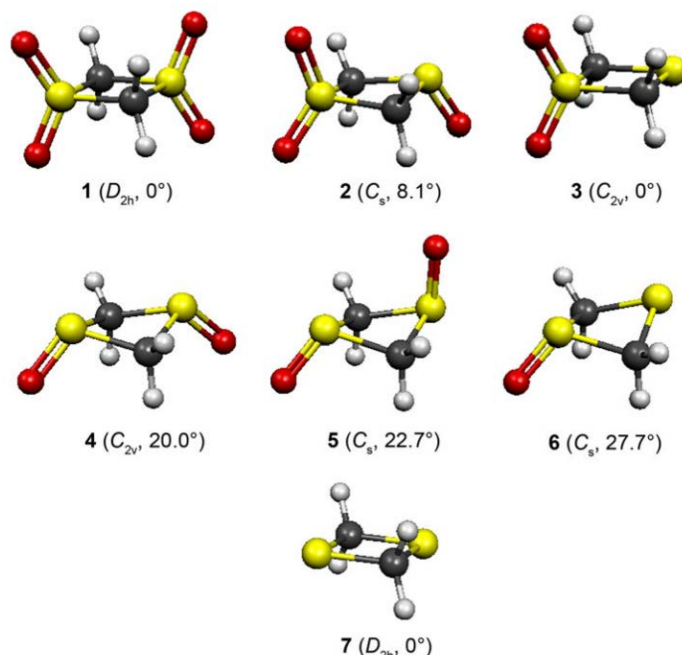


Rysunek 15. Izopowierzchnie ELF cząsteczki 1-AT w stanie $1\pi\sigma^*$ [H10].

Wpływ grup SO na właściwości strukturalne i naturę wiązań w 1,1,3,3-tetratlenku 1,3-ditietanu i jego zredukowanych pochodnych [H11].

Opisane wcześniej badania reakcji rodnika OH z CH_3SSCH_3 [H8] zwróciły moją uwagę na wpływ, jaki utworzenie wiązania spolaryzowanego SO wywiera na strukturę elektronową i naturę okolicznych wiązań. Analizę tego problemu pogłębiłem w ramach współpracy z doświadczalnikami, którzy metodą dyfrakcji elektronowej badali strukturę 1,1,3,3-tetratlenku 1,3-ditietanu w fazie gazowej. Wykonałem badania właściwości wiązań chemicznych tego związku metodami chemicznej topologii kwantowej

oraz zredukowanych pochodnych zawierających mniejszą liczbę grup SO, kończąc na 1,3-ditietanie, który takich grup nie zawiera (**Rysunek 16**) [H11].



Rysunek 16. Struktury, grupy punktowe i obliczone kąty torsyjne SCSC dla 1,3-ditietanu i jego tlenków [H11].

Wykazałem, iż wzrost stopnia utlenienia atomu siarki (rosnąca liczba grup SO) wpływa na szereg parametrów charakteryzujących wiązanie CS, takich jak gęstość elektronowa w punkcie krytycznym wiązania, laplasjan i eliptyczność gęstości elektronowej, rząd wiązania, czy populacja basenu ELF reprezentującego wiązanie. Przykładowo, wzrost stopnia utlenienia atomu siarki łączy się ze zwiększeniem charakteru σ wiązania CS i jego kowalencyjnej natury.

Aby nastąpiła deformacja pierścienia ditietanowego konieczna jest obecność trójwiązalnego atomu siarki. Próbę wyjaśnienia tego efektu oparłem o lokalizację przestrzenną wolnych par elektronowych na atomach tlenu i siarki określoną przez własności funkcji ELF.

Natura wiązań w konkurujących kompleksach otwartopowłokowych $[H_2X_2]^+$ X = F, Cl, Br [H12].

Wcześniej publikowane prace doświadczalne [8, 9] dostarczyły informacji o widmach IR związków izolowanych w matrycach neonowych wywodzących się z układów HCl/HCl⁺ i HBr/HBr⁺. Pokazałem, że autorzy pracy doświadczalnej na podstawie wcześniej publikowanych prac teoretycznych słusznie założyli, iż obserwują układ z wiązaniem 2-centrowym-3-eletronowym [HCl-ClH]⁺, nie sugerowali jednak budowy jonu [H₂Br₂]⁺. Nie dyskutowali też zmierzonych widm IR w kontekście widm otrzymanych metodami teoretycznymi. Zbadałem powierzchnię energii potencjalnej układów [H₂X₂]⁺ uwzględniając następujące możliwe struktury: [HX-XH]⁺ (struktura z wiązaniem 2c-3e), [HXH...X]⁺ (z wiązaniem wodorowym) oraz stan przejściowy łączący dwie pierwsze struktury. Potwierdziłem, iż układy [HBr-BrH]⁺ oraz [HCl-ClH]⁺ są termodynamicznie preferowane w stosunku do struktur konkurencyjnych. Co istotne, wykazałem że dla układów z zawierających fluor, jedynie struktura z wiązaniem wodorowym odpowiada minimum na powierzchni energii potencjalnej, gdyż opisywana przez innych autorów struktura z wiązaniem 2-centrowym-3-eletronowym jest artefaktem z

niestabilną funkcją falową. Otrzymałem harmoniczne i anharmoniczne widma oscylacyjne badanych układów i przeprowadziłem ich dyskusję w kontekście publikowanych wcześniej danych doświadczalnych. Potwierdziłem, że widma eksperymentalne $[\text{H}_2\text{Br}_2]^+$ i $[\text{H}_2\text{Cl}_2]^+$ są zgodne z widmami teoretycznymi układów z wiązaniem 2-centrowym-3-elektronowym. Zaproponowałem alternatywną interpretację niektórych pasm.

Zbadałem naturę wiązań chemicznych w strukturach $[\text{H}_2\text{X}_2]^+$ metodami chemicznej topologii kwantowej, w szczególności scharakteryzowałem szczegółowo wiązania 2-centrowe-3-elektronowe oraz wiązania wodorowe. Wykazałem, że natura wiązania wodorowego silnie zależy od tego, które z istotnie różniących się elektroujemnością i polaryzowalnością atomów F, Cl czy Br tworzą wiązania. Wiązanie w $[\text{HFH}\cdots\text{F}]^+$, które jest jednocześnie najstabszym z badanych w tej pracy wiązań wodorowych, jest wiązaniem typu closed-shell, podczas gdy wiązanie wodorowe w $[\text{HBrH}\cdots\text{Br}]^+$ wykazuje cechy wiązania kowalencyjnego i jest z badanej trójki najsilniejsze.

4.5 Najważniejsze osiągnięcia

Osiągnięciem pracy jest szczegółowe opisanie i wyjaśnienie szeregu skomplikowanych, niekiedy wieloetapowych, procesów chemicznych, zaproponowanie mechanizmów reakcji, wyjaśnienie roli wiązań spolaryzowanych w tych mechanizmach, wyjaśnienie preferencji termodynamicznej powstających produktów, opisanie mechanizmów elektronowych warunkujących powyższe procesy oraz opisanie rozkładu gęstości elektronowej badanych cząsteczek.

Mój dorobek znacząco powiększa wiedzę na temat reaktywności oraz mechanizmu, termochemii, dynamiki, aspektów strukturalnych i elektronowych rozkładu izomerów monomolozonków C_{70}O_3 oraz wpływu wiązania CO na strukturę elektronową i reaktywność fulerenu C_{70} . Wyjaśniłem mechanizm termolizy izomerów C_{70}O_3 oraz wpływ różnych modyfikacji endohedralnych fulerenenu na reakcję otwarcia pierścienia ozonowego i energie izomerów.

- Opisałem w skali czasowej mechanizm spontanicznego otwarcia pierścienia ozonowego izomeru $e,e\text{-C}_{70}\text{O}_3$;
- Powiązałem mechanizm termolizy C_{70}O_3 z ogólnym mechanizmem Criegeego ozonolizy alkenów i zaproponowałem prosty mechanizm wyjaśniający tworzenie epoksydu z rozkładu najstabilniejszych monomolozonków;
- Wskazałem potencjalną rolę trypletowej powierzchni energii potencjalnej tlenku $c,c\text{-C}_{70}\text{O}$ w mechanizmie rozkładu termicznego $c,c\text{-C}_{70}\text{O}_3$ i zaproponowałem alternatywne wyjaśnienie obserwacji eksperymentalnych termolizy tego izomeru;
- Wykazałem rolę otwartej struktury z grupą karbonylową i tlenkiem karbonylu w różnych ścieżkach rozkładu molozonków;
- Wykazałem istotne różnice w topografii powierzchni energii potencjalnej i powierzchni energii swobodnej w 298K monomolozonków;
- Wykazałem, że termoliza izomerów $a,a\text{-C}_{70}\text{O}_3$, $d,d\text{-C}_{70}\text{O}_3$, $e,e\text{-C}_{70}\text{O}_3$ nie prowadzi do oksydoannulenów, ale do struktur z cząsteczką O_2 związaną na powierzchni fulerenu;
- Wyjaśniłem naturę wiązań w C_{70} i C_{70}O_3 ;

- Wyjaśniłem dlaczego istnieje możliwość addycji ozonu do wiązań formalnie pojedynczych w C_{70} i jak utworzenie wiązań CO wpływa na rozkład gęstości elektronowej w fulerenie;
- Opisałem elektronowe aspekty ewolucji wiązań chemicznych w trakcie otwarcia pierścienia ozonowego;
- Wykazałem, że modyfikacja endohedralna fulerenu przez atom gazu szlachetnego lub lekką molekułę może wpływać na termochemię otwarcia pierścienia ozonowego w $C_{70}O_3$ a efekt zależy od rodzaju gościa i izomeru monomolozonku;
- Wykazałem, że modyfikacja endohedralna fulerenu przez atom Li, K lub Ca istotnie zmienia jego właściwości chemiczne na skutek przeniesienia gęstości spinowej lub elektronowej z atomu gościa; zmianie ulegają względne energie dotowanych izomerów $C_{70}O_3$ oraz mechanizm rozkładu pierścienia ozonowego.

Wyjaśniłem mechanizm tworzenia makrocyclicznych zasad Schiffa w reakcji 2,6-diformylopirydyny i racematu trans-1,2-diaminocyklopentanu i wskazałem rolę ewolucji wiązania spolaryzowanego CO w tym procesie.

- Wykazałem, że spośród konkurujących form: liniowego polikondensatu (RR)DACP-DFP-(SS)DACP-DFP, hemiaminalu oraz pary produktów makrocykl i woda, ta ostatnia jest termodynamicznie preferowana w temperaturach zbliżonych do warunków eksperymentu;
- Wykazałem, że możliwe są dwie ścieżki reakcji różniące się istotnie barierą reakcji i mechanizmem eliminacji wody – z udziałem izomeru R lub S (preferowana ścieżka) hemiaminalu (produktu przejściowego);
- Wyjaśniłem czynniki strukturalne (możliwość utworzenia wiązania wodorowego) i elektronowe wpływające na mechanizm reakcji, w szczególności ewolucję rozkładu gęstości elektronowej wiązania spolaryzowanego CO.

Wyjaśniłem mechanizm trzech reakcji obserwowanych w matrycy niskotemperaturowej, reakcji CS_2 z rodnikiem OH w obecności NO, reakcji rozszczepienia disiarczku dimetylu przez OH oraz fotoizomeryzacji 3-amino-1,2,4-triazolu, oraz wyjaśniłem udział wiązań CO, SO i NH w tych reakcjach.

- Zidentyfikowałem i opisałem szczegółowo cztery kanały reakcji w układzie $CS_2 + OH + NO$; pokazałem, że tworzenie wiązań CO i SO pełni istotną rolę w poszczególnych kanałach reakcji;
- Zidentyfikowałem i wyjaśniłem wpływ rodnika NO na tworzenie OCS z CS_2 i OH;
- Zidentyfikowałem i opisałem szczegółowo czynniki elektronowe warunkujące mechanizm reakcji w układzie $CH_3SSCH_3 + OH$; pokazałem, że tworzenie i ewolucja wiązania SO pełni istotną rolę w mechanizmie reakcji; pokazałem, że rozszczepie CH_3SSCH_3 w tej reakcji ma charakter utleniający;
- Postawiłem hipotezę, iż znaleziony i opisany mechanizm reakcji może wyjaśniać antyrodnikowe właściwości CH_3SSCH_3 i disiarczków organicznych;
- Wyjaśniłem i opisałem elektronowe aspekty mechanizmu spontanicznego odszczepienia wodoru w 3-amino-1,2,4-triazolu po wzbudzeniu wertykalnym do stanu $^1\pi\sigma^*$ i wskazałem

związek tego procesu z mechanizmem fotostabilności biomolekuł opisanym przez Domckiego i Sobolewskiego;

- Wykazałem kluczową rolę ewolucji rozkładu gęstości elektronowej w obszarze wiązania NH pod wpływem wzbudzenia wertykalnego 3-amino-1,2,4-triazolu, w szczególności powstanie asynaptycznego basenu ELF, rzadko obserwowanej cechy topologicznej, reprezentującego gęstość elektronową przeniesioną poza cząsteczkę w osi wiązania NH.

Wyjaśniłem wpływ wiązania SO na strukturalne i elektronowe właściwości 1,1,3,3-tetratlenku 1,3-ditietanu oraz jego zredukowanych pochodnych.

- Wykazałem, że obecność trójwiązalnego atomu S warunkuje deformację pierścienia ditietanowego;
- Wykazałem, że właściwości wiązań CS zależą od stopni utlenienia atomów siarki w cząsteczce (liczby grup SO), im wyższe stopnie utlenienia, tym bardziej kowalencyjny charakter wiązań.

Opisałem konkurencyjne procesy tworzenia wiązania wodorowego lub wiązania 2-cetrowego-3-elektronowego w kationach $[H_2X_2]^+$ zawierających istotnie różniące się elektroujemnością i polaryzowalnością atomy F, Cl i Br.

- Wykazałem, iż struktury typu $[HX\cdots XH]^+$ są preferowane dla cząsteczek zawierających atom Cl lub Br; obecność silnie elektroujemnego atomu F powoduje, iż jedynym możliwym minimum jest struktura z wiązaniem wodorowym;
- Wykazałem związek między naturą wiązania wodorowego w kompleksach $[HXH\cdots X]^+$ a energią dysocjacji kompleksu, najstabilniejszy jest kompleks $[HBrH\cdots Br]^+$, w którym wiązanie wodorowe wykazuje cechy wiązania kowalencyjnego; wykazałem związek między rodzajem atomu X o różnej elektroujemności i polaryzowalności a naturą wiązań w $[H_2X_2]^+$.

4.6 Bibliografia

- [1] A.D. Becke, K.E. Edgecombe, *J. Chem. Phys.*, **1990**, 92, 5397
- [2] M. Kohout, K. Pernal, F.R. Wagner, Y. Grin, *Theory Chem. Acc.*, **2004**, 112, 453
- [3] M. Kohout, *Int. J. Quantum Chem.*, **2004**, 97, 651
- [4] B. Silvi, A. Savin, *Nature*, **1994**, 371, 683
- [5] R.F.W. Bader, *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, Oxford University Press, Oxford, **1990**.
- [6] D. Heymann, S. M. Bachilo, R. B. Weisman, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 6317
- [7] A. L. Sobolewski, W. Domcke, *ChemPhysChem*, **2006**, 7, 561
- [8] D. Forney, M. E. Jacox, W. E. Thompson, *J. Chem. Phys.*, **1995**, 103, 1755
- [9] C. L. Lugez, M. E. Jacox, W. E. Thompson, *J. Chem. Phys.*, **1996**, 105, 3901

5. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo – badawczych, dydaktyczno-organizacyjnych, nawiązanej współpracy naukowej oraz działań w zakresie popularyzacji nauki

5.1 Dorobek naukowo-badawczy i współpraca naukowa.

Mój łączny dorobek naukowy przedstawia Tabela 2. Wśród siedemnastu prac opublikowanych po uzyskaniu stopnia doktora a nie należących do cyklu habilitacyjnego (załącznik 5) w trzech jestem pierwszym autorem, w tym w dwóch korespondencyjnym. Moja działalność naukowa koncentruje się w obrębie chemii kwantowej i chemii obliczeniowej, w szerokim zakresie metod i zagadnień badawczych od fotochemii do właściwości kryształów. Większość z prac poza cyklem habilitacyjnym powstała w ramach współpracy z grupami doświadczalnymi, pozostałe w ramach projektów o charakterze teoretyczno-obliczeniowym.

	LP	IF*)
Publikacje stanowiące osiągnięcie naukowe w formie monotematycznego cyklu publikacji [H1-H12]	12	30,178
Autorstwo lub współautorstwo publikacji naukowych w czasopismach znajdujących się w bazie JCR (całkowity dorobek)		
A. Przed uzyskaniem stopnia doktora	3	7,07
B. Po uzyskaniu stopnia doktora	29	92,62
Łączna liczba publikacji	32	99,69
Łączna liczba cytowań bez autocytowań		190
Liczba cytowań cyklu [H1-H12] bez autocytowań		28
h-index		9

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

Tabela 2. Zestawienie danych bibliometrycznych wg Web of Science z dnia 8 IV 2019.

Nawiązałem współpracę w ramach macierzystego Wydziału z osobami i grupami badawczymi:

- profesor Zofią Mielke i profesor Marią Wierzejewską (Zespół Spektroskopii Molekularnej i Fotochemii);
- profesorem Ryszardem Jakubasem i doktorem Maciejem Wojtasiem (Zespół Ferroelektryków i Ciekłych Kryształów);
- doktorem Januszem Gregolińskim (Zespół Nieorganicznej Chemii Supramolekularnej);

oraz współpracę międzynarodową z:

- profesor Małgorzatą Biczysko (International Centre for Quantum and Molecular Structures, Shanghai University);
- doktor Carole A. Morrison (School of Chemistry, The University of Edinburgh);
- profesorem Jürgiem Hutterem (Institute of Physical Chemistry, University of Zürich);
- profesorem Davidem G. Pettiforem (Department of Materials, University of Oxford);
- doktorem Michałem A. Kochamanem (Max Planck Institute for the Structure and Dynamics of Matter i Hamburg Centre for Ultrafast Imaging, Hamburg; obecnie Linköping University);

- doktorem Derekiem Wannem (School of Chemistry, The University of Edinburgh, obecnie University of York);

Odbyłem staże podoktorskie i naukowe pobyty zagraniczne w trzech ośrodkach:

1 X 2012 – 30 IX 2013	University of Zurich (Zurych, Szwajcaria) Institute of Physical Chemistry Staż podoktorski w grupie Prof. J. Huttera
8 VI – 3 IX 2012	The University of Edinburgh (Edynburg, Wielka Brytania) School of Chemistry i Edinburgh Parallel Supercomputing Center, projekt badawczy HPC Europa w grupie Dr. C. A. Morrison
21 IX – 20 XII 2010	The University of Edinburgh (Edynburg, Wielka Brytania) School of Chemistry i Edinburgh Parallel Supercomputing Center, projekt badawczy HPC Europa w grupie Dr. C. A. Morrison
1 II – 30 VII 2009	University of Oxford (Oksford, Wielka Brytania) Materials Science, staż podoktorski w grupie Prof. D.G. Pettifora
23 IX – 21 XII 2008	The University of Edinburgh (Edynburg, Wielka Brytania) School of Chemistry i Edinburgh Parallel Supercomputing Center, projekt badawczy HPC Europa w grupie Dr. C. A. Morrison

Uczestniczyłem w międzynarodowym projekcie badawczym:

‘COncergent Distributed Environment for Computational Spectroscopy (CODECS)’ będącym częścią międzynarodowego programu COST.

Efektem nawiązanej współpracy, a także projektów własnych były rezultaty badań teoretyczno-obliczeniowych z wykorzystaniem metod chemii kwantowej, metod chemicznej topologii kwantowej i metod typowych dla symulacji właściwości kryształów opublikowane w czasopismach międzynarodowych lub prezentowane na konferencjach, które dotyczyły zagadnień takich jak:

- mechanizm i ścieżka reakcji izomeryzacji kwasu 2-(1,2,4-triazol-3-yl) benzoesowego;
- wyjaśnienie mechanizmu stabilności ujemnie naładowanych agregatów kwasu aminosulfonowego; natura oddziaływań (natura wiązań, podział energii oddziaływania) i stabilność termodynamiczna kompleksu $\text{H}_3\text{N}-\text{SO}_3\cdots\text{NH}_3$;
- wyznaczenie ścieżki reakcji izomeryzacji obserwowanych w matrycach niskotemperaturowych kompleksów kwasu octowego i wody, wyznaczenie sum stanów, funkcji termodynamicznych i wykresów van ‘t Hoffa dla tworzenia konkurujących kompleksów;
- badanie produktów fotochemicznej reakcji formaldoksymu i kwasu azotowego (III), które posiadają nietypowy układ wiązań i stwarzają problemy obliczeniowe (niestabilność funkcji falowej);

- wyjaśnienie mechanizmu reakcji indukowanego światłem podwójnego przeniesienia protonu w kompleksie metanol-glioksal (badanie ścieżki reakcji, wykonanie podziału energii oddziaływania kompleksu metanol-glioksal metodą SAPT);
- symulacja różnymi metodami anharmonicznych częstości oscylacyjnych dla wybranych cząsteczek;
- symulacja wybranych właściwości kryształów związków organiczno-nieorganicznych (polaryzacja metodą fazy Berry'ego, stabilność konkurujących faz – diagram fazowy na podstawie zoptymalizowanych struktur krystalicznych i wyliczonych sum stanów i widm fononowych kryształów);
- badanie fotochemicznej reakcji w kryształach *N*-salicylideno-2-chloroaniliny (obliczenia energii w stanie S_0 i S_1 metodą sprzężonych klasterów CC2 dla wybranych struktur z trajektorii dynamiki molekularnej badanej reakcji);
- analiza przeniesienia protonu w stanach wzbudzonych sondy fluorescencyjnej - benzopirydopirymidyny;
- badanie monomerycznych i dimerycznych organicznych pochodnych galu (analizy topologicznie AIM i ELF natury wiązań chemicznych; obliczenia termodynamiczne dla form monomerycznych i dimerycznych badanych związków);
- poszukiwanie, optymalizacja i analiza względnej stabilności możliwych struktur kryształu $Mg(BH_4)_2$, badanie wpływu poprawek dyspersyjnych na energie oddziaływania w kryształach i względną entalpię swobodną faz;
- badania kompleksów z wielokrotnym przyległym wiązaniem wodorowym (termochemia, dynamika molekularna, widma NMR).

Kierowałem projektem badawczym:

29 III 2010 - 28 IX 2013 Kierownik projektu w grantie badawczym N N204 280738 w 38. konkursie projektów badawczych Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego.

„Badania kwantowochemiczne tlenków i ozonków fulerenu C_{70} i ich modyfikowanych endohedralnie analogów.”

Wyniki moich badań przedstawiałem na konferencjach i seminariach. Poniżej zamieszczam listę tych wystąpień i prezentacji, które nie były wymienione w punkcie 4.2.

Wykłady i seminaria:

15 XI 2010 School of Physics and Astronomy,
The University of Edinburgh
Crystalline Materials Group meeting.
Edynburg, Wielka Brytania
“Importance of van der Waals interactions for the ground state of $Mg(BH_4)_2$ ” – wykład na zaproszenie

V 2010 Seminarium Zespołu spektroskopii asocjatów, stanów przejściowych reakcji i strukturalnych przejść fazowych Wydziału Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego
 „Badania teoretyczne tlenków i ozonków C₇₀” - wykład na zaproszenie

V 2006 Departamento de Quimica, Faculdade de Ciencias e Tecnologia, Universidade de Coimbra – wykład na zaproszenie
 Coimbra, Portugalia
 Przedmiotem wykładu był dorobek powiązany z tematyką doktoratu.

Wykłady konferencyjne:

2. Andrzej Bil, *AAAA-DDDD quadruple hydrogen bond array - bonding, free energy surface and NMR spectra.*

XX. International Conference on Horizons in Hydrogen Bond Research
 15-20 IX 2013, Antwerpia (wykład na zaproszenie)

1. Andrzej Bil, *AAAA-DDDD quadruple hydrogen bond array - bonding, free energy surface and NMR spectra.*

COncergent Distributed Environment for Computational Spectroscopy (CODECS) conference,
 18-22 IV 2013, Madryt (wykład na zaproszenie)

Postery konferencyjne:

5. Andrzej Bil, Zofia Mielke

Bonding and stability of complexes originating from sulfamic acid.

XXI. International conference on horizons in hydrogen bond research.
 13-18 IX 2015, Wrocław

4. Karolina Haupa, Andrzej Bil, Austin Barnes, Zofia Mielke

Isomers of the acetic acid - water complex trapped in an argon matrix.

XXI. International conference on horizons in hydrogen bond research.
 13-18 IX 2015, Wrocław

3. Andrzej Bil, Zdzisław Latajka

Anharmonicity of HCl vibration in HOO-HCl, HOF-HCl and HOOH-HCl complexes. Ab initio study.

XVIIth International Conference on Horizons in Hydrogen Bond Research.
 1 – 8 IX 2007, Petersburg

2. Andrzej Bil, Zdzisław Latajka

Properties of hydrogen bonds in HOO-HCl open-shell complexes. Ab initio and topological study.

XVIth International Conference on Horizons in Hydrogen Bond Research.
 29VIII-4IX 2005, Roskilde

1. Andrzej Bil, Zdzisław Latajka

Hydrogen bonding in hydroperoxy radical complexes. Ab initio and topological study.

XVth International Conference on Horizons in Hydrogen Bond Research.
 16-21 IX 2003, Berlin

Inną formą mojej aktywności naukowej było wykonanie 34. recenzji prac naukowych i recenzji projektu badawczego oraz współorganizacja konferencji.

Recenzje w czasopismach:

Journal of Physical Chemistry, New Journal of Chemistry, Journal of Molecular Structure, Chemical Physics, Chemical Physics Letters, ChemPhysChem, Structural Chemistry, Vibrational Spectroscopy, Journal of Computational Chemistry

Recenzje projektów badawczych:

Ocena Eksperta w konkursie NCN (panel ST4): 1

Współorganizacja konferencji:

XXI. International conference on horizons in hydrogen bond research.
Wrocław, 13-18 IX 2015

Udział w komitetach redakcyjnych:

Redakcja książki abstraktów:
XXI. International conference on horizons in hydrogen bond research.
13-18th Sept. 2015. Eds. Andrzej Bil, Sławomir Berski, Justyna Krupa

Sukcesywnie podnosiłem moje kwalifikacje zawodowe uczestnicząc w kursach i szkoleniach.

Szkolenia:

‘Electron Localizability and Analysis of Chemical Bonding’
- I 2007, Drezno
- II 2008, Drezno
- III 2009, Drezno
‘MOLCAS workshop’
- IV 2006, Walencja
- VII 2007, Villars
‘MSSC2009 Ab initio modeling in Solid State Chemistry’
- 14-18 IX 2009, Londyn
‘2nd CP2K Tutorial’
- 7-11 II 2011, Zurych
‘Hybrid Quantum Mechanics/Molecular Mechanics Approaches to Biochemistry and Beyond’
- 11-15 II 2013, Lozanna
‘Academic English’
- Studium Intensywnej Nauki Języka Angielskiego UW, 14 XI 2017 – 29 I 2019

Certyfikaty:

Certificate in Advanced English - University of Cambridge, ESOL Examinations

5.2 Dorobek dydaktyczno-organizacyjny i popularyzatorski.

Aktywnie uczestniczę w procesie dydaktycznym na macierzystym Wydziale. Prowadzę lub prowadziłem w różnych okresach szereg zajęć głównie związanych tematycznie z chemią teoretyczną, elementami fizyki teoretycznej i elementami programowania, ale także szereg przedmiotów z innych dziedzin chemii. Prowadziłem zajęcia dydaktyczne w języku angielskim. Sukcesywnie wprowadzałem nowe przedmioty do oferty dydaktycznej wydziału. Prowadziłem także wykład specjalistyczny dla naukowców – użytkowników Wrocławskiego Centrum Sieciowo Superkomputerowego. Sprawowałem opiekę naukową nad pracami magisterskimi i licencjackimi. Zostałem nagrodzony za działalność dydaktyczną i organizacyjną.

Autorskie wykłady prowadzone na Wydziale:

Programowanie w języku C++ - wykład specjalistyczny od roku akad. 2002/2003

Wybrane zagadnienia mechaniki kwantowej – monograficzny dla studentów i doktorantów – od roku akad. 2006/2007

Zastosowania fizyki statystycznej do opisu zjawisk fizykochemicznych – monograficzny dla studentów i doktorantów – od roku akad. 2006/2007

Inne wykłady kursowe prowadzone na Wydziale:

Chemia kwantowa – studia dzienne

Przedmiot specjalizacyjny – na kierunku Informatyka Chemiczna

Chemia teoretyczna – studia magisterskie zaoczne

Inne wykłady wprowadzone do oferty dydaktycznej Wydziału:

Siły i równowaga w układach molekularnych

Molecular driving forces

Opieka naukowa/promotorska:

Zakończone prace magisterskie: 4

Zakończone prace licencjackie: 2

Inna działalność dydaktyczna:

Seminaria i laboratoria w Zakładzie chemii teoretycznej (macierzysty), Zakładzie chemii analitycznej, Zakładzie chemii dla przyrodników, Zakładzie chemii nieorganicznej, Zakładzie chemii organicznej, Zakładzie dydaktyki chemii

Inne wykłady:

Cykl wykładów monograficznych „Teoretyczne podstawy dynamiki Car’a-Parinello” dla użytkowników Wrocławskiego Centrum Sieciowo Superkomputerowego w roku akad. 2007/2008.

Uczestniczę w życiu wspólnoty akademickiej Wydziału i Uczelni. Dzięki zaufaniu Koleżanek i Kolegów mam wpływ na wybór władz Uczelni. Dzięki moim staraniom kilkoro studentów korzystało z międzynarodowej wymiany studenckiej i wykonywało projekty badawcze pod kierunkiem prof. Małgorzaty Biczysko.

Działalność organizacyjna:

Członek kolegium elektorów UWr w kadencji:
2016-2020; 2012-2016; 2008-2012

Opiekun studiów

Nawiązanie współpracy z prof. Małgorzatą Biczysko pracującą wówczas w grupie naukowej prof. Vincenzo Barone (University of Napoli Federico II) w celu wymiany studentów w ramach programu Erasmus/Sokrates.

Od roku 1998 regularnie uczestniczę w propagowaniu zainteresowań naukowych wśród społeczności lokalnej, głównie młodzieży i najmłodszych, prowadząc wykłady i eksperymenty chemiczne.

Działalność popularyzatorska:

Udział w organizacji licznych edycji Festiwalu Nauki.

Wykład popularnonaukowy na zaproszenie LO w Dzierżoniowie (11 II 2005) oraz VII LO we Wrocławiu.

Nagrody:

22 XI 2006

Nagroda rektorska za osiągnięcia dydaktyczne i organizacyjne uzyskane w roku 2005.

Andrzej Bil