

Dr Anna Ignaczak

AUTOREFERAT



Katedra Chemii Teoretycznej i Strukturalnej

Uniwersytet Łódzki

Łódź 2011

Spis treści:

Problematyka opisywana w jednotematycznym cyklu publikacji stanowiących osiągnięcie naukowe zgłoszone do postępowania habilitacyjnego

1. Wstęp.....	1
2. Ogólna postać Hamiltonianu	2
3. Metoda badań reakcji adiabatycznych.....	5
4. Metoda badań reakcji nieadiabatycznych.....	8
5. Wyniki badań	10
6. Podsumowanie osiągnięć.....	23

Ogólny opis działalności naukowej przed zgłoszeniem wniosku habilitacyjnego

Życiorys.....	25
Opis pracy naukowej.....	26
Udział w projektach badawczych	36
Międzynarodowe lub krajowe nagrody za działalność naukową.....	36
Referaty wygłoszone na konferencjach.....	36

**PROBLEMATYKA OPISYWANA
W JEDNOTEMATYCZNYM CYKLU
PUBLIKACJI
STANOWIĄCYCH OSIĄGNIĘCIE NAUKOWE
ZGŁOSZONE
DO POSTĘPOWANIA HABILITACYJNEGO**

1. Wstęp

Osiągnięcie naukowe zgłoszone do postępowania habilitacyjnego stanowi cykl siedmiu publikacji **JCP1-JCP7** (podanych na str. 1 Spisu publikacji: w polskiej wersji - Załącznik 8 oraz w wersji angielskiej - Załącznik 9), z których trzy są wyłącznie mojego autorstwa, zaś w czterech współautorem jest Profesor Wolfgang Schmickler z Uniwersytetu w Ulm w Niemczech. Oświadczenie Prof. Schmicklera odnośnie jego udziału w powstawaniu wspólnych prac zamieszczone jest w Załączniku 11. **Tematem tego cyklu prac są badania teoretyczne wpływu drgań wewnątrzcząsteczkowych na kinetykę oraz mechanizm elektrochemicznej redukcji, ze szczególnym uwzględnieniem reakcji, w których następuje rozerwanie wiązania.**

Badania przedstawione w tych publikacjach dotyczą reakcji redukcji związków chemicznych na granicy faz metal-roztwór. Procesy takie należą do podstawowych reakcji elektrochemicznych i odgrywają istotną rolę w wielu dziedzinach: w fizyce, w chemii, w biologii, a także w medycynie. Aczkolwiek sam akt przeniesienia elektronu pomiędzy donorem a akceptorem wydaje się dość prosty, mechanizm takich reakcji bywa bardzo złożony, zwłaszcza jeśli przebiega pomiędzy układami chemicznymi o bardzo odmiennych własnościach. Tak właśnie jest w przypadku reakcji zachodzących na granicy faz metal-roztwór. Zmiana stanu elektronu wiąże się tu nie tylko z przejściem z szerokiego pasma energetycznego elektrody na dyskretny poziom energetyczny w cząsteczce, ale także z fazy stałej do fazy ciekłej. Analiza takich procesów jest bardzo trudna, gdyż ich przebieg zależy od bardzo wielu czynników, takich jak własności metalu, rozpuszczalnika, reagującej cząsteczki oraz oddziaływań pomiędzy nimi. Stopień komplikacji wzrasta, jeśli uwzględni się, że reakcje takie mogą przebiegać według dwóch różnych mechanizmów: adiabatycznego – kiedy oddziaływanie pomiędzy reagentem i elektrodą jest silne, i nieadiabatycznego – kiedy takie oddziaływanie jest słabe. W tym drugim przypadku dużą rolę mogą odgrywać efekty kwantowe związane z różnymi stanami wibracyjnymi reagenta.

Ze względu na opisaną powyżej złożoność procesów elektrochemicznych, w analizie teoretycznej stosuje się zwykle szereg przybliżeń, a poszukiwania modelu, który przy tych uproszczeniach uwzględniałby najważniejsze aspekty tych zjawisk, właściwie opisywał ich przebieg i pozwalał badać wpływ różnych czynników, wciąż trwają.

Jednym z twórców relatywnie nowej teorii opisującej elektrochemiczne procesy wymiany elektronu, jest Prof. Wolfgang Schmickler. Podczas studiów podoktoranckich

pod jego kierunkiem oraz stażów, które odbyłam na Uniwersytecie w Ulm, miałam okazję poznać podstawy tzw. modelu Andersona-Newnsa-Schmicklera oraz modyfikacje, jakie do Hamiltonianu wprowadzili W. Schmickler, M. T. M Koper i G. A. Voth w celu uwzględnienia zmian struktury reagenta zachodzących podczas reakcji. Podczas pierwszego stażu w 1999 r. na Uniwersytecie w Ulm zawiązała się moja współpraca z Prof. Schmicklerem, która trwa do dnia dzisiejszego. Zapoczątkowała ona moje badania nad procesami zachodzącymi pomiędzy elektrodą a cząsteczką znajdującą się w roztworze. Zapewniła mi także okresowy dostęp do szybkich komputerów, co miało duże znaczenie w realizacji części pracy.

W cyklu publikacji JCP1-JCP7 przedstawione jest zastosowanie rozszerzonego modelu Hamiltonianu oraz metody symulacyjnej do analizy wpływu zmian struktury cząsteczki redukowanej elektrochemicznie oraz parametrów, takich jak lepkość rozpuszczalnika, siła oddziaływania z elektrodą czy temperatura, na kinetykę oraz mechanizm reakcji ze szczególnym uwzględnieniem redukcji halogenków tert-butyłu. Wybór tej grupy związków będzie szczegółowo wyjaśniony dalej. W badaniach nad reakcjami adiabatycznymi zastosowałam metodę symulacyjną, zaś stałe szybkości reakcji nieadiabatycznych zostały wyprowadzone z teorii zaburzeń. W obu przypadkach kody programów obliczeniowych napisane zostały przeze mnie. W kolejnych częściach tego komentarza przedstawię najważniejsze elementy zastosowanego modelu, wyniki przeprowadzonych z jego pomocą badań nad reakcjami, w których nie zachodzi dysocjacja wiązania, a następnie wyniki uzyskane dla redukcji chlorku oraz bromku tert-butyłu, a także analizę porównawczą kinetyki dla tych dwóch związków przeprowadzoną dla efektów temperaturowych.

2. Ogólna postać Hamiltonianu

We wszystkich pracach tworzących jednotematyczny cykl publikacji JCP1-JCP7 badane były reakcje, w których cząsteczka redukowana nie jest adsorbowana na powierzchni elektrody, lecz pozostaje w roztworze oddzielona od powierzchni metalu przynajmniej jedną warstwą rozpuszczalnika. Wykorzystana została postać Hamiltonianu, który ogólnie można zapisać jako sumę:

$$H = H_e + H_{ph} + H_{in} \quad (\text{A1})$$

Poszczególne składniki Hamiltonianu H to kolejno:

H_e - to część operatora energii związana z elektronem. Ma ona postać sumy i zawiera energie stanów elektronowych reagenta oraz metalu, ich liczby obsadzeń, a także uwzględnia ich wzajemne oddziaływania.

Do opisu stanu elektronu w metalu zastosowana jest teoria pasmowa. Mamy tutaj do czynienia z ciągłym, szerokim pasmem quasi-swobodnych elektronów, co do którego zakładamy, że ma ono stałą gęstość ρ . W metalu mamy zatem zbiór wielu jednoelektronowych stanów φ_k o energiach ε_k . Najwyższy zajęty stan elektronowy w metalu to oczywiście poziom Fermiego. W cząsteczce zredukowanej sytuacja elektronu jest zupełnie inna. Tu mamy do czynienia ze stanami dyskretnymi, zatem własności reagenta będą opisane za pomocą najniższego pustego orbitalu (LUMO), do którego będzie przeniesiony elektron z metalu. W przypadku redukcji cząsteczek jest to orbital antywiązący φ_a o energii ε_a . Kluczowe dla transferu elektronu jest położenie tego stanu energetycznego ε_a względem poziomu Fermiego metalu. Transfer elektronu nastąpi, jeżeli energia ta będzie zbliżona do lub poniżej poziomu Fermiego - wówczas pustemu orbitalowi molekularnemu odpowiada stan w metalu obsadzony elektronem. Zwykle energia orbitalu antywiążącego ε_a jest wyższa niż poziom Fermiego metalu, jednak nie jest ona stała – zmienia się nieustannie pod wpływem oddziaływania cząsteczki zarówno z metalem jak i rozpuszczalnikiem. Nieustanne fluktuacje konfiguracji cząsteczek rozpuszczalnika oraz drgania samej cząsteczki powodują podwyższanie i obniżanie energii ε_a , dzięki czemu może znaleźć swój obsadzony odpowiednik w metalu.

Dodatkowo, oddziaływanie cząsteczki z metalem powoduje sprzężenie stanu molekularnego z ciągłym pasmem stanów elektronowych w metalu oraz przeskok elektronu, co opisane jest kolejnym członem sumy tworzącej Hamiltonian elektronowy H_e . Zawiera on elementy macierzowe V_k (całki przeskoku elektronu postaci: $\int \varphi_a^* H_{HF} \varphi_k d\tau$) oraz operatory kreacji i anihilacji odpowiadające stanom „ k ” w metalu i „ a ” w cząsteczce. Powoduje to „rozmycie” dyskretnego poziomu nieobsadzonego w cząsteczce i w konsekwencji rozszerzenie obszaru energii dostępnych dla elektronu w zredukowanej cząsteczce.

Różnica pomiędzy modelem Andersona-Newnsa a wersją zaproponowaną przez Schmicklera polega głównie na tym, że w tym drugim przypadku pominięte są różne stany

spinowe. Uwzględnienie tylko jednego stanu spinowego jest uzasadnione tym, że w badanej przez nas reakcji oddziaływanie pomiędzy metalem a cząsteczką jest relatywnie słabe i nie jest tworzone pomiędzy nimi wiązanie chemiczne, zatem tylko jeden stan spinowy jest zajęty przez elektron. Oddziaływanie to jest jednak wystarczająco silne, aby utworzył się stan równowagi elektronowej pomiędzy donorem i akceptorem elektronów.

H_{ph} - to część fononowa Hamiltonianu i opisuje ona zmiany energii związane z różnymi możliwymi konfiguracjami rozpuszczalnika. Te ostatnie modelowane są jako zbiór oscylatorów harmoniczných; operator H_{ph} uwzględnia także oddziaływanie rozpuszczalnika z cząsteczką redukowaną.

Zarówno H_e jak i H_{ph} zachowują tę samą postać niezależnie od rodzaju reagenta, którego specyficzne własności uwzględnione są dopiero w ostatniej części Hamiltonianu H zapisanego we wzorze (A1):

H_{in} – to człon, który opisuje wewnętrzną reorganizację reagenta w procesie redukcji. Odgrywa on bardzo ważną rolę w moich badaniach i w poszczególnych pracach był przeze mnie stosowany w różnej postaci. Zgodnie z ideą zaproponowaną przez Kopera, Votha i Schmicklera [Chem. Phys Lett. 282 (1998) 100; Electrochem. Comm. 1 (1999) 402], ogólna formuła jest sumą udziałów pochodzących od energii potencjalnych substratu (V_i) oraz produktu (V_f) i zależy od liczby obsadzeń elektronem n_a orbitalu LUMO w stanie początkowym (forma utleniona). Zatem, n_a jest swego rodzaju miarą postępu reakcji przeniesienia elektronu:

$$H_{in} = (1 - n_a)V_i + n_aV_f \quad (A2)$$

Energie potencjalne V_i oraz V_f są funkcjami tej cechy struktury, której modyfikacja może mieć znaczący wpływ na przebieg redukcji. Najczęściej jest to długość wiązania (lub średnia długość kilku równocennych wiązań), która zwykle w formie zredukowanej jest większa niż w utlenionej, a w skrajnych przypadkach dochodzi do dysocjacji wiązania. W pracach Kopera i Votha [Chem. Phys Lett. 282 (1998) 100] oraz Schmicklera i Kopera [Electrochem. Comm. 1 (1999) 402] do opisu V_i i V_f użyte zostały proste funkcje – model oscylatora harmonicznego w przypadku, gdy transfer elektronu powoduje rozciągnięcie wiązania bez jego rozerwania, oraz potencjał Morse'a dla dysocjacyjnej redukcji. Te postaci potencjałów wykorzystałam w pierwszym etapie prac nad swoim modelem, w którym połączenie potencjału adiabatycznego, wyprowadzonego z wyżej opisanego

Hamiltonianu, z metodą stochastycznej dynamiki molekularnej pozwalało nie tylko obliczyć podstawowe parametry charakteryzujące kinetykę reakcji, ale także zbadać jej mechanizm w kontekście wewnątrzcząsteczkowej reorganizacji reagenta.

W pracach nad redukcją halogenków tert-butyłu wprowadziłam zasadniczą modyfikację: model zmian energii związanych z wewnątrzcząsteczkową reorganizacją reagenta został oparty na wynikach przeprowadzonych przeze mnie obliczeń kwantowych, co daje bardziej realistyczny opis dla tych związków. Dalsza konstrukcja modelu teoretycznego pozwalającego studiować kinetykę i mechanizm reakcji zależy od tego, czy jej przebieg jest adiabatyczny czy nieadiabatyczny.

3. Metoda badań reakcji adiabatycznych

Gdy oddziaływanie pomiędzy elektrodą i cząsteczką jest silne, wyprowadza się postać analityczną funkcji opisującej adiabatyczną powierzchnię potencjału. Stosuje się tu szereg przybliżeń, z których najważniejsze to:

- a) podobnie jak w modelu Marcusa zbiór indywidualnych współrzędnych położenia cząsteczek rozpuszczalnika zastąpiony jest jedną wspólną współrzędną uogólnioną. Jej wartość w chwili początkowej wynosi 0 – odpowiada to konfiguracji rozpuszczalnika wokół formy utlenionej reagenta w stanie podstawowym, zaś w stanie końcowym, gdy powstanie forma zredukowana, wynosi 1. Zmiany energii w obu stanach opisane są modelem oscylatora harmonicznego o stałej siłowej równej energii reorganizacji rozpuszczalnika λ pomnożonej przez 2.

W efekcie tego przybliżenia końcowy potencjał jest funkcją tylko dwóch współrzędnych – jedna reprezentuje wypadkowe zmiany konfiguracyjne rozpuszczalnika (zmienna x), zaś druga zmiany strukturalne zachodzące wewnątrz cząsteczki zredukowanej (zmienna y).

- b) W odniesieniu do oddziaływań cząsteczki z elektrodą zastosowane jest tzw. przybliżenie szerokiego pasma. Wprowadza się pojęcie Δ – szerokości rozmycia poziomu energetycznego antywiążącego w cząsteczce, który charakteryzuje siłę oddziaływania metal-cząsteczka. Obrazuje ona efekt sprzężenia stanu antywiążącego w cząsteczce z pasmem zajętych stanów elektronowych w metalu. Powoduje ono, że zamiast jednego dyskretnego poziomu energetycznego w cząsteczce mówimy o

gęstości stanów ρ o szerokości pasma Δ . To niby-pasmo jest zapełnione do wartości poziomu Fermiego gęstością elektronową, którą cząsteczka współdzieli z metalem, zatem poziom w cząsteczce jest tylko częściowo obsadzony.

Użycie w obliczeniach przybliżenia szerokiego pasma jest uzasadnione, gdyż zwykle szerokość pasma w metalu jest dużo większa niż zakres Δ rozmycia energii stanu antywiążącego w cząsteczce. Gdy stan molekularny „a” ma energię poza obszarem pasma w metalu, pozostaje on stanem dyskretnym. Gdy znajdzie się wystarczająco wewnątrz zakresu pasma metalu, stan ε_a przekształca się w wirtualny stan posiadający określoną szerokość Δ . W takim przypadku Δ nie zależy od energii elektronowej i można przyjąć, że ma stałą wartość.

Przy tych założeniach, oraz stosując metodę funkcji Greena, można wyprowadzić z opisanego wyżej Hamiltonianu ostateczną postać adiabatycznej powierzchni potencjału, która jest następująca:

$$E(x, y) = \varepsilon_a \langle n_a \rangle + \lambda x^2 + \frac{\Delta}{2\pi} \ln \left(\frac{\varepsilon_a^2 + \Delta^2}{\varepsilon_a^2 + \Delta^2} \right) + V_i(y) \quad (\text{A3})$$

gdzie pierwszy człon sumy zawiera wyrażenia na energię elektronową ε_a oraz liczbę obsadzeń orbitalu antywiążącego cząsteczki $\langle n_a \rangle$ postaci:

$$\varepsilon_a(x, y) = \varepsilon_a - 2\lambda x + V_f(y) - V_i(y) \quad (\text{A4})$$

$$\langle n_a \rangle = (1/\pi) \text{arc cot}(\varepsilon_a/\Delta) \quad (\text{A5})$$

W równaniu (A4) ε_a oznacza energię stanu antywiążącego cząsteczki i w najprostszym przypadku wynosi $\varepsilon_a = \lambda + \eta$, gdzie η to nadpotencjał elektrody. W późniejszych pracach przyjęta została konwencja, w której znak nadpotencjału jest uwzględniony we wzorze na ε_a , a wyniki analizowane są w odniesieniu do jego wartości bezwzględnej. Dla związków badanych w pracach JCP3 i JCP4 wyrażenie na energię ε_a zawiera dodatkowo człon opisujący efekty entropowe, związane z różnicą w częstotliwościach drgań wiązań w formie utlenionej i zredukowanej.

Wykresy takich powierzchni potencjału są trójwymiarowe – trzecim wymiarem jest energia układu. Ich ukształtowanie zależy w znacznym stopniu od postaci potencjałów V_i i V_f . W przypadku niewielkich zmian struktury cząsteczki obszary substratu i produktu mają

lokalnie kształty zbliżone do paraboloid eliptycznych, a oddzielone są od siebie barierą energetyczną, na której charakterystyczny jest punkt siodłowy (SP) o najniższej energii. W przypadku drugim, gdy redukcja zachodzi z rozerwaniem wiązania, obszar substratu także ma kształt paraboloidy eliptycznej, natomiast obszar produktu przyjmuje kształt szerokiej doliny wydłużonej w kierunku y . Wykresy konturów lub trójwymiarowe powierzchnie potencjału dla obu przypadków przedstawione zostały w poszczególnych pracach cyklu publikacji: dla przypadku pierwszego w pracach JCP3 i JCP4, zaś dla przypadku drugiego w pozostałych pięciu publikacjach.

Powierzchnie potencjału połączyłam z algorytmem symulacyjnym zaproponowanym przez S. M. Kasta, J. Brickmanna i współpracowników [J. Chem. Phys. 100 (1994) 566; J. Chem. Phys. 104 (1996) 3732]. Jest to metoda stochastycznych zderzeń przebiegających zgodnie z równaniem Langevina, w której cząsteczka centralna o masie m_1 podlega zderzeniom z cząsteczkami rozpuszczalnika o masie m_2 , przy czym zakłada się, że te ostatnie nie oddziałują ze sobą. Algorytm symulacyjny ma ogólną postać:

$$r_{n+1} = (2 - \alpha)r_n - r_{n-1} + \alpha r_{n-2} + 2\alpha u_n dt + a_s (dt)^2 \quad (\text{A6})$$

gdzie r oznacza położenie w danym kroku (n to numer kroku), dt to krok czasowy w symulacji, u_n i a_s to odpowiednio prędkość oraz przyspieszenie reagenta. W zadanej temperaturze T prędkości u_n w tych zderzeniach są generowane losowo zgodnie z rozkładem Maxwella-Boltzmanna. Parametr α zdefiniowany jest jako $\alpha = m_2 / (m_1 + m_2)$ i jest ściśle związany z lepkością rozpuszczalnika γ poprzez relację: $\gamma = 2\alpha / dt$.

Strategia ta była wcześniej stosowana przez A. M. Kuznetsova i W. Schmicklera [Chem. Phys. Lett. 327 (2000) 3], jednak tylko w ujęciu jednowymiarowym, czyli kinetyka reakcji badana była tylko w zależności od zmian konfiguracyjnych rozpuszczalnika, nie uwzględniała zatem wpływu wewnętrznej reorganizacji reagenta. Wprowadzenie reorganizacji reagenta jako drugiego wymiaru niesie ze sobą szereg komplikacji. Ze względu na to, że model potencjału opisujący takie efekty zależy od dwóch zmiennych, x oraz y , algorytm symulacyjny musi być zastosowany do każdego z tych kierunków osobno. Ponieważ z reguły częstotliwość drgań wiązania w reagentcie (ω_y) jest dużo wyższa aniżeli częstotliwość zmian konfiguracyjnych w rozpuszczalniku (ω_x), w każdym kierunku zastosowany został inny krok czasowy, dt_x i dt_y , zaś związek pomiędzy nimi definiowała relacja: $dt_x / dt_y = \omega_y / \omega_x$. We wszystkich symulacjach przyjęto, że częstotliwość

kolektywnych drgań rozpuszczalnika wynosi 1 ps^{-1} , co odpowiada czasowi relaksacji typowych rozpuszczalników, który jest bliski 1 ps. Kolejny, niebanalny problem stanowiła kwestia współczynnika lepkości dla obu kierunków. Zagadnieniu temu poświęciłam dość dużą część moich badań i zostanie ono szerzej opisane w części prezentującej wyniki.

Pojedyncza stała szybkości reakcji zachodzącej w zadanych warunkach otrzymana została jako odwrotność średniego czasu t_{av} potrzebnego na to, aby układ przeszedł z obszaru odpowiadającego stanom energetycznym substratu do obszaru produktu pokonując przy tym barierę energetyczną pomiędzy nimi. W zależności od warunków reakcji, do obliczenia średniej t_{av} koniecznych było od jednego tysiąca do kilku tysięcy przebiegów, gdzie każdy z nich rozpoczynał się w minimum o współrzędnych (0,0), które odpowiada stanowi początkowemu reakcji, a kończył po przekroczeniu bariery.

4. Metoda badań reakcji nieadiabatycznych

Kiedy oddziaływanie pomiędzy donorem i akceptorem elektronu jest bardzo słabe, na stałą szybkości reakcji mogą mieć wpływ efekty kwantowe związane z różnymi stanami wibracyjnymi cząsteczki przed i po redukcji. Mogą mieć one zwłaszcza znaczenie, gdy różnica energii pomiędzy dwoma sąsiednimi stanami wibracyjnymi jest relatywnie duża w porównaniu z energią termiczną $k_B T$. Należy zatem uwzględnić specyfikę widm energetycznych drgań substratu i produktu. Zgodnie z teorią Levicha-Dogonadze [Adv. Chem. Electrochem. Eng. 4 (1966) 249], gdy oddziaływanie pomiędzy elektrodą i reagentem jest niewielkie, można je potraktować w Hamiltonianie jako zaburzenie i do obliczenia stałej szybkości reakcji zastosować rachunek zaburzeń pierwszego rzędu. Również w tym przypadku zastosowane zostało założenie szerokiego pasma w metalu. Dodatkowo zostało przyjęte, że, podobnie jak w reakcjach adiabatycznych, drgania rozpuszczalnika mają charakter klasyczny, zaś kwantowe efekty wynikają tylko z przejść pomiędzy stanami wibracyjnymi dwóch form cząsteczki. Pozwala to, w połączeniu z formalizmem funkcji Greena, wyprowadzić analityczny wzór na stałą szybkości reakcji, przy czym jej ostateczna postać zależy od wspomnianej już specyfiki widm energetycznych cząsteczki w stanie początkowym i końcowym. Ma to duże znaczenie, gdyż jednym z ważniejszych elementów tego wyrażenia jest współczynnik Francka-Condon opisujący prawdopodobieństwo przejścia pomiędzy dwoma stanami jako:

$$C_{nm} = \left| \int \chi_{in}^*(y) \chi_{fm}(y) dy \right|^2 \quad (\text{A7})$$

gdzie χ_{in} , χ_{fm} to funkcje własne stanów wibracyjnych substratu (i) i produktu (f). Kiedy dla obu form, utlenionej i zredukowanej, stanem podstawowym jest stan związany, oba widma są dyskretne, gdy jednak zachodzi dysocjacja, stan końcowy jest stanem niezwiązanym i można spodziewać się, że będzie to widmo ciągłe.

Ostateczne wzory na stałe szybkości reakcji w tych dwóch przypadkach mają postać:

a) gdy redukcja powoduje niewielkie zmiany w strukturze reagenta, wówczas:

$$k_q = \frac{A}{\hbar} \pi \sum_n \frac{\exp\left(-\frac{E_n}{k_B T}\right)}{Z} \sum_m C_{nm} \operatorname{erfc}\left(\frac{\lambda - e_0 \eta + E_m - E_{\min,f} - E_n + E_{\min,i}}{\sqrt{4\lambda k_B T}}\right) \quad (\text{A8})$$

gdzie E_n i E_m to energie stanów wibracyjnych odpowiednio substratu i produktu, $E_{\min,i}$ i $E_{\min,f}$ to energie substratu i produktu w stanie równowagowym, e_0 to ładunek jednostkowy, T – temperatura, k_B – stała Boltzmana. W stanie równowagowym energie swobodne substratu i produktu są jednakowe, zatem wartości $E_{\min,i}$ i $E_{\min,f}$ znoszą się, co prowadzi do uproszczonego wzoru zamieszczonego w artykule JCP4 (równanie 7 w JCP4).

b) gdy redukcja powoduje dysocjację wiązania, to:

$$k_q = \frac{A}{\hbar} \pi \sum_m \frac{\exp\left(-\frac{E_m}{kT}\right)}{Z} \int_0^\infty dE_f M_{fm} \operatorname{erfc}\left(\frac{\lambda - e_0 \eta + E_f - \langle E_f \rangle - E_m + \langle E_m \rangle}{(4\lambda kT)^{1/2}}\right) \quad (\text{A9})$$

W tym przypadku występują średnie termiczne energie dla stanów końcowych $\langle E_f \rangle$ i początkowych $\langle E_m \rangle$ względem wszystkich konfiguracji rozpuszczalnika, a energia mierzona jest względem poziomu Fermiego, przyjętego za zerowy. Aby zachować w niniejszym opracowaniu notację stosowaną w publikacjach, we wzorze (A9) użyto indeksu „ m ” dla oznaczenia stanu podstawowego substratu (podczas gdy we wzorze (A8) zastosowany on jest do opisu produktu) oraz symbolu M_{fm} dla współczynnika Francka-Condon. W obu wzorach Z oznacza funkcję partycji, zaś A opisuje siłę oddziaływania układu z metalem.

W teorii tej kluczowe dla ostatecznych wyników są naturalnie funkcje oraz wartości własne stanów wibracyjnych. Bliższy opis tych wielkości zostanie podany w streszczeniu poszczególnych artykułów.

5. Wyniki badań

W pierwszej pracy, **JCP1**, dwuwymiarowy (2D) model adiabatyczny $E(x,y)$ uwzględniający efekty dysocjacji wiązania w cząsteczce zredukowanej został przetestowany pod kątem jego zastosowania do badania wpływu różnych warunków reakcji na kinetykę oraz mechanizmu reakcji. Na tym etapie do opisu zmian energii związanych z drganiami wewnątrzcząsteczkowymi zastosowany został potencjał Morse'a z arbitralnie wybranymi parametrami, które nie odpowiadały żadnemu konkretnemu systemowi chemicznemu. Kontury powierzchni potencjału uzyskane przy tym założeniu zostały pokazane dla stanu równowagowego $\eta=0$ V oraz dla nadpotencjału $\eta=-1.4$ V na Wykresie 1 w JCP1. Głównym celem było określenie, na ile dwuwymiarowy model symulacyjny prawidłowo przewiduje trendy w takich własnościach, jak stała szybkości k czy współczynnik przejścia α , w zależności od warunków reakcji. Zbadana została też możliwość analizowania różnych prawdopodobnych ścieżek reakcji, w szczególności zjawiska tzw. *unikania punktu siodłowego* na powierzchni potencjału, co pozwala określić czy reakcja przebiega według mechanizmu energetycznie najkorzystniejszego.

Wyniki potwierdziły, że proponowany model prawidłowo opisuje najważniejsze aspekty badanego procesu. Zwiększanie nadpotencjału η lub siły oddziaływania pomiędzy cząsteczką i elektrodą Δ powodowało wzrost stałej szybkości reakcji, a w pierwszym przypadku także zmniejszanie współczynnika przejścia α (Tabele 1 i 2 oraz Wykres 2 w JCP1). Obliczony został także współczynnik transmisji elektronu κ jako stosunek stałej szybkości k otrzymanej z symulacji do analogicznej stałej k_{TST} obliczonej dla układu dwuwymiarowego z teorii stanu przejściowego. Jego wartości były znacznie poniżej 1 (Wykresy 4-6 w JCP1), co wskazywało na zasadnicze różnice pomiędzy tymi dwiema metodami. Nie jest to zaskakujące, jako że teoria stanu przejściowego nie uwzględnia w swojej formule lepkości rozpuszczalnika. Efekt ten jest brany pod uwagę w teorii Kramersa [Physica 7 (1940) 284], jednak i w tym przypadku porównanie z wynikami symulacji wskazało na znaczne różnice. Metoda symulacyjna wykazała dodatkowo prawidłowy przebieg zmian szybkości reakcji w funkcji współczynnika lepkości γ (Wykresy 5 i 6 w JCP1). Zgodnie z wcześniejszymi teoriami, przewiduje ona najpierw wzrost, a potem stopniowe zmniejszenie współczynnika transmisji elektronu wraz ze wzrostem lepkości rozpuszczalnika, pozwala zatem określić zakres lepkości, dla których w danych warunkach reakcja przebiega najszybciej.

Analiza trajektorii kilku przebiegów wykazała, że przy założonych cechach układu, tzn. dość wysokiej częstotliwości drgań dysocjującego wiązania, w ostatniej fazie, tuż przed przejściem granicy bariery energetycznej, zmiany energii są głównie związane z rozciąganiem tego wiązania, a nie z reorganizacją rozpuszczalnika. Obrazuje to niemal liniowy i równoległy do kierunku y końcowy kształt trajektorii (Wykres 3 w JCP1). Jednocześnie stwierdzono, że bariera przekraczana jest przy różnych konfiguracjach rozpuszczalnika reprezentowanych przez współrzędną x . Podjęta została także pierwsza próba przybliżonego oszacowania efektu unikania punktu siodłowego (Wykres 7 w JCP1). W tej pracy bazowała ona na końcowych wartościach współrzędnej uogólnionej x , które odpowiadały konfiguracjom rozpuszczalnika pomiędzy obszarem punktu siodłowego i stanem końcowym po redukcji. Stwierdzono, że zjawisko to odgrywa istotną rolę w przebiegu reakcji i że silnie zależy od współczynnika lepkości. Wyjaśnia to znaczne różnice pomiędzy wynikami uzyskanymi z symulacji a tymi, jakie przewidywała teoria Kramersa.

Bardzo ważna dla moich dalszych badań była przedstawiona w tej publikacji na Wykresie 6 wstępna analiza zależności wyników od relacji pomiędzy lepkością rozpuszczalnika (lepkość zewnętrzna γ_x), a lepkością „odczuwaną” w symulacjach przez dysocjujące wiązanie reagenta (lepkość wewnętrzna γ_y). Dzięki temu, że na tym etapie prac każdą z lepkości zdefiniowałam w programie jako niezależny parametr, model pozwolił na przedyskutowanie wpływu każdego z nich osobno na stałe szybkości reakcji, a także na zjawisko unikania punktu siodłowego. Wyniki wyraźnie pokazały, że anizotropia lepkości ma istotne znaczenie dla właściwego opisu badanych procesów.

Drgania wiązań w cząsteczkach charakteryzuje zwykle dużo większa częstotliwość aniżeli uśredniona częstotliwość zmian konfiguracyjnych w roztworze. Jeśli tak, to można przyjąć, że rozciąganie i kurczenie wiązania odbywa się w swego rodzaju mikropęcherzyku próżni wytworzonym wokół cząsteczki. Zatem współczynnik lepkości γ_y powinien być znacznie mniejszy aniżeli γ_x , ten ostatni jednak powinien być w jakimś stopniu uwzględniony w dynamice rozciągania wiązania. Dyskusje nad tym problemem spowodowały, że w kolejnym etapie pracy nad modelem adiabatycznym wykonałam szeroko zakrojone, systematyczne badania nad zależnościami pomiędzy lepkością rozpuszczalnika, specyfiką badanego układu odzwierciedloną w ukształtowaniu powierzchni potencjału oraz kinetyką i mechanizmem reakcji. Z analizy trajektorii poszczególnych przebiegów symulacji można było wnioskować, że kształt obszaru

substratu - w którym, poprzez zderzenia z rozpuszczalnikiem i drgania wewnętrzne, układ osiąga energię pozwalającą na przeniesienie do niego elektronu - będzie odgrywał ważną rolę dla kinetyki tego procesu. Ponieważ zarówno dla przypadków nieznacznej modyfikacji struktury, jak i tych z dysocjacją wiązania, obszary substratów mają zbliżony kształt, badania przeprowadzone zostały dla tych pierwszych z użyciem prostego modelu oscylatora harmonicznego przy założeniu, że opisuje on związki postaci $A(H_2O)_6$. Dzięki temu można było odnieść te analizy do realnych związków kompleksowych. Jak wiadomo, w układach takich ładunek jonu centralnego w produkcie jest inny niż w substracie, co powoduje zmianę położenia oraz częstotliwości drgań ligandów. Nieskomplikowana postać potencjału oscylatora harmonicznego pozwalała na dużą swobodę w kontrolowaniu takich parametrów jak częstotliwości drgań wiązań, a także relacji pomiędzy cechami formy utlenionej i zredukowanej.

Wyniki zostały przedstawione w publikacji **JCP3**. Zaprezentowana tam została szczegółowa analiza porównawcza dla trzech skrajnych przypadków ukształtowania powierzchni potencjału w zależności od częstotliwości drgań w substracie (ω_1) i w produkcie (ω_2), co zostało matematycznie wyrażone parametrem asymetrii $\theta = \omega_2/\omega_1$ o wartościach $2/3$, 1 i $3/2$. Poprzez zastosowanie różnych nadpotencjałów trzy powierzchnie potencjału, użyte w symulacjach, zostały dopasowane tak, aby wysokość bariery w punkcie siodłowym była jednakowa ($3k_B T$); ich kontury przedstawione są na Wykresie 1 w JCP3. Przy zachowaniu jednakowych warunków reakcji (siła oddziaływania z elektrodą, lepkość rozpuszczalnika) różnice w stałych szybkości reakcji, współczynnika przejścia czy też mechanizmie wynikały wyłącznie z odmiennego ukształtowania powierzchni. Relacja między wynikami dla tych trzech przypadków była badana głównie jako funkcja współczynników lepkości γ_x i γ_y oraz ich proporcji γ_x/γ_y (Wykresy 5-15 w JCP3). Dodatkowo zasadność uwzględnienia zmian wewnątrzcząsteczkowych w modelu adiabatycznym zweryfikowałam poprzez porównanie stałych szybkości uzyskanych z symulacji 2D z tymi, które otrzymałam z użyciem modelu jednowymiarowego 1D, uwzględniającego tylko wpływ rozpuszczalnika na kinetykę reakcji (Wykresy 4,8,11,12a,14,15 w JCP3). Dla niemal wszystkich testowanych warunków reakcji różnice pomiędzy stałymi szybkości reakcji uzyskanymi z modelami 1D i 2D okazały się bardzo duże; wyjątkiem jest rejon bardzo niskich wartości lepkości rozpuszczalnika γ_x dla przypadku $\theta=2/3$. Użycie modelu 2D okazało się mieć także duże znaczenie dla wartości współczynnika przejścia α (Wykres 14 w JCP3). Przy tej samej

wysokości bariery energetycznej wyniki 1D są znacząco wyższe, nie uwzględniają także zależności α od typu zredukowanego związku. Z symulacji wynikało, że dla reakcji zachodzących w identycznych warunkach, wartości α są niższe, gdy związek charakteryzuje większy współczynnik asymetrii θ .

Jednym z ważnych wyników pracy JCP3 jest bardzo prosty wzór $\gamma_x/\gamma_y = \omega_y/\omega_x$ zaproponowany do opisu relacji pomiędzy lepkością zewnętrzną γ_x i wewnętrzną γ_y , a przedstawione na Wykresach 6,8-15 w JCP3 porównania wykazały, jak istotne jest jego użycie w tego typu badaniach. Warto podkreślić, że chociaż w symulacjach wykorzystane zostały parametry odpowiadające hydrokompleksom, odpowiedni dobór wartości tych parametrów pozwala zastosować model z łatwością do dowolnych związków, w których zachodzi analogiczna modyfikacja struktury.

W pracy JCP3 większość obliczeń została przeprowadzona przy założeniu relatywnie niskiej częstotliwości drgań substratu 250 cm^{-1} . Kilka testów wykonanych wówczas dla wyższej częstotliwości wykazało pewne różnice w wynikach uzyskanych z symulacji. Z kolei przy wysokich częstotliwościach drgań na kinetykę reakcji duży wpływ mogą mieć efekty kwantowe związane z tunelowaniem nuklearnym.

Dlatego w kolejnej pracy **JCP4**, będącej kontynuacją powyższych studiów, przeprowadzone zostały badania porównawcze adiabatycznego i nieadiabatycznego mechanizmu reakcji, przy czym w tych pierwszych uwzględniono prosty model zaproponowany w poprzedniej pracy do opisu anizotropii lepkości zewnętrznej γ_x i wewnętrznej γ_y . Wykonane zostały dodatkowe symulacje dla redukcji związków o wysokiej częstotliwości drgań wiązań oraz obliczenia kwantowych stałych szybkości k_q , energii aktywacji E_{act} oraz współczynników przejścia α . Bardzo szczegółowo przedyskutowane zostały wartości współczynnika Francka-Condon obrazujące prawdopodobieństwa przejść pomiędzy różnymi stanami wibracyjnymi w układach o niskiej i wysokiej częstotliwości ω_I oraz o różnych współczynnikach asymetrii θ (Wykres 6 w JCP4). Przeanalizowany został także wkład poszczególnych stanów wzbudzonych produktu do całkowitej stałej szybkości reakcji w stanie równowagowym ($\eta=0 \text{ V}$) oraz przy dwóch niezerowych wartościach nadpotencjału (Wykres 7 w JCP4).

W publikacji tej pokazano, że dla niskich i wysokich częstotliwości substratu (czyli dla dwóch różnych hipotetycznych związków) tendencje obserwowane w stałych szybkości reakcji adiabatycznych i nieadiabatycznych, chociaż podobne, to jednak wykazują pewne

istotne różnice (Wykres 2 w JCP4). Współczynnik przyspieszenia reakcji, obliczany jako iloraz stałych szybkości reakcji: kwantowej k_q i tej otrzymanej z symulacji k_s , systematycznie wzrasta wraz z polaryzacją elektrody. Jego wartości silnie zależą nie tylko od częstotliwości drgań ligandów, ale także od współczynnika asymetrii substratu i produktu oraz od nadpotencjału (Wykres 3 w JCP4). Współczynniki przejścia α , otrzymane z modelu nieadiabatycznego (Wykres 9 w JCP4), także różnią się od tych przewidywanych dla reakcji adiabatycznej, ale w obu przypadkach maleją wraz ze wzrostem nadpotencjału.

W obszarze średniej siły oddziaływania reagent-elektroda ($10^{-4} \text{ eV} < \Delta < 10^{-2} \text{ eV}$) współistnienie obu mechanizmów, adiabatycznego i nieadiabatycznego, może mieć charakter konkurencyjny, co wpłynie na wypadkową szybkość reakcji. Jak zostało pokazane na Wykresie 10 w JCP4, dla przypadku niskiego współczynnika lepkości η , przewaga jednego mechanizmu nad drugim zależy od specyficznych cech związku reprezentowanych w moich badaniach przez ω_1 . W tych warunkach, dla związków o wysokiej częstotliwości drgań wiązań, mechanizm adiabatyczny powoduje znaczne spowolnienie reakcji, natomiast dla związków o niższej częstotliwości efekt ten jest dużo mniejszy i wypadkowa stała k_{av} uwzględniająca oba mechanizmy rośnie szybciej wraz ze wzrostem oddziaływania Δ (Wykres 11 w JCP4). Opisane wyniki dostarczyły niezwykle ważnych informacji na temat zależności pomiędzy różnymi cechami układu i można je wykorzystać do przewidywań w odniesieniu do układów rzeczywistych.

Równolegle ze studiami nad modelem symulacyjnym wykonane zostały pierwsze obliczenia zmierzające do bardziej realistycznego opisu wpływu drgań wewnątrzcząsteczkowych na reakcję redukcji. Pierwszym badanym związkiem była cząsteczka chlorku tert-butyłu $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$, później badania zostały rozszerzone na bromek tert-butyłu $(\text{CH}_3)_3\text{CBr}$. Wyniki uzyskane dla tych związków opublikowane zostały w pracach **JCP2** oraz **JCP5-JCP7**. Halogenki alkilowe są powszechnie traktowane za punkt odniesienia dla teorii elektrochemicznych procesów przebiegających z równoczesną dysocjacją wiązania. Były one szczegółowo badane eksperymentalnie przez zespół J.-M. Savéanta [J. Am. Chem. Soc. 108 (1986) 638; *ibid.* 120 (1998) 4167, J. Phys. Chem. Soc. 90 (1986) 3815], który stworzył także dość prosty model opisu takich reakcji [J. Am. Chem. Soc. 109 (1987) 6788; *ibid.* 114 (1992) 10595]. Jednak wyniki przedstawiane w pracach Savéanta sugerowały, że jego model, oparty na potencjale Morse'a, w odniesieniu do związków tert-butyłu może być zbyt uproszczony.

Pierwsze przeprowadzone zostały badania dla nieadiabaticznej redukcji cząsteczki chlorku tert-butylu, których wyniki przedstawione zostały w publikacji **JCP2**. Cząsteczka ta została wybrana, ponieważ cechuje ją wysoka częstotliwość drgań wiązania C-Cl, efekty kwantowe mogły zatem mieć duży wpływ na kinetykę reakcji. Wykonany został szereg testów dla tego związku, w wyniku których do budowy krzywych potencjału w funkcji długości wiązania wyselekcjonowana została metoda MP2 w połączeniu z funkcjami bazy 6-31G dla opisu atomów C i H oraz 6-31G(d) dla atomu Cl. Jak wykazane zostało w Tabeli 1 w JCP2, metoda ta daje prawidłowy obraz profilu potencjału, którego najistotniejszą cechą jest częstotliwość drgań wiązania C-Cl. Z punktów uzyskanych z obliczeń kwantowochemicznych zbudowane zostały krzywe potencjału zarówno dla cząsteczki obojętnej, jak i powstałego w wyniku redukcji anionu.

W klasycznym opisie krzywej energii funkcją Morse'a przyjmuje się, że w anionie RX^- przy dowolnej odległości C-X występuje odpychanie pomiędzy rodnikiem R^\cdot i jonem X^- . Tymczasem obliczenia *ab initio* wykazały dla odległości $d_{CCl}=3.7 \text{ \AA}$ istnienie na krzywej anionu płytkiego minimum, świadczącego o jego lokalnym stabilizowaniu. Późniejsze szczegółowe analizy zmian strukturalnych w anionach halogenków tert-butylu podczas dysocjacji wiązania C-X wykazały, że efekt ten spowodowany jest inwersją grupy tert-butylowej i oddziaływaniem pomiędzy skierowanymi do halogenku wodorami z grup metylowych.

Kolejny etap prac polegał na poszukiwaniu postaci i parametrów funkcji, które pozwoliłyby zastąpić punkty otrzymane z obliczeń kwantowych dla cząsteczki i anionu analitycznymi potencjałami oddziaływań. Przetestowałam różne typy funkcji, a najlepsze dopasowanie do wyników obliczeń kwantowych uzyskałam dla potencjału będącego kombinacją trzech funkcji wykładniczych (wzory 8 i 9 oraz Wykres 2 w JCP2).

Dla tych potencjałów obliczyłam wartości energii różnych stanów wibracyjnych oraz odpowiadające im funkcje falowe - dla cząsteczki otrzymałam je numerycznie adaptując do tego celu program SLCPM12, natomiast dla anionu napisałam odrębny kod, w którym zaimplementowałam metodę Numerova oraz przybliżenie Wentzela-Kramersa-Brillouina. Ze względu na istnienie minimum na krzywej potencjału anionu, wykresy funkcji falowych dla jego niższych stanów energetycznych mają nieco inny kształt niż ten, który charakteryzuje funkcje falowe stanów niezwiązanych, co zostało pokazane na Wykresach 3c-d w JCP2. W pracy przedstawione zostały wykresy zależności

współczynnika Francka-Condona od energii stanu końcowego, które wykazały bardzo małe nakrywanie pomiędzy funkcjami niskich stanów cząsteczki i anionu.

Otrzymane dla redukcji chlorku tert-butyłu wartości kwantowej stałej szybkości reakcji były analizowane w odniesieniu do wcześniejszych analogicznych obliczeń przeprowadzonych przez Prof. Schmicklera z użyciem potencjału Morse'a z arbitralnie wybranymi przez niego parametrami. Uwzględnienie kwantowego opisu rzeczywistego związku okazało się kluczowe i w rezultacie dało obraz kinetyki reakcji bardzo różny od tego, jaki wynikał z potencjału Morse'a. Ten ostatni przeszacowywał różnice energetyczne pomiędzy stanem podstawowym i wyższymi stanami wibracyjnymi cząsteczki. Model otrzymany z obliczeń kwantowych daje w efekcie dużo mniejsze wartości stałych k , a także przewiduje dużo wolniejsze zmiany współczynnika przejścia α wraz ze wzrostem nadpotencjału η .

Analiza cząstkowych stałych, pochodzących od poszczególnych stanów wibracyjnych wiązania C-Cl w cząsteczce obojętnej dla różnych nadpotencjałów (Wykresy 6 i 7 w JCP2), prowadzi do wniosku, że chociaż stany wzbudzone drgań wiązania C-Cl mogą mieć znaczący wpływ na szybkość reakcji w zakresie małych nadpotencjałów, to dla wyższych wartości (bezwzględnych) η coraz większy wkład do stałej szybkości pochodzi od stanu podstawowego substratu. Jest to wypadkowy efekt poszczególnych prawdopodobieństw przejść pomiędzy stanami wibracyjnymi oraz coraz niższą energią aktywacji spowodowaną polaryzacją elektrody, co obrazuje Wykres 8 w JCP2. Zauważony został także związek pomiędzy energią aktywacji (otrzymaną z temperaturowej zależności stałej szybkości reakcji) a energiami wzbudzonych stanów wibracyjnych, od których wkład do k jest największy (Wykres 9 w JCP2). Energie aktywacji otrzymane dla mechanizmu nieadiabatyicznego okazały się być niższe od klasycznych wartości, ale różnica jest niewielka, co sugeruje, że dominującą rolę w przebiegu reakcji dla tej cząsteczki może odgrywać mechanizm adiabatyiczny.

Wyprowadzone w powyższej pracy potencjały wprowadziłam następnie do mojego, napisanego wcześniej, programu symulacyjnego. Pozwoliło to zbadać adiabatyczną reakcję redukcji chlorku tert-butyłu i porównać z mechanizmem nieadiabatyicznym, a wyniki tych obliczeń przedstawione są w publikacji **JCP5**. Ponieważ w symulacjach użyłam nieco innych parametrów, m. in. większej energii reorganizacji rozpuszczalnika, powtórzyłam także obliczenia kwantowej stałej szybkości reakcji i współczynnika przejścia, aby w obu podejściach zachowane były identyczne warunki reakcji. Z uwagi na to, że po raz pierwszy

model symulacyjny został zastosowany do rzeczywistego układu chemicznego, w pracy tej dodatkowo pokazane zostało, dla których wyników uzyskanych dla redukcji chlorku tert-butylu zastosowanie modelu anizotropowego lepkości ma istotne znaczenie, a jakie wartości zależą od niego w niewielkim stopniu.

Porównując dwie powierzchnie potencjału dla stanu równowagowego - tę otrzymaną z funkcją Morse'a (Wykres 1a w pracy JCP1) oraz tę z potencjałem opartym na wynikach obliczeń kwantowych (Wykres 1 w pracy JCP5) - można zauważyć istotną różnicę w ukształtowaniu obszaru produktu: dla chlorku tert-butylu pojawiło się tam minimum odpowiadające metastabilnej postaci powstałego w redukcji anionu. Fakt istnienia tego minimum ma wpływ nie tylko na uformowanie części odpowiadającej produktowi, ale także na wysokość i kształt bariery, którą musi pokonać układ.

Wyniki przedstawione w tej publikacji wyraźnie pokazują, jak ważne jest uwzględnienie anizotropii lepkości w tej reakcji. Częstotliwość drgań wiązania jest około stukrotnie większa od tej opisującej zmiany konfiguracji rozpuszczalnika, zatem lepkość w kierunku wiązania jest bardzo mała, co powoduje znaczące obniżenie wartości k o około rząd wielkości (Wykresy 2-4 i 8 w JCP5). Obie krzywe, izotropowa i anizotropowa, pokazują jednak podobny ogólny trend zależności wyników od siły oddziaływania z metalem Δ oraz od nadpotencjału η . Niestety, ze względu na bardzo długi czas trwania obliczeń dla warunków odpowiadających wysokim barierom potencjału, zwłaszcza w przypadku modelu anizotropowego, badania swoje musiałam ograniczyć do wartości nadpotencjałów dających niższe energie aktywacji. Na tych samych wykresach można zaobserwować relację pomiędzy kwantową stałą szybkości reakcji a stałą otrzymaną dla reakcji adiabatycznej. Należy przy tym zwrócić uwagę, że ta druga otrzymana została z symulacji przeprowadzonych z relatywnie niskim współczynnikiem lepkości rozpuszczalnika $\chi_x=2 \text{ ps}^{-1}$, co może mieć duży wpływ zwłaszcza na wartości otrzymane z modelem izotropowym. Jest to wyraźnie widoczne na Wykresie 4 w JCP5, gdzie przedstawiłam zależność obu modeli lepkości od χ . Wynika z niego, że wyjątkowa zbieżność pomiędzy wynikami uzyskanymi dla mechanizmu nieadiabatycznego oraz adiabatycznego (dla $\chi_x=\chi_f$) jest czysto przypadkowym rezultatem wyboru takiej a nie innej wartości współczynnika χ . Natomiast model anizotropowy sugeruje, że niezależnie od lepkości rozpuszczalnika szybkość reakcji z udziałem efektów kwantowych jest większa aniżeli ta umożliwiana przez mechanizm adiabatyczny.

Interesujące okazały się wyniki analizy wyboru ścieżki reakcji na powierzchni potencjału. Metoda tej analizy została udoskonalona – w programie zdefiniowałam prostokątny obszar scentrowany na punkcie SP i o rozmiarach stanowiących 10% odległości pomiędzy współrzędnymi definiującymi minima energetyczne substratu i produktu. Pozwoliło to określić ile trajektorii przekracza barierę w obszarze jej najniższej energii, a ile poza nim. Okazało się, że symulacje przeprowadzone z obu modelami lepkości w zakresie niskich wartości γ dają zbliżony wynik około 70% trajektorii poza obszarem punktu siodłowego, natomiast dla wyższych lepkości model izotropowy przewiduje większe prawdopodobieństwo zajścia reakcji poprzez wyższe energetycznie punkty bariery aniżeli model anizotropowy (Wykres 6 w JCP5). Dla niskich lepkości efekt unikania punktu siodłowego rośnie wraz z przyłożonym nadpotencjałem (Wykres 5 w JCP5).

Analiza współczynnika przejścia α w tych warunkach wykazała, że w niewielkim stopniu zależy on od modelu lepkości rozpuszczalnika, natomiast większy wpływ ma założenie odnośnie mechanizmu reakcji (Wykres 7 w JCP5). Dla zadanego nadpotencjału model nieadiabatyczny przewiduje wyższe wartości α niż adiabatyczny, przy czym, zgodnie z wynikami pomiarów eksperymentalnych, oba mechanizmy przewidują mniejszy współczynnik przejścia przy większych η .

Znacznie bardziej szczegółowe badania przeprowadzone zostały dla cząsteczki bromku tert-butyłu, a ich wyniki przedstawione są w pracy **JCP6**. Dostęp do superkomputerów w Centrum Komputerowym w Stuttgarcie (dzięki grantowi Unii Europejskiej) umożliwił mi wykonanie dogłębnych i szerzej zakrojonych badań nad redukcją tego związku w ujęciu adiabatycznym. Wymagało to ode mnie modyfikacji programu i zaimplementowania bibliotek MPI umożliwiających korzystanie z wielu procesorów równoległe, co zajęło kilka tygodni, jednak dzięki temu mogłam przeprowadzić w krótszym czasie dużo więcej symulacji niż byłoby to możliwe przy obliczeniach jednoprocessorowych. Pozwoliło to m.in. zbadać szerszy zakres nadpotencjałów niż w przypadku chlorku tert-butyłu. Jednak nawet ta zaawansowana technika i zastosowanie 500 procesorów jednocześnie nie wystarczyły, aby stało się możliwe zbadanie reakcji w stanie równowagowym $\eta=0$ V, mimo, iż t-BuBr charakteryzuje niższa energia aktywacji aniżeli t-BuCl.

Pierwszy etap badań nad bromkiem tert-butyłu polegał na przeprowadzeniu dla cząsteczki i anionu obliczeń kwantowych, które wykonałam stosując metodę B1LYP w połączeniu z bazą 6-311G(d) użytą dla wszystkich atomów. Porównanie otrzymanych tą metodą własności bromku tert-butyłu z wynikami eksperymentalnymi znajduje się w Tabeli 1 w JCP6. Następnie skonstruowane zostały krzywe potencjału dla cząsteczki i anionu, a do punktów otrzymanych z obliczeń kwantowych dopasowane zostały potencjały analityczne (przedstawiłam je na Wykresie 2 w JCP6), których ogólne postaci matematyczne są podobne do tych zastosowanych dla chlorku tert-butyłu. Dla anionu konieczna była jednak modyfikacja ze względu na zaistnienie na krzywej pewnej nieregularności, a jej odtworzenie wymagało wprowadzenia dodatkowego członu typu gaussowskiego. Kształt ostatecznej postaci powierzchni potencjału użytej w symulacjach zaprezentowany jest na Wykresie 3 w JCP6.

We wszystkich badaniach nad redukcją bromku tert-butyłu zastosowałam jedynie anizotropowy model lepkości, natomiast mogłam znacznie dokładniej przeanalizować zależność kinetyki i mechanizmu reakcji od warunków, w jakich jest ona prowadzona. Symulacje wykazały, że dla dwóch różnych nadpotencjałów (a zatem przy różnych wysokościach bariery) maksimum na krzywych zależności stałej szybkości reakcji od lepkości rozpuszczalnika przypada na różne wartości χ i w przypadku wyższego η (niższa bariera) jest przesunięte w kierunku bardziej lepkich rozpuszczalników (Wykres 4 w JCP6). Wyniki te mogą nieco dziwić w świetle obserwacji eksperymentalnych, które wykazują trend malejący k , gdy stosowane są rozpuszczalniki o coraz wyższym χ . Trzeba jednak pamiętać, że Wykres 4 obrazuje jedynie efekt samego współczynnika lepkości, bez uwzględnienia zmian innych parametrów, które związane są z danym rozpuszczalnikiem, jak np. jego energia reorganizacji λ . Wartość λ znacząco wpływa na energię aktywacji redukcji bromku tert-butyłu przy zadanym nadpotencjale, co zostało pokazane w Tabeli 3 w JCP6.

Interesujący obraz dało badanie k w funkcji nadpotencjału dla czterech różnych lepkości (Wykres 5 w JCP6). Zróżnicowanie wartości stałych szybkości rośnie wraz ze wzrostem η , co powoduje, że przy wysokiej barierze ($|\eta| < 1.1$ V) zastosowanie najwyższej z testowanych lepkości powoduje spowolnienie reakcji, zaś gdy bariera jest niska ($|\eta| > 1.4$ V) powoduje to lekkie przyspieszenie reakcji. Podobny efekt można zaobserwować na Wykresie 7 w JCP6, gdzie wzrost λ także oznacza podniesienie wysokości bariery.

W elektrochemii jednym z ważniejszych parametrów jest współczynnik przejścia α . O ile porównanie wyników teoretycznych z eksperymentalnymi jest utrudnione w przypadku chlorku tert-butyłu ze względu na bardzo ujemny potencjał redukcji tego związku, to dla bromku tert-butyłu istnieją dane, które mogą stanowić podstawę do weryfikacji uzyskanych z obliczeń wartości. Z pomiarów przeprowadzonych przez Zespół Savéanta dla $(\text{CH}_3)_3\text{CBr}$ otrzymano w temperaturze 283 K współczynnik $\alpha=0.2$, a z badań przeprowadzonych w niższych temperaturach $\alpha=0.27$. Wszystkie teoretyczne modele, w których wykorzystywano potencjał Morse'a do opisu dysocjacji wiązania C-Br (w tym także teoretyczny model Savéanta) prowadziły do wyników powyżej 0.3. Tymczasem wyniki uzyskane z symulacji i przedstawione w Tabeli 4 w JCP6 dla wartości $\eta=1.306$ V odpowiadającej warunkom eksperymentu znajdują się pomiędzy 0.2 a 0.25. Jak widać na Wykresie 9 w JCP6, współczynnik α maleje nieliniowo ze wzrostem nadpotencjału. Ponieważ współczynnik przejścia obliczany jest z zależności $\alpha = k_B T d \ln(k) / d\eta$, wynik może dość silnie zależeć od ewentualnych fluktuacji k , dlatego zastosowałam dwa modele: w Modelu I α obliczany był na podstawie tylko trzech, sąsiadujących ze sobą punktów, zaś w Modelu II podjęta została próba skonstruowania wielomianu odtwarzającego przebieg otrzymanej z symulacji zależności $\ln(k)$ vs η , a pochodna tego wielomianu posłużyła do dalszych obliczeń. Wartości uzyskane z Modelem II są nieco wyższe niż z Modelem I, jednak różnice są niewielkie, rzędu 0.01. Oba modele wskazują, że współczynnik przejścia nieznacznie rośnie wraz ze wzrostem lepkości rozpuszczalnika.

W pracy JCP6 przedstawiono także szczegółową analizę zależności uzyskanych wyników od wyboru drogi reakcji na powierzchni potencjału. Tym razem, oprócz oszacowania ilości trajektorii unikających w końcowej fazie otoczenia punktu siodłowego, przeprowadziłam dodatkowo analizę statystyczną rozkładu końcowych współrzędnych x (odpowiadających liczbie obsadzeń $n_a=0.99$) wszystkich przebiegów w danej symulacji – wyniki tych badań przeprowadzonych dla różnych lepkości i nadpotencjałów przedstawione są na Wykresach 12 i 13 w JCP6. Na Wykresie 12a widoczny jest najpierw spadek a potem bardzo silny wzrost liczby trajektorii kończących swój bieg poza obszarem SP przy zwiększaniu lepkości, przy czym efekt ten jest silniej zaznaczony przy niższej barierze potencjału (wyższy η). Jak pokazuje Wykres 12b, wraz ze wzrostem lepkości maksimum rozkładu końcowych współrzędnych x przesuwa się w kierunku coraz mniejszych wartości współrzędnej uogólnionej. Oznacza to coraz większe

prawdopodobieństwo, że reakcja zajdzie, mimo iż rozpuszczalnik nie został zreorganizowany do konfiguracji bliższej stanowi układu po redukcji.

W obu pracach JCP5 i JCP6 przedstawione zostały pewne wstępne wyniki dla zależności redukcji halogenków tert-butylu od temperatury, które sugerowały, że T ma pewien wpływ na wartości współczynnika przejścia α . Kwestia, czy takowa relacja istnieje, czy też nie, jest dość intrygująca, jako że istnieją wyniki eksperymentalne zarówno wspierające tę tezę, jak i takie, które jej zaprzeczają. Wydaje się, że zależność $\alpha(T)$ jest cechą specyficzną danej reakcji, zatem dla każdego układu powinna być ona analizowana odrębnie. Przeprowadziłam zatem bardziej szczegółowe badania zależności kinetyki oraz mechanizmu reakcji od temperatury, przy czym wykonanie ich dla obu badanych związków nadały tej pracy charakter porównawczy. Wyniki przedstawiłam w ostatniej publikacji **JCP7**.

Na Wykresie 1 w JCP7, poprzez porównanie potencjałów V_i i V_f , uwypuklone są podstawowe różnice w charakterystyce obu związków: wyższa bariera energetyczna (definiowana przez punkt przecięcia krzywych cząsteczki i anionu) związana z dysocjacją wiązania C-X oraz większa częstotliwość drgań wiązania C-Cl w porównaniu z C-Br, a także odmienne kształty profili potencjałów anionów. Aby porównanie obejmowało głównie różnice wynikające ze specyficznych własności molekuł, zastosowałam tę samą strategię, co we wcześniejszych pracach JCP3 i JCP4, tzn. użyte zostały takie wartości nadpotencjałów η , aby wysokość bariery w punkcie SP na obu powierzchniach była jednakowa. Wówczas różnice w szybkości reakcji wynikają tylko z ukształtowania powierzchni potencjału, a te są dość znaczne, co pokazuje Wykres 2 w JCP7. Zmiany energii w przypadku bromku tert-butylu są znacznie łagodniejsze, co powinno w jakimś stopniu rzutować na mechanizm, a co za tym idzie – na kinetykę reakcji.

Już pierwsze wyniki przedstawione na Wykresie 3 w JCP7 wykazały znaczące różnice w stałych szybkości reakcji w badanym zakresie temperatur (niestety był on limitowany bardzo długim czasem symulacji dla mniejszych wartości T). Zgodnie z oczekiwaniami podgrzanie układu powoduje przyspieszenie reakcji, jednak mimo jednakowej wysokości bariery stałe szybkości dla każdego związku są różne. Co więcej, różnice pomiędzy nimi rosną wraz ze wzrostem temperatury, co pokazuje Wykres 3b. Relacja pomiędzy k_{t-BuCl} i k_{t-BuBr} zależy od wartości współczynnika χ_x : dla niskich lepkości szybciej następuje redukcja $(CH_3)_3CBr$ niż $(CH_3)_3CCl$, przy wyższych χ_x relacja jest

odwrotna. Jak można przewidzieć i widoczne jest to na Wykresie 4 w JCP7, istnieje także obszar lepkości, w którym stałe szybkości są do siebie bardzo zbliżone.

Najważniejszym wynikiem tej pracy jest stwierdzenie istnienia zależności pomiędzy współczynnikiem α a temperaturą T , co zostało przedstawione na Wykresach 5a i 5b w JCP7 dla dwóch testowanych lepkości. Zarówno dla chlorku, jak i bromku tert-butyłu obserwowana jest w wartościach α tendencja malejąca wraz ze wzrostem T . Spadek ten jest znacznie silniejszy dla przypadku większej lepkości. Zastosowane do wyników przybliżenie liniowe sugeruje także szybsze malenie α w przypadku bromku tert-butyłu. Chociaż rozrzut punktów na Wykresie 5 w JCP7 wydaje się dość znaczny, wartość współczynnika przejścia w $T=248$ K oszacowana na podstawie przybliżenia liniowego przy $\chi=40$ ps⁻¹ wynosi $\alpha=0.281$, co jest wartością bardzo zbliżoną do $\alpha=0.287$ otrzymanego z symulacji przeprowadzonej wcześniej przy $\chi=70$ ps⁻¹. Wyniki te są także w niemal idealnej zgodności z eksperymentalnym wynikiem 0.27 otrzymanym dla bromku tert-butyłu w temperaturze poniżej 270 K.

Istotna jest także widoczna na wykresach relacja $\alpha_{t-BuCl} < \alpha_{t-BuBr}$. Chociaż dysponujemy tylko wynikami pomiarów dla (CH₃)₃CBr, natomiast brak jest danych dla chlorku tert-butyłu, to z eksperymentów przeprowadzonych dla jodku tert-butyłu wiadomo, że $\alpha_{t-BuBr} < \alpha_{t-BuI}$. Otrzymana z symulacji relacja jest zatem zgodna z zależnością zaobserwowaną dla większych cząsteczek. Teoretyczne wyniki sugerują, że w niższych temperaturach współczynnik przejścia dla t-BuCl jest o ok. 0.03 mniejszy od tego dla t-BuBr, przy czym wraz ze wzrostem temperatury różnica ta maleje. Testy wykonane dla kilku różnych energii aktywacji (Wykres 6 w JCP7) potwierdziły, że relacja $\alpha_{t-BuCl} < \alpha_{t-BuBr}$ jest prawdziwa niezależnie od wysokości bariery.

Różnice zaobserwowane w wynikach dla obu związków są naturalnie efektem wyboru ścieżki reakcji na powierzchni potencjału, co zostało przedstawione w JCP7 na Wykresach 7 i 8. Rozkłady końcowych współrzędnych reakcji (Wykres 7) otrzymane w wyższej temperaturze są na ogół szersze w części centralnej, obejmując większy zakres możliwych konfiguracji rozpuszczalnika oraz długości wiązania C-X. W wyższej temperaturze redukcja bromku tert-butyłu zachodzi przy nieco bardziej rozciągniętym wiązaniu C-Br niż dzieje się to w przypadku t-BuCl. Jak pokazuje Wykres 8, zarówno przy małej, jak i przy dużej lepkości rozpuszczalnika zjawisko unikania punktu siodłowego jest większe w przypadku redukcji bromku tert-butyłu, jeżeli porównanie dotyczy tych samych warunków reakcji.

6. Podsumowanie osiągnięć

Najważniejsze osiągnięcia oraz wkład mojej pracy badawczej opisanej w jednotematycznym cyklu publikacji w rozwój chemii, a w szczególności elektrochemii teoretycznej, są następujące:

- Badania związków $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$ oraz $(\text{CH}_3)_3\text{CBr}$ wykonane zostały na poziomie *ab initio* z uwzględnieniem korelacji elektronowej, co w dużym stopniu poszerzyło wiedzę na temat własności halogenków tert-butylu oraz, co jest bardzo istotne, powstających w ich redukcji rodników anionowych.
- Zmodyfikowany został model Hamiltonianu Schmicklera, Kopera i Voth'a poprzez wprowadzenie do niego funkcji opisujących zmiany energii związane z reorganizacją wewnątrzcząsteczkową redukowanej cząsteczki i opartych na wynikach obliczeń kwantowochemicznych, dzięki czemu model jest bliższy stanowi faktycznemu.
- Z użyciem tego modelu przebadany został mechanizm oraz kinetyka reakcji nieadiabaticznej elektrochemicznej redukcji związków, w których podczas reakcji następuje tylko nieznaczna modyfikacja struktury (reakcje typu A), jak i tych, w których następuje dysocjacja jednego z wiązań (reakcje typu B). Badania te poszerzyły znacząco zakres wiedzy na temat wpływu efektów kwantowych na takie reakcje.
- Zbudowany został model teoretyczny, będący połączeniem dwuwymiarowych powierzchni potencjału $E(x,y)$, uwzględniających zarówno reorganizację rozpuszczalnika, jak i zmiany wewnątrzcząsteczkowe reagentów, z metodą symulacyjną Kasta, Brickmanna i współpracowników. Napisany został odpowiedni kod programu symulacyjnego zarówno w wersji jedno- jak i wieloprocesorowej. Model ten jest w dziedzinie chemii teoretycznej nowym narzędziem, które pozwala badać wpływ różnych czynników na mechanizm i kinetykę adiabaticznej elektrochemicznej redukcji wybranych związków. Po wprowadzeniu niewielkich modyfikacji może on być w przyszłości wykorzystany do badań redukcji innych związków.

- Model ten, po szczegółowym przetestowaniu, został wykorzystany do przeprowadzenia szeroko zakrojonej analizy wpływu lepkości rozpuszczalnika na mechanizm oraz kinetykę adiabatycznych reakcji typu A oraz B. Pokazane zostało istotne znaczenie anizotropii lepkości w takich badaniach i dla jej opisu zaproponowana została prosta formuła uwzględniająca relację pomiędzy cechami związku i rozpuszczalnika.
- Przeprowadzona została analiza porównawcza procesów adiabatycznych i nieadiabatycznych, gdzie zbadany został wpływ zmian wewnątrzcząsteczkowych oraz wybranych warunków reakcji, takich jak siła oddziaływania cząsteczki z elektrodą w stanie równowagowym, potencjał elektrody i temperatura, na kinetykę i mechanizm przebiegu reakcji.
- Wyniki uzyskane z badań nad adiabatyczną redukcją zarówno chlorku, jak i bromku tert-butyłu jednoznacznie wskazują, że współczynnik przejścia α maleje wraz ze wzrostem temperatury. Pokazane zostały także różnice w kinetyce i mechanizmie reakcji wynikające ze specyficznych cech tych związków, przy czym zgodność wyników teoretycznych z danymi eksperymentalnymi w przypadku bromku tert-butyłu potwierdziła dobrą jakość stworzonego modelu. Natomiast wyniki dla chlorku tert-butyłu uzyskane metodami teoretycznymi są szczególnie cenne, gdyż nie są one osiągalne metodami eksperymentalnymi.



**OGÓLNY OPIS
DZIAŁALNOŚCI NAUKOWEJ
PRZED ZGŁOSZENIEM
WNIOSKU HABILITACYJNEGO**

ŻYCIORYS

Edukacja:

- 1972-1980 Szkoła Podstawowa nr 193 im. K. K. Baczyńskiego w Łodzi
1980-1984 I Liceum Ogólnokształcące im. M. Kopernika w Łodzi
1984-1989 studia chemiczne na Uniwersytecie Łódzkim na Wydziale Matematyki, Fizyki i Chemii.

Praca magisterska pt. *Wpływ drgań sieci krystalicznej na zjawisko adsorpcji tlenu na powierzchni glinu*. Promotor: Prof. dr hab. Leszek Wojtczak z Uniwersytetu Łódzkiego.

Egzamin magisterski: 16 czerwca 1989 r.

- 1994-1997 studia doktoranckie na Uniwersytecie w Porto w Portugalii.

Praca doktorska pt. *The specific adsorption of halogen ions on the noble metals; the theoretical approach (Specyficzna adsorpcja jonów halogenkowych na metalach szlachetnych w ujęciu teoretycznym)* pod łączonym promotorstwem Prof. dr. hab. José A. N. Ferreira Gomesa z Uniwersytetu w Porto oraz Prof. dr. hab. Stanisława Romanowskiego z Uniwersytetu Łódzkiego.

Obrona pracy doktorskiej: 28 listopada 1997 r. na Uniwersytecie w Porto.

Zatrudnienie:

- 1989-1990 Zakład Chemii Teoretycznej Uniwersytetu Łódzkiego - asystent stażysta
1990-1998 Zakład Chemii Teoretycznej UŁ - asystent
1998-2010 Zakład Chemii Teoretycznej UŁ (późniejsza Katedra Chemii Teoretycznej) - adiunkt
2010- Katedra Chemii Teoretycznej UŁ (obecnie Katedra Chemii Teoretycznej i Strukturalnej) – starszy wykładowca



OPIS PRACY NAUKOWEJ

Już na etapie edukacji podstawowej i średniej moje zainteresowania skierowane były ku przedmiotom ścisłym, co zadecydowało o wyborze zarówno I Liceum Ogólnokształcącego im. M. Kopernika w Łodzi, jak i klasy o profilu fizycznym w tej szkole. Po zdaniu w roku 1984 egzaminu maturalnego podjęłam studia na kierunku chemii na Uniwersytecie Łódzkim.

Na studiach skryształizowało się moje zainteresowanie teoretycznymi metodami badawczymi w chemii, co spowodowało, że ostatnie dwa lata studiów realizowałam według indywidualnego planu i programu uwzględniającego przedmioty z dziedziny chemii teoretycznej oraz fizykochemicznych metod badawczych, wykraczające poza standardowy tok studiów. Na ostatnim roku studiów w Zakładzie Chemii Teoretycznej na Wydziale Matematyki, Fizyki i Chemii UŁ wykonałam pracę magisterską pt. *Wpływ drgań sieci krystalicznej na zjawisko adsorpcji tlenu na powierzchni glinu*. Promotorem pracy był Prof. dr hab. Leszek Wojtczak, zaś opiekunem naukowym wówczas doktor, a obecnie Prof. dr hab. Stanisław Romanowski. W pracy tej badany był wpływ efektów fononowych na mechanizm chemisorpcji tlenu na monokryształach glinu przy użyciu nowoczesnych modeli teoretycznych fizyki ciała stałego, takich jak metoda koherentnego potencjału (ECPA) i pseudoharmoniczna teoria kryształów. W dniu 16 czerwca 1989 roku w wyniku pomyślnie zdanego egzaminu uzyskałam tytuł magistra oraz Dyplom z wyróżnieniem, a także *Medal za chlubne studia*.

W 1989 r. zostałam zatrudniona w Zakładzie Chemii Teoretycznej Uniwersytetu Łódzkiego na stanowisku asystenta stażysty, a rok później na stanowisku asystenta w tej samej jednostce, której kuratorem był wówczas Prof. dr hab. Leszek Wojtczak. Pierwszy okres pracy poświęciłam głównie na gromadzenie baz danych potrzebnych do badań teoretycznych i doskonalenie warsztatu metodologicznego, w tym poznawanie ówczesnych technik komputerowych. Ważnym etapem mojego rozwoju naukowego było wykonane wspólnie z dr. Wojciechem Stasiakiem przekodowanie programu obliczeniowego dla cienkich warstw, działającego dotychczas tylko na komputerach typu RIAD, na komputer w technologii VAX, zakupiony wówczas przez Wydział. Dzięki tej pracy bliżej poznałam podstawy programowania w języku Fortran, co pozwoliło mi w późniejszej pracy samodzielnie pisać programy obliczeniowe. Istotnym elementem była również nauka języka angielskiego, niezbędnego w pracy naukowej.

W roku 1992, w ramach programu współpracy pomiędzy Uniwersytetem Łódzkim i Uniwersytetem w Porto w Portugalii, wyjechałam w celach szkoleniowych na sześć miesięcy na Uniwersytet w Porto, do Grupy Prof. dr. hab. José A. N. Ferreiry Gomesa. Celem tego wyjazdu było zapoznanie się z metodami symulacyjnymi stosowanymi szeroko przez zespół Prof. Gomesa. Był to dla mnie niezwykle owocny pobyt, podczas którego nauczyłam się posługiwać systemem UNIX, poznałam nowe dla mnie techniki badań teoretycznych takich jak metoda symulacyjna Monte Carlo, zapoznałam się z programem do obliczeń kwantowych Gaussian, a także wspólnie z magister, a później Doktor M. Natália D.S. Cordeiro z Zespołu Prof. Gomesa wykonałam badania nad solwatacją jonu Ni^{2+} w nieskończenie rozcieńczonych roztworach wodnych. Badania te obejmowały wykonanie obliczeń kwantowochemicznych dla oddziaływania jonu niklu z cząsteczką wody, skonstruowanie krzywych energii potencjalnej takiego oddziaływania, a następnie dopasowanie do nich kilku postaci funkcji analitycznych, które w różnym stopniu uwzględniały subtelne efekty takich oddziaływań, zwłaszcza poprawki trójciałowe. Równoległe prowadzone były prace nad kodem programu, który umożliwił później wykonanie symulacji Monte Carlo jonu Ni^{2+} w roztworze wodnym z wykorzystaniem nowych modeli potencjałów oddziaływania jonu z wodą. Przeprowadzona w symulacjach szczegółowa analiza struktury rozpuszczalnika poprzez radialne funkcje rozkładów oraz liczby koordynacyjne I i II otoczki solwatacyjnej, a także własności termodynamicznych układu wykazały, że wyniki w znacznym stopniu zależą od użytego potencjału jon-woda, i że tylko pełny nowy model uwzględniający poprawki trójciałowe daje prawidłowy opis własności jonu Ni^{2+} w roztworze wodnym. Wyniki tych badań zostały opublikowane w czasopiśmie Chemical Physics (publikacja P1 na str. 2 Załączników 8 i 9).

Ten pierwszy staż na Uniwersytecie w Porto zapoczątkował moją wieloletnią intensywną współpracę z Profesorem Gomesem. W roku 1992, podczas dwutygodniowej wizyty w Porto Profesora Stanisława Romanowskiego, który w tym czasie został Kierownikiem Zakładu Chemii Teoretycznej UŁ, powstał wstępny zarys tematyki mojej pracy doktorskiej, czyli badania adsorpcji jonów na powierzchniach metalicznych. W roku 1994 otrzymałam indywidualny grant w ramach programu "Tempus" i wyjechałam powtórnie na cztery miesiące do Porto w celu wykonania wstępnych badań ukierunkowanych na realizację pracy doktorskiej. W tym okresie, na podstawie wykonanych przeze mnie testów obliczeniowych, powstał bardziej szczegółowy plan tej pracy. Miała ona obejmować zjawiska elektrochemiczne, takie jak adsorpcja cząsteczek i jonów na granicy faz metal-roztwór, badane przy użyciu metod teoretycznych, takich jak

obliczenia kwantowomechaniczne oraz symulacje komputerowe. Badanie na poziomie mikroskopowym zjawisk zachodzących na granicy faz jest zagadnieniem bardzo złożonym i wymagającym wielu długich obliczeń zarówno kwantowochemicznych, jak i symulacyjnych, co mogło być wykonane jedynie w laboratorium wyposażonym w komputery o dużej mocy obliczeniowej. Profesor Gomes, który dysponował taką bazą komputerową, zaproponował mi realizację pracy doktorskiej w swoim laboratorium na Uniwersytecie w Porto, na co wyraził zgodę Profesor Romanowski jako Kierownik Zakładu Chemii Teoretycznej UŁ.

W listopadzie roku 1994 zostałam przyjęta na trzyletnie studia doktoranckie na Uniwersytecie w Porto realizowane pod łączonym promotorstwem Prof. Gomesa i Prof. Romanowskiego. W pierwszej fazie moje badania do pracy doktorskiej ukierunkowane były na oddziaływania jonów halogenkowych z metalem w próżni. Obejmowały one obliczenia kwantowochemiczne z użyciem funkcjonałów gęstości (DFT) oddziaływań jonów F^- , Cl^- , Br^- i I^- z klastrami miedzi Cu_n o różnej wielkości, w których przetestowany został wpływ rozmiaru klastra na uzyskany wynik oraz jego zależność od użytej do opisu bazy i metody kwantowej. Pozwoliło to na wyselekcjonowanie funkcjonału B3LYP oraz klastra M_{12} (M - atom metalu) jako wystarczającego do modelowania oddziaływań tych jonów z metalem. W dalszym etapie, z użyciem tego modelu, wykonane zostały obliczenia oddziaływań jonów halogenkowych z powierzchniami Cu(100), Ag(100) oraz Au(100). Wyniki wykazały, że podczas adsorpcji zachodzi silny transfer ładunku z jonu do metalu, a preferowanym energetycznie miejscem adsorpcji na powierzchni metalu jest pozycja typu „*hollow*”, czyli luki pomiędzy czterema atomami, zaś najmniej korzystna jest pozycja typu „*on-top*” czyli bezpośrednio nad jednym z atomów metalu. Z wyjątkiem fluoru, dla którego wyniki wykazywały pewne nieregularności, trzy większe jony najsilniej oddziaływały z powierzchnią złota w porównaniu z miedzią i srebrem. Prawidłowości te były zgodne z wcześniejszymi przewidywaniami eksperymentalnymi. Zaskakujące natomiast było uszeregowanie sił oddziaływań poszczególnych jonów na każdym z metali - najsilniejsze było oddziaływanie jonu fluorkowego, natomiast najslabsze jonu jodkowego. Jak wiadomo było z pomiarów, w roztworach najłatwiej zachodzi adsorpcja największego jonu. Wyniki te sugerowały duży wpływ rozpuszczalnika na proces adsorpcji w roztworach.

Dalsze badania ukierunkowane były zatem na oddziaływania cząsteczek wody zarówno z powierzchnią metalu jak i jonami halogenkowymi. Podobnie jak dla jonów, przeprowadzone zostały analogiczne testy dla oddziaływań cząsteczki wody z klastrami

metalu Cu_n , a następnie bardziej szczegółowe obliczenia dla układów $Cu_{12}-H_2O$, $Ag_{12}-H_2O$ oraz $Au_{12}-H_2O$. Badania te były znacznie bardziej skomplikowane (w porównaniu z tymi dla jonów) ze względu na możliwość różnych orientacji cząsteczki wody w stosunku do powierzchni metalu. Wyniki wykazały, że oddziaływanie cząsteczki wody z powierzchnią metalu jest relatywnie słabe, preferowana na powierzchni metalu jest pozycja typu „*bridge*” (środek odcinka łączącego dwa najbliższe atomy metalu), zaś najkorzystniejsza w tej pozycji jest orientacja cząsteczki z tlenem skierowanym do metalu i powierzchnią cząsteczki prostopadłą do niej. Z obliczeń wynikało również, że hydrofilowość maleje w szeregu $Cu > Au > Ag$. Wyniki tych badań zostały opublikowane przed obroną pracy doktorskiej w czasopismach *Chemical Physics Letters* oraz *Journal of Electroanalytical Chemistry* (publikacje P2-P4 na str. 2 w Zał. 8 i 9).

Zarówno badania kwantowochemiczne dla oddziaływań na granicy faz, jak i dodatkowe obliczenia kwantowe przeprowadzone dla układów jon halogenkowy-cząsteczka wody, pozwoliły na skonstruowanie najpierw kwantowych krzywych potencjału, a na ich bazie nowych analitycznych funkcji opisujących wszystkie oddziaływania istotne dla procesu adsorpcji jonów w roztworach wodnych. Równolegle pisałam w języku Fortran komputerowy program symulacyjny, który uwzględniał zarówno fazę ciekłą, jak i elektrodę metaliczną oraz najważniejsze oddziaływania w tym złożonym układzie. Z jego użyciem przeprowadziłam serię symulacji Monte Carlo adsorpcji wszystkich czterech jonów na elektrodzie $Cu(100)$, co dla kilku różnych modeli oddziaływania jon-metal pozwoliło określić szczegółowo strukturę roztworu na granicy faz, a także wyznaczyć dla każdego jonu profile potencjału średniej siły podczas zbliżania się jonu do powierzchni metalu. Zostało wykazane, że uwzględnienie oddziaływania rozpuszczalnika z adsorbowanym jonem rzeczywiście zmienia jego zdolność adsorpcji na powierzchni elektrody, co może doprowadzić do odwrotnego uszeregowania sił oddziaływania jonów z metalem w roztworze. Najmniejsza energia swobodna adsorpcji otrzymana została dla jonu fluoru, zgodnie z wynikami eksperymentalnymi. Dla większych jonów porządek nie jest monotoniczny - model wskazał na wzrost siły adsorpcji w kolejności $Br^- < I^- < Cl^-$, przy czym profil tego ostatniego wyraźnie odbiega od ogólnego trendu. Badania z użyciem różnych modeli potencjałów oddziaływania jon-metal wykazały, że prawidłowy opis subtelných efektów na granicy faz ma decydujący wpływ na ostateczne wyniki.

Efektom tych badań była moja rozprawa doktorska pt. *The specific adsorption of halogen ions on the noble metals; the theoretical approach* (Specyficzna adsorpcja jonów

halogenkowych na metalach szlachetnych w ujęciu teoretycznym). Dnia 28 listopada 1997 roku odbyła się publiczna obrona (w języku angielskim) wyżej wspomnianej rozprawy na Uniwersytecie w Porto, w wyniku której uzyskałam w Portugalii stopień doktora w dziedzinie chemii. Decyzją Rady Wydziału Fizyki i Chemii Uniwersytetu Łódzkiego z dnia 25 lutego 1998 roku stopień doktora uzyskany przeze mnie w Portugalii został nostryfikowany w Polsce.

Po powrocie z Porto do Łodzi w początkowym okresie głównie koncentrowałam się na sfinalizowaniu kilku projektów rozpoczętych podczas studiów doktoranckich. W dwóch pracach opublikowane zostały wyniki głównych badań nad specyficzną adsorpcją jonów halogenkowych w roztworach (publikacje P5 i P6 na str. 2 w Zał. 8 i 9). Dokończone i opublikowane zostały także wyniki pewnych tematów pobocznych, jak na przykład konstrukcji potencjału woda-metal oraz symulacji wykonanych dla warstwy czystej wody zamkniętej pomiędzy dwiema warstwami miedzi Cu(100), gdzie badana była struktura i orientacja cząsteczek wody w kierunku zarówno prostopadłym do elektrod, jak i na powierzchni metalu w odniesieniu do pozycji atomów Cu (publikacja P7 na str. 2 w Zał. 8 i 9).

Opracowany został także rozdział do książki *Metal clusters in chemistry* (publikacja P8 na str. 2 w Zał. 8 i 9), w którym analizowane są różne aspekty stosowania w obliczeniach kwantowych małych klasterów atomowych jako przybliżonych modeli rzeczywistych powierzchni metalu, ze szczególnym uwzględnieniem ograniczeń odnośnie efektów elektrostatycznych. Ponadto wspólnie z Dr M. Natalią D.S. Cordeiro wykonałyśmy badania dla szeroko rozumianych oddziaływań jonów halogenkowych z wodą – poczynając od obliczeń kwantowochemicznych oraz konstrukcji potencjałów jedna cząsteczka wody-jon, poprzez analizę symulacyjną Monte Carlo małych klasterów $X^-(H_2O)_n$ ($n=1, \dots, 10$) w próżni, analizę energii i entropii reakcji $X^-(H_2O)_{n-1} + H_2O \leftrightarrow X^-(H_2O)_n$, a następnie badania nieskończenie rozcieńczonych roztworów wszystkich czterech jonów halogenkowych. Te ostatnie dostarczyły bardzo szczegółowych informacji na temat struktury rozpuszczalnika wokół jonów, przy czym dobra jakość modeli została potwierdzona przez zgodność uzyskanych z symulacji liczb hydratacji oraz energii z danymi eksperymentalnymi. Wyniki tych badań zostały opublikowane w czasopiśmie *Electrochimica Acta* (publikacja P9 na str. 2 w Zał. 8 i 9).

Równolegle przeprowadziłam obliczenia kwantowochemiczne dla oddziaływań kationów metali alkalicznych Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ z metalami szlachetnymi Cu, Ag oraz Au z użyciem metody funkcjonałów gęstości B3LYP oraz kilku funkcji bazy. W badaniach

tych również wykorzystywałam klastery M_9 oraz M_{12} ($M=Cu,Ag,Au$) jako modele powierzchni $M(100)$. Wyniki wykazały, że aby uzyskać prawidłowy opis takich oddziaływań konieczne jest stosowanie dla elektronów walencyjnych metalu funkcji typu *double-zeta*. Stwierdziłam także, że podobnie jak w przypadku jonów halogenkowych, siła oddziaływania kationów z metalem w próżni maleje wraz ze wzrostem promienia jonu. Zaobserwowane zostały jednak także zasadnicze różnice, jak na przykład najsilniejsze oddziaływanie kationów ze srebrem, podczas gdy dla anionów halogenkowych największe energie adsorpcji otrzymano na złocie. Tylko dla dwóch najmniejszych jonów preferowanym dla adsorpcji miejscem na powierzchni metalu okazała się pozycja typu „*hollow*”, zachodzi przy tym dość znaczny transfer ładunku z klastra metalu do kationu. W przypadku trzech większych kationów wyraźnie korzystniejsza jest pozycja „*on-top*” i zachodzi tylko nieznaczny przepływ ładunku pomiędzy reagentami. W badaniach tych przeprowadziłam dodatkowo oszacowania oddziaływań elektrostatycznych jonów adsorbowanych z ładunkami zlokalizowanymi na atomach miedzi w klastrze. Mogą one zaburzać prawidłowy opis rzeczywistego oddziaływania jonu z powierzchnią elektrody, a wyniki obliczeń pokazały, że efekt ten jest dość znaczny. Przeprowadzone zostały także dodatkowe obliczenia dla sił oddziaływań atom Li-klaster, które okazały się znacznie słabsze aniżeli dla jonu. Wyniki tych badań zostały opublikowane w czasopiśmie *Journal of Electroanalytical Chemistry* (publikacje P10 i P11 na str. 2 i 3 w Zał. 8 i 9).

W tym samym czasie nawiązałam współpracę z Prof. dr. hab. Wolfgangiem Schmicklerem z Uniwersytetu w Ulm w Niemczech. Profesora Schmicklera poznałam podczas moich studiów doktoranckich na Uniwersytecie w Porto, gdzie przebywał on kilka miesięcy na przełomie lat 1996-1997. Profesor jest uznanym specjalistą w dziedzinie elektrochemii teoretycznej i od lat prowadzi badania nad procesami przeniesienia elektronu pomiędzy fazą ciekłą i stałą. Jest też twórcą modelu, w którym wykorzystał ogólną teorię Andersona-Newnsa adsorpcji wodoru w stanie gazowym do opisu reakcji elektrochemicznych w roztworach. W odniesieniu do fazy ciekłej model ten uwzględniał uśredniony wpływ rozpuszczalnika na przebieg reakcji, a w połączeniu z różnymi technikami obliczeniowymi pozwalał badać kinetykę takich procesów. Już podczas pierwszych rozmów w Porto zainteresowała mnie zarówno tematyka kinetyki procesów elektrochemicznych, jak stosowane przez Prof. Schmicklera metody badawcze, znacznie różniące się od tych, które już znałam. Podczas tych spotkań odbyły się także pierwsze rozmowy dotyczące ewentualnej przyszłej współpracy.

W 1999 roku zostałam zaproszona przez Profesora Schmicklera na miesięczny staż naukowy w jego Zespole Chemii Teoretycznej w Katedrze Elektrochemii (obecnie Zespół Prof. Schmicklera należy do Zakładu Chemii Teoretycznej), który specjalizuje się w tematyce elektrochemicznej. Podczas tego pobytu miałam okazję poznać bliżej szczegóły modelu Profesora Schmicklera, odbyliśmy także wstępne dyskusje nad tematyką wspólnych badań. W szczególności zainteresowała mnie stosowana w niektórych pracach Profesora Schmicklera metoda symulacyjna dynamiki molekularnej Kasta i Brickmanna. Profesor wykorzystał ją w kombinacji z jednowymiarowym modelem Hamiltonianu, który nie uwzględniał zmian zachodzących wewnątrz reagenta. Zrodził się pomysł, aby przy jej pomocy zbadać, jaki wpływ na kinetykę i mechanizm reakcji mają zmiany wewnątrzcząsteczkowe zachodzące podczas elektrochemicznej redukcji cząsteczki. Zmiany takie związane są z relaksacją jednego lub kilku atomów z pozycji, jakie zajmowały w stanie podstawowym formy utlenionej, do analogicznych pozycji w formie zredukowanej. W najprostszym przypadku zachodzi jedynie pewne przesunięcie atomów – tak dzieje się np. w wielu związkach kompleksowych. W bardziej złożonych przypadkach modyfikacja struktury może być bardzo duża, z rozerwaniem wiązania włącznie. Te ostatnie reakcje były w przeszłości szeroko badane przez zespół Savéanta, który nie tylko wykonał szereg pomiarów eksperymentalnych, ale także zaproponował prosty model teoretyczny dla takich reakcji, wykorzystujący do opisu dysocjacji wiązania potencjał Morse'a. W 1998 r. M. Koper i G. Voth wprowadzili model Morse'a do Hamiltonianu Andersona-Newnsa-Schmicklera. Stał się on punktem wyjścia i modelem testowym podczas pisania przeze mnie programu symulacyjnego opartego na algorytmie Kasta i Brickmanna, który uwzględniał zmiany wewnątrzcząsteczkowe i pozwalał badać nie tylko kinetykę takich reakcji, ale także ich mechanizm.

W dalszym toku dyskusji nad różnymi aspektami reakcji i modelami teoretycznymi pojawił się kolejny pomysł, aby opis zmian energii związanych z modyfikacją struktury w formie utlenionej i zredukowanej (rozciąganie i dysocjacja wiązania) oprzeć na wynikach obliczeń kwantowochemicznych. Jako pierwszy wybrany został chlorek tert-butyłu, później badania zostały rozszerzone na bromek tert-butyłu. Właśnie badania nad reakcjami tego typu stanowią główny przedmiot cyklu publikacji zgłoszonego do postępowania habilitacyjnego, a ich szczegółowy opis jest przedstawiony w pierwszej części niniejszego autoreferatu. Warto podkreślić, że symulacje komputerowe są metodą niezwykle czasochłonną, i to zarówno na etapie pisania oryginalnego kodu, jak i jego testowania, a także w fazie przeprowadzania właściwych obliczeń. Te ostatnie w wielu przypadkach

okazywały się bardzo długie, dlatego większość tych badań została zrealizowana w laboratorium i centrum komputerowym w Ulm, gdzie odbyłam w latach 2001-2002 16-miesięczny staż podoktorski, w ramach stypendium Volkswagenstiftung, a następnie w latach 2004-2009 krótsze staże.

Ostatnia część tych badań, przeprowadzona w 2009 r. dla redukcji bromku tert-butylu, stała się możliwa dzięki otrzymaniu przeze mnie indywidualnego grantu w ramach projektu HPC-Europa2 finansowanego przez Unię Europejską, co dało mi dostęp do klastrów komputerowych wysokiej mocy obliczeniowej w Centrum Komputerowym HRLS w Stuttgarcie. Aby wykorzystać możliwości tych superkomputerów musiałam jednak całkowicie zmienić strukturę mojego kodu symulacyjnego, tak aby mógł on wykonywać obliczenia równocześnie na wielu procesorach. Podczas tego wyjazdu zdobyłam pewną wiedzę w zakresie programowania równoległego i opanowałam podstawy takiego programowania z wykorzystaniem bibliotek MPI (Message Passing Interface), a następnie zastosowałam je w swoim programie symulacyjnym. Znaczące skrócenie czasu obliczeń pozwoliło mi rozszerzyć zakres badań prowadzonych nad założonym tematem (krótki raport z tych badań przedstawiłam w publikacji P16 ze str. 3 w Zał. 8 i 9).

Poza badaniami przedstawionymi w cyklu JCP1-JCP7, w tym samym czasie realizowane były także dodatkowe prace. Między innymi w ramach międzynarodowego projektu Unii Europejskiej *Nanostructures for Energy and Chemicals Production* „NENA”, w którym uczestniczył Prof. Schmickler, wraz ze studentką doktorantką Sonją Bartenschlager wykonałam badania nad efektami kwantowymi w procesie elektroredukcji cząsteczki tlenu. Przeprowadzone przeze mnie obliczenia kwantowochemiczne dla cząsteczki O_2 oraz jonu O_2^- , i zbudowane na ich bazie krzywe potencjału, pozwoliły wyznaczyć wartości własne i funkcje falowe poszczególnych stanów wibracyjnych obu form, utlenionej i zredukowanej. Zostały one wykorzystane do obliczenia stałych szybkości reakcji oraz współczynnika przeniesienia w różnych warunkach reakcji przy założeniu, że reakcja jest nieadiabatyczna, co oznacza bardzo słabe oddziaływanie pomiędzy donorem (elektrodą) i akceptorem (cząsteczka O_2) elektronu. Przeanalizowane zostały cząstkowe udziały poszczególnych stanów wibracyjnych substratu w całkowitej stałej szybkości reakcji. Wyniki pokazały, że w dużym zakresie nadpotencjałów największy wkład do całkowitej szybkości reakcji dają stany podstawowe substratu i produktu, zaś stany wibracyjne wzbudzone odgrywają istotną rolę dopiero przy zastosowaniu bardzo wysokich potencjałów. Wyniki tych badań zostały opublikowane w czasopiśmie *Journal of Electroanalytical Chemistry* (publikacja P12 na str. 3 w Zał. 8 i 9).

Prowadziłam również badania nad zastosowaniem metod funkcjonałów gęstości do badania własności halogenopochodnych węglowodorów oraz rodników, które powstają podczas ich redukcji. Związki te są znane ze swojego negatywnego wpływu zarówno na organizm człowieka, jak i na środowisko – są toksyczne, rakotwórcze, niszczą warstwę ozonową atmosfery ziemskiej. Z tego względu istotna jest bardzo dokładna znajomość ich wszystkich własności oraz zdolności reagowania. Teoretyczny obraz tych własności otrzymany z obliczeń kwantowochemicznych często silnie zależy od zastosowanej metody obliczeń. W ostatnich latach standardem stało się wykorzystanie metod DFT, które pozwalają uwzględnić korelację elektronową. Stworzono wiele funkcjonałów gęstości, które w połączeniu z różnymi funkcjami bazy mogą dawać często bardzo odmienne wyniki. Dlatego część moich badań poświęciłam analizie wpływu zastosowanej metody kwantowochemicznej na takie cechy jak struktura, energie wiązań, powinowactwo elektronowe i wiele innych. Badania takie zostały przeprowadzone dla wybranych cząsteczek oraz odpowiadających im anionów w ramach kierowanych przeze mnie prac magisterskich studentek: Magdaleny Karpińskiej dla jodku tert-butyłowego, oraz Bożeny Łaszczych dla halogenków trifluorometylu, a wyniki obu prac zostały opublikowane w *Journal of Molecular Structure-Theochem* - obecnie *Computational and Theoretical Chemistry* (publikacje P13 i P14 na str. 3 w Zał. 8 i 9).

W pracach tych podjęte zostały próby wyselekcjonowania metod, które dawałyby najlepsze wyniki weryfikowalne eksperymentalnie, co pozwoliłoby je zastosować do dalszych badań nad tymi związkami, na przykład do konstrukcji krzywych energii potencjalnej cząsteczek i anionów w funkcji długości wiązania C-X (X=Cl,Br,I), a następnie wyznaczenia bariery energetycznej jaką napotyka dysocjacja wiązania w czasie redukcji. Wyniki wykazały, że o ile dla związków, w których atom X jest mniejszy (chlor, brom) wartości oscylują w relatywnie wąskim zakresie, to w przypadku związków zawierających jod ich rozrzut jest znacznie większy. Wynika to niewątpliwie z konieczności zastosowania albo małych pełnych funkcji bazowych, albo opisu rdzenia atomu przy pomocy pseudopotencjałów. Niezależnie od wartości uzyskanych wyników, wszystkie testowane metody potwierdziły istnienie w próżni słabo stabilizowanej formy zredukowanej, przy czym stabilizacja taka ma odmienny mechanizm. W przypadku związków tert-butyłu zachodzi znaczna deformacja części tert-butyłowej – następuje jej inwersja, wskutek czego w stabilizowanej formie anionu grupy metylowe są skierowane do atomu halogenku, a centralny atom węgla jest bardziej odległy. W halogenkach trifluorometanu taka inwersja nie zachodzi, co jest związane z odmienną budową i

wewnętrznym rozkładem ładunków na atomach w anionach CF_3X^- . Obliczone różnymi metodami kwantowochemicznymi wysokości barier energetycznych dla procesów redukcji halogenków trifluorometylu różnią się znacząco od wartości otrzymywanych we wcześniejszych pracach. Przeprowadzona została także dokładna weryfikacja niektórych wyników przy użyciu metod złożonych G1, G2, G3 oraz CBS-QB3, które dają wartości energii o wysokiej dokładności.

W ostatnim czasie moje zainteresowania rozszerzyły się na ostateczne produkty procesów redukcji, w szczególności rodniki. Stosując 14 metod DFT oraz standardową metodę MP2 dla rodnika oraz kationu tert-butyłowego przeprowadziłam szczegółową analizę porównawczą tych dwóch form, zarówno pod kątem stabilizacji energetycznej różnych konformerów, jak i wybranych parametrów strukturalnych. Stwierdziłam, że chociaż użyte metody silnie wpływają na wartości długości wiązań C-C w kationie i rodniku, to różnice pomiędzy tymi długościami w dwóch formach są bardzo zbliżone. Przeprowadziłam także szczegółową analizę widm drgań harmoniczných obu form, obliczony został zakres wartości, w którym spodziewana jest rzeczywista wartość potencjału jonizacji dla rodnika oraz zbadany wpływ użytej metody na stałe sprzężeń nadsubtelnych. Badania pozwoliły także oszacować wysokość bariery energetycznej dla inwersji jaka zachodzi w rodniku, który w stanie podstawowym ma kształt piramidy. Wyniki opublikowane zostały w Journal of Theoretical and Computational Chemistry (publikacja P15 na str. 3 w Zał. 8 i 9).

W minionym roku akademickim 2010/2011 w ramach pracy magisterskiej zrealizowanej pod moim kierunkiem przez studenta Andrzeja Pawlika (obecnie doktorant w Katedrze Chemii Teoretycznej i Strukturalnej UŁ) szeroko zakrojone studia porównawcze dla rodnika $\text{CF}_3\cdot$ oraz jonów CF_3^+ i CF_3^- . Z użyciem wielu metod kwantowochemicznych oraz funkcji bazy przebadane zostały różne własności tych cząsteczek, zaś opracowanie tak licznych wartości wykonane zostało metodami statystycznymi. Obecnie przygotowywana jest publikacja, w której zostaną zaprezentowane wyniki tej pracy. W przyszłości planowane są dalsze badania nad kinetyką oraz mechanizmem elektrochemicznej redukcji, zwłaszcza procesów zachodzących z udziałem halogenowęglowodorów.



UDZIAŁ W PROJEKTACH BADAWCZYCH

1. Udział w projekcie Unii Europejskiej *Nanostructures for Energy and Chemicals Production* „NENA” w latach 2004-2006 na Uniwersytecie w Ulm (Niemcy).
2. Badania indywidualne w 2009 r. w ramach projektu Unii Europejskiej HPC-EUROPA2, Research Infrastructure Action of the FP7 (numer projektu: 228398).

MIĘDZYNARODOWE LUB KRAJOWE NAGRODY ZA DZIAŁALNOŚĆ NAUKOWĄ

Brak.

REFERATY WYGŁOSZONE NA KONFERENCJACH

1. **A. Ignaczak**, W. Schmickler

Bond breaking electron transfer reactions on metal electrodes – MD simulations
53rd Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry,
15-20.09.2002, Düsseldorf, Germany

2. **A. Ignaczak**

Simulations of adiabatic electron transfer processes on metal surfaces: friction and inner-sphere reorganization effects on the reaction rates International Symposium on a Surface Imaging/Spectroscopy at the Solid/Liquid Interface, 28.05-1.06.2006, Cracow, Poland

3. **A. Ignaczak**

Theoretical study of bond breaking electron transfer at metal electrodes
2nd International Symposium on Surface Imaging/Spectroscopy at the Solid/Liquid Interface, 31.05-3.06.2009, Cracow, Poland

