

Autoreferat

1. **Dr inż. Piotr Ordon**
Katedra Fizyki i Biofizyki
Uniwersytet Przyrodniczy we Wrocławiu
ul. Norwida 25
50-375 Wrocław
piotr.ordon@upwr.edu.pl

Piotr Ordon
Wrocław 27.09.2018

2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe/ artystyczne – z podaniem nazwy, miejsca i roku ich uzyskania oraz tytułu rozprawy doktorskiej.

mgr inż. kierunek Fizyka Stosowana Politechnika Wrocławska 1992

doktor nauk chemicznych rozprawa p.t. *Wpływ deformacji molekularnych na chemiczne indeksy DFT*, Instytut Chemii Fizycznej i Teoretycznej, Politechnika Wrocławska, rok 2003

3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych/ artystycznych.

01.10.1998 – 01.09.2007 **Uniwersytet Przyrodniczy we Wrocławiu – wykładowca.**

20.09.2003 – 20.09.2005 **Kyoto University (Japonia)** stypendium podoktorskie fundacji JSPS

01.09. 2007 – **Uniwersytet Przyrodniczy we Wrocławiu – adiunkt**

03.01.2008 – 01.10.2008 **University of Nebraska Lincoln (USA)**, staż naukowy visiting Professor

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.):

a) tytuł osiągnięcia naukowego/artystycznego,

Widmo kreacji i anihilacji wiązań wyznaczone z sił Hellmanna–Feynmana wzdłuż trajektorii reakcji chemicznej

b) (autor/autorzy, tytuł/tytuły publikacji, rok wydania, nazwa wydawnictwa, recenzenci wydawniczy),

H1. DFT energy derivatives and their renormalization in molecular vibrations
P. Ordon, and L. Komorowski, *Int. J. of Quantum Chem.* **101** 703 (2005)

H2. Anharmonicity of a molecular oscillator
L. Komorowski, P. Ordon *Int. J. of Quantum Chem* **99**, 153–160 (2004)

- H3. Nuclear reactivity indices within regional density functional theory
P. Ordon, A. Tachibana, *J. Mol. Mod.* **11**, 312–316 (2005)
- H4. Investigation of the role of the C-PCM solvent effect in reactivity indices
P. Ordon, A. Tachibana, *J. Chem. Sci.* **117**, 583–589 (2005)
- H5. Use of nuclear stiffness in search for a maximum hardness principle and for the softest states along the chemical reaction path: A new formula for the energy third derivative gamma
P. Ordon and A. Tachibana, *J. Chem. Phys.* **126**, 234115 (2007)
- H6. Polarization justified Fukui functions: The theory and applications for molecules
L. Komorowski, J. Lipiński and P. Szarek, P. Ordon, *J. Chem. Phys.* **135**, 014109 (2011)
- H7. Variation of the electronic dipole polarizability on the reaction path
M. Jędrzejewski, P. Ordon, L. Komorowski, *J Mol Model* **19**,4203–4207 (2013)
- H8. Atomic Resolution for the Energy Derivatives on the Reaction Path
M. Jędrzejewski, P. Ordon and L. Komorowski, *J. Phys. Chem. A* **120**, 3780 (2016)
- H9. The reaction fragility spectrum
L. Komorowski, P. Ordon, M. Jędrzejewski, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 32658 (2016).
- H10. Conceptual DFT analysis of the fragility spectra of atoms along the minimum energy reaction coordinate
P. Ordon, L. Komorowski and M. Jędrzejewski, *J. Chem. Phys.* **147**, 134109 (2017)

c) omówienie celu naukowego/artystycznego ww. pracy/prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania.

Widmo kreacji i anihilacji wiązań wyznaczone z sił Hellmanna–Feynmana wzdłuż trajektorii reakcji chemicznej.

Streszczenie.

Prezentowane dzieło jest oryginalną koncepcją teoretyczną służącą do badania mechanizmu reakcji chemicznych poprzez obserwację na ścieżce reakcji IRC, jak są tworzone i zrywane wiązania chemiczne. Dzięki zastosowaniu wniosków z opracowanej wcześniej przeze mnie elementów teorii indeksów reaktywności na poziomie c–DFT (conceptual Density Functional Theory) oraz zastosowaniu praw elektrostatyki uzasadniłem, że modyfikacja gęstości elektronowej w obszarze między jądrami atomów, odpowiadająca kreacji i anihilacji wiązań chemicznych następuje skokowo, w możliwych do zidentyfikowania punktach krytycznych niepokrywających się ze stanem przejściowym (TS) zachodzącej reakcji. Zaprezentowałem dowód, że obserwacja tych zmian jest możliwa poprzez analizę (otrzymywanych z elementów Hessianu) pochodnych wektorowych sił Hellmanna–Feynmana¹ oraz że gęstość elektronowa rozkłada się na reagujące atomy proporcjonalnie do gęstości pola elektrostatycznego odpowiednich jąder. Wyniki pracy zostały opublikowane w dziesięciu publikacjach o zasięgu światowym. Opracowana koncepcja otwiera szerokie perspektywy zarówno teoretyczne jak i obliczeniowe. W zakresie teorii jest to m.in. nowe przybliżenie dla Funkcji Fukui wyrażone poprzez gęstość energii pola elektrostatycznego oraz wyznaczanie innych indeksów reaktywności, których wartości są parametrami w prezentowanej teorii, w tym nową miarę siły (lub rzędu) wiązania chemicznego. Na poziomie praktycznym, umożliwia natomiast analizę odpowiedzi struktury wiązań układu (deformację gęstości elektronowej) na dowolnie zdefiniowane zaburzenie chemiczne, tj. deformację (wiązań, kątów) lub interakcję z innym obiektem (zderzenia). Przygotowywany jest opis ważnej reakcji enzymatycznej, eliminacji Kempa, a ze względów metodologicznych planuję, dokonać skonfrontowania własnych wyników z teorią badania mechanizmów reakcji opracowaną przez Michalaka² et. al. bazującą na koncepcji rzędów wiązań Nalewajskiego – Mrozka.³

Wstęp. Indeksy reaktywności chemicznej (c-DFT).

Teoria indeksów reaktywności wyprowadzonych z Teorii Funkcjonału Gęstości (DFT) została stworzona przez Parra i współpracowników jako fenomenologiczna konsekwencja twierdzeń Hohenberga i Kohna⁴. Najważniejszym wynikiem Parra było ściśle zdefiniowanie elektroujemności – intuicyjnego pojęcia stosowanego w chemii dla przewidywania reaktywności. Elektroujemność zdefiniowana przez Parra spełnia zasadę wyrównywania elektroujemności Sandersona.⁵ Konsekwencją twierdzenia Hohenberga – Kohna jest fakt, iż potencjał chemiczny μ (mnożnik Lagrange’a w równaniu) w cząsteczce bądź układzie molekularnym przyjmuje stałą – niezależną od położenia wartość⁶:

$$\frac{\delta E_v[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \mu(\mathbf{r}) = \mu(\mathbf{r}') = \dots = \mu \quad (1)$$

Funkcjonał energii osiąga minimum dla rzeczywistej gęstości stanu podstawowego oraz jego wartość dla tej gęstości jest równa energii układu w stanie podstawowym⁷. Ponieważ gęstość elektronowa stała się podstawową wielkością opisującą układ molekularny (tzn. parametry układu są funkcjami gęstości), teoria DFT stworzyła możliwość zdefiniowania indeksów reaktywności jako odpowiednich pochodnych energii lub gęstości elektronowej⁸. Potencjał chemiczny może być utożsamiony z elektroujemnością (ze znakiem minus) jako pochodna funkcji energii⁹:

$$\left(\frac{\partial E(N, v(\mathbf{r}))}{\partial N} \right)_{v(\mathbf{r})} = \mu = -\chi \quad (2)$$

Twardość globalna to druga pochodna energii po liczbie elektronów¹⁰:

$$\eta = \left(\frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{v(\mathbf{r})} = \left(\frac{\partial^2 E(N, v(\mathbf{r}))}{\partial N^2} \right)_{v(\mathbf{r})} \cong I - A \quad (3)$$

Funkcja Fukui określa lokalne zmiany gęstości elektronowej przy globalnym zaburzeniu liczby elektronów¹¹:

$$f(\mathbf{r}) = \left(\frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial N} \right)_{v(\mathbf{r})} = \left(\frac{\delta \mu}{\delta v(\mathbf{r})} \right)_N \quad (4)$$

Teoretyczne sformułowanie zasady wyrównywania elektroujemności wraz z definicją twardości chemicznej¹² dało możliwość wyznaczenia wartości przeniesienia ładunku dla reagujących cząsteczek¹³ oraz wyjaśnienia teoretycznego Zasady Twardych i Miękkich Kwasów i Zasad (HSAB, Pearson), reguły przekory (Nalewajski), Zasady Maksymalnej

Twardości¹⁴ Wyczerpujący przegląd teorii indeksów reaktywności (c-DFT) zaprezentował Geerlings *i in.*^{15,16} W pracy nad doktoratem opracowałem zagadnienie zwiększenia reaktywności chemicznej poprzez deformację układu molekularnego¹⁷. Zmiana geometrii układu może prowadzić do obniżenia twardości chemicznej, a tym samym do zmniejszenia jego stabilności¹⁸. Pochodna twardości po wychyleniu atomu określa wielkość zmiany twardości oraz preferowany kierunek największego wzrostu reaktywności¹⁹. Korzystając z tych wyników zidentyfikowałem sprzężenie twardości chemicznej z oscylacjami harmonicznymi jako źródło anharmonizmu.^{20, 21}

Rozdział 1. Pochodne sił Hellmanna–Feynmana, cząsteczka w stanie równowagi.

Siłą działającą na i -ty atom w układzie molekularnym jest ujemną pochodną energii po wychyleniu tego atomu lub wartością spodziewaną pochodnej Hamiltonianu dla funkcji falowej odpowiadającej zadanej strukturze geometrycznej:

$$\mathbf{F}_A = -\frac{\partial E}{\partial \mathbf{R}_A} = -\frac{\partial \langle \hat{H} \rangle}{\partial \mathbf{R}_A} = \mathbf{F}_A^{n-n} + \int \rho(\mathbf{r}) \boldsymbol{\varepsilon}_A(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (5)$$

Druga równość stanowi twierdzenie Hellmanna–Feynmana¹, zaś ostatnia jest nazywana twierdzeniem elektrostatycznym²²: Całkowita siła działająca na wybrane jądro atomowe (A) równa jest sumie sił odpychania przez wszystkie pozostałe jądra oraz przyciągania chmury elektronowej przez pole elektryczne, którego źródłem jest jądro A . Nakatsuji, a później Nalewajski używali sił Hellmanna–Feynmana jako indeksów reaktywności – wielkość pracy wirtualnej potrzebnej do przeniesienia ładunku, wyznaczała kierunek przemiany (chemicznej).^{23,24,25}

Pierwszym etapem mojej pracy było przedstawienie teorii c-DFT dla zespołu kanonicznego i dla wielkiego zespołu kanonicznego [H1]. Ponieważ energia oraz siły Hellmanna – Feynmana są funkcją liczby elektronów i położeń jąder (determinujących potencjał zewnętrzny) pochodne energii oraz sił spełniają odpowiednie związki fenomenologiczne. Zebrałem zależności wynikające z relacji Maxwella dla pochodnych energii w prostą teorię indeksów reaktywności, które są pochodnymi sił Hellmanna–Feynmana [H2]. Celem badań było określenie zależności między indeksami reaktywności wynikającymi ze sprzężeń między elektronowymi, a geometrycznymi stopniami swobody. Pochodne sił Hellmanna–Feynmana po liczbie elektronów są następujące. Pierwsza pochodna

jest zarazem równa pochodnej elektroujemności po wychyleniu atomu i została nazwana jądrową funkcją Fukui^{26,27}:

$$\Phi_A = \left(\frac{\partial \mathbf{F}_A}{\partial N} \right)_R = - \left(\frac{\partial \mu}{\partial \mathbf{R}_A} \right)_N = - \int \left(\frac{\delta \mu}{\delta \mathbf{v}(\mathbf{r})} \right)_N \left(\frac{\delta \mathbf{v}(\mathbf{r})}{\delta \mathbf{R}_A} \right)_N d\mathbf{r} = \int f(\mathbf{r}) \boldsymbol{\varepsilon}_A(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (6)$$

Analogicznie, drugą pochodną siły, która jest równa minus pochodnej twardości chemicznej po wychyleniu atomu i , określiłem jako sztywność jądrową:¹⁷

$$\mathbf{G}_A = - \left(\frac{\partial^2 \mathbf{F}_A}{\partial N^2} \right)_Q = \left(\frac{\partial \boldsymbol{\eta}}{\partial \mathbf{R}_A} \right)_N = \int \left(\frac{\partial f(\mathbf{r})}{\partial N} \right)_Q \boldsymbol{\varepsilon}_A(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (7)$$

Wielkości tych używałem do badania stabilności cząsteczki. Pierwsza pochodna podaje jak duża siła działa na i -ty atom się przy zmianie liczby elektronów, druga pochodna określa szybkość zmiany twardości w miarę deformacji cząsteczki. Stosowane było przybliżenie różnic skończonych:

$$\Phi_A \cong \frac{1}{2} (\mathbf{F}_A^+ - \mathbf{F}_A^-) \quad (8)$$

$$\mathbf{G}_A \cong \frac{1}{2} (\mathbf{F}_A^+ + \mathbf{F}_A^-) - \mathbf{F}_A^0 \quad (9)$$

gdzie $\mathbf{F}_A^{+/-}$ jest siłą na A -ty atom przy dodanym/zabranym jednym elektronie w geometrii cząsteczki obojętnej. \mathbf{F}_A^0 jest siłą działającą na A -ty atom przy braku jonizacji – siła ta wynosi zero dla cząsteczki w stanie równowagi. \mathbf{F}_A^0 zmienia reaktywność chemiczną cząsteczki podczas wędrówki przez IRC – zmienia się twardość na skutek deformacji. Analiza miała charakter fenomenologiczny, prowadziłem ją dwutorowo. Z jednej strony wyprowadziłem związki między pochodnymi energii, gęstości elektronowej oraz sił Hellmanna–Feynmana dla zmiennych będących współrzędnymi jąder atomowych oraz liczbą elektronów [H1]. Takie podejście określa się terminem zespołu kanonicznego. Z drugiej strony dla reaktywności chemicznej duże znaczenie mają procesy zachodzące w stałym potencjale chemicznym, gdzie liczba elektronów jest wynikiem równowagi z rezerwuarem – wielki zespół kanoniczny. Przeanalizowałem i wyprowadziłem relacje pochodnych (indeksów reaktywności) wynikających z obu tych wariantów H[2]. Znaczenie tej analizy polega na nadaniu chemicznego sensu pochodnym kwantowo mechanicznym wielkości takim jak gęstość elektronowa i siły Hellmanna–Feynmana. Wyprowadzone zależności były wykorzystywane w większości publikacji prezentowanego dzieła. Pochodna i -tej składowej siły działającej na

atom A po wychyleniu względem j -tej współrzędnej atomu B jest elementem macierzy stałych siłowych – Hessianu.

$$k_{ij}^{AB} = \frac{\partial^2 E}{\partial R_i^A \partial R_j^B} = - \left(\frac{\partial F_i^A}{\partial R_j^B} \right)_N \quad (10)$$

$$a_{ijk}^{ABC} = - \left(\frac{\partial}{\partial R_k^C} \left(\frac{\partial F_i^A}{\partial R_j^B} \right)_N \right)_N = \left(\frac{\partial k_{ij}^{AB}}{\partial R_k^C} \right)_N \quad (11)$$

W ten sposób wyznaczyłem wielkość zmiękczenia cząsteczki (obniżenia jej twardości) na skutek oscylacji harmonicznycy cząsteczki. W 2005 roku zaprezentowałem teoretyczne relacje i przybliżone wyniki sprzężenia indeksów reaktywności z oscylacjami harmonicznymi. zaobserwowałem umiarkowany wzrost indeksów czyli „zmiękczenie” cząsteczki na skutek oscylacji harmonicznycy H[1].

$$\eta_{ren} = \frac{d^2 E}{dN^2} = \eta \left(1 - S \sum_{\alpha} \frac{\varphi_{\alpha}^2}{k_{\alpha}} \right) \quad (12)$$

$$S_{ren} = \frac{d^2 \Omega}{d\mu^2} = S \left(1 + S \sum_{\alpha} \frac{\tilde{\varphi}_{\alpha}^2}{\tilde{k}_{\alpha}} \right) \quad (13)$$

W publikacji [H2] przedstawiłem analizę, której celem było wyodrębnienie chemicznych źródeł anharmonizmu. Poszukiwałem tych źródeł jako efektu sprzężenia elektronowycy i oscylacyjnycy stopni swobody. Sprzężenie pochodnycy potencjału chemicznycy z siłami chemicznymi dostarczyło ważnycy wniosku, iż do anharmonizmu prowadzi fakt niezerowycy wartości pierwszycy i drugiey pochodnycy siły Hellmanna – Feynmana po liczbie elektronów Φ_i oraz G_i . Te próby wyjaśnienia zjawiska anharmonizmu poprzez siły chemiczne, dały wskazówki, które doprowadziły do zdefiniowania i zbadania widma kreacji i anihilacji wiązań. [H9] oraz H[10].

Rozdział 2. Ścieżka reakcji chemicznej (IRC), teoria indeksów reaktywności dla podukładów w stanie równowagi oraz na IRC.

Będąc stypendystą JSPS (Japanese Society for Promoting Science) na Uniwersytecie w Kioto pracowałem w grupie profesora Akitomo Tachibany nad opisem reaktywności chemicznej podukładów w cząsteczce oraz zmian reaktywności wzdłuż trajektorii IRC. Wskazówką był podział cząsteczki na oddziałujące podukłady o regionalnym potencjale chemicznym.²⁸ W tym ujęciu regionalny potencjał chemiczny nie jest wyrównany, zaś przeniesienie ładunku opisuje się w sposób analogiczny do powstawania kontaktowej różnicy potencjałów na skutek występowania różnych prac wyjścia połączonych przewodników. W publikacjach [H3] oraz [H4] podałem sposób wyznaczenia regionalnego potencjału chemicznego dla reakcji syntezy w fazie gazowej oraz w rozpuszczalniku modelowym C-PMC. Zaprezentowałem wyniki dla stanu podstawowego produktów i substratów oraz dla stanu przejściowego. Wyodrębniony został indukujący reaktywność wpływ rozpuszczalnika. Regionalne c-DFT to teoria opracowana przez Tachibanę rozkładu potencjału chemicznego na regiony w cząsteczce bądź układzie molekularnym.²⁸

$$E_p + E_{1-p} = E \quad (14)$$

$$N_p + N_{1-p} = N \quad (15)$$

gdzie całkowita energia i liczba elektronów są sumą energii i liczby elektronów dla podukładów, zaś potencjał chemiczny podukładu jest dany jako pochodna energii regionu po liczbie elektronów tego regionu, przy zamrożonej reszcie cząsteczki:

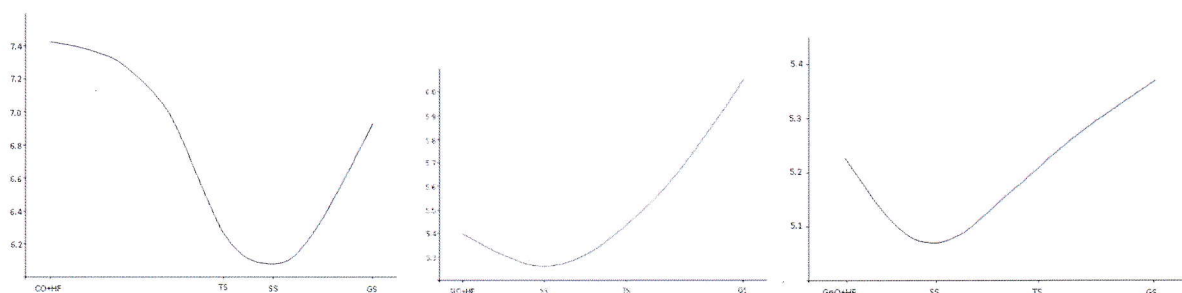
$$\mu_p = \left(\frac{\partial E_p}{\partial N_p} \right)_{N_{1-p}} \quad (16)$$

Przedstawiłem schemat obliczeniowy służący wyznaczenia regionalnego potencjału chemicznego. To podejście wymagało określenia sposobu otrzymywania podstawowych indeksów reaktywności w dowolnym punkcie na trajektorii IRC. Dla cząsteczki umieszczonej w rozpuszczalniku zidentyfikowałem efekt zmiany reaktywności chemicznej wyindukowanej przez rozpuszczalnik. W przypadku zmiany twardości, głównym czynnikiem modyfikującym reaktywność jest siła zmieniająca geometrię molekuly F_i^0 . Siła ta odpowiada także za zmianę potencjału chemicznego podukładów proporcjonalnie do przepływu ładunku. Do badania zmian reaktywności cząsteczki w trakcie reakcji chemicznej wykorzystałem schemat obliczeniowy IRC – wędrówki atomów (tworzących molekułę) wzdłuż trajektorii

największego spadku energii – wzdłuż kierunków zadanych przez największe siły Hellmanna–Feynmana. Koncepcja wydzielenia ze wszystkich możliwych dróg przebiegu reakcji, jednej – o największym prawdopodobieństwie, została wprowadzona do chemii teoretycznej przez Kenichi Fukui i współpracowników z Kioto^{29,30,31}, a także przez Millera, Adamsa i Handy’ego z Cambridge³². Realizując schemat IRC wyznaczamy ciąg stanów geometrycznych, które z największym prawdopodobieństwem są przyjmowane przez (super) cząsteczkę w czasie trwania chemicznej transformacji. W każdym kroku trajektorii wyznaczamy energię i funkcję falową układu elektronowego (co za tym idzie – potencjał chemiczny), energię układu jąder atomowych oraz siły działające na atomy wyznaczające kierunek następnych kroków. Pewnym ograniczeniem metody jest przybliżenie Borna–Oppenheimera, a także fakt, iż nie wszystkie reakcje podążają wzdłuż IRC. Szczegółowe rozważania znajdują się w pracach Wiliama Hase³³. Jednakże schemat IRC stanowi bardzo ważne źródło informacji o reaktywności chemicznej cząsteczek niebędących w stanie równowagi. Toro–Labbe wprowadził indeksy reaktywności jako funkcje zmiennej postępu reakcji. Określił też zakres transformacji elektronowej układu: od minimum do maksimum pochodnej energii po zmiennej postępu reakcji. Wielkością sprzęgającą zmiany reaktywności ze zmianami geometrii jest w koncepcji Toro–Labbe strumień elektronowy – *reaction electronic flux*:

$$J = \frac{d\mu}{d\xi} \quad (17)$$

Wyznażyłem przebieg miękkości wzdłuż trajektorii IRC celem wyznaczenia stanu o największej reaktywności chemicznej [H5]. Stan ten okazał się być (dla prostych reakcji) wyraźnie przesunięty w stosunku do stanu przejściowego. Punkt minimum miękkości potwierdziłem poprzez znalezienie stanu o zerowej wartości $G_{\xi} = 0$ wyrzutowanej na kierunek współrzędnej reakcji.



Rysunek 1 Zależność miękkości od współrzędnej reakcji dla trzech testowych reakcji $\text{CO}+\text{HF}=\text{HCOF}$, $\text{SiO}+\text{HF}=\text{HSiOF}$ oraz $\text{GeO}+\text{HF}=\text{HGeOF}$ [H5]

Stan o najmniejszej miękkości dodatkowo zilustrowałem numerycznie poprzez wyznaczenie gęstości energii kinetycznej oraz gęstości naprężenia elektronowego wg teorii zaproponowanej przez Tachibanę.^{34,35} Te wyniki pokazały, iż stan o największej miękkości wykazuje większą reaktywność niż stan przejściowy. Dla reakcji $\text{CO} + \text{HF} = \text{HCOF}$ stan o maksymalnej miękkości jest po stanie przejściowym. Może to się wiązać z późnym powstawaniem wiązania C – F, o czym będzie mowa w dalszej części tekstu [H9].

Rozdział 3. Zasada Maksymalnej Twardości (MHP)

Ważną konsekwencją teorii indeksów reaktywności jest Zasada Maksymalnej Twardości (MHP). Została ona wprowadzona przez Pearsona³⁶ zaś uzasadniona przez Parra i Chattaraja.³⁷ Przy zaburzeniach potencjału zewnętrznego, związanych np. z deformacją cząsteczki wzdłuż poszczególnych modów normalnych związanych z oscylacjami harmonicznymi, zmienia się zarówno twardość jak i potencjał chemiczny. Jednak zasada (MHP) zdaje się obowiązywać przy ustalonym potencjale chemicznym. Przedstawiłem uzasadnienie wynikające z teorii grup na to, jak symetria deformacji wpływa na otrzymywane zmiany twardości [H5]. Dzięki temu, że pochodna twardości (i potencjału chemicznego) względem deformacji jest pochodną siły Hellmanna–Feynmana (względem liczby elektronów), większość odkształceń nie pełno-symetrycznych nie zmienia twardości (i potencjału chemicznego). Fakt ten był często nazywany zasadą MHP, zaś deformacje które zmieniają twardość (pełno-symetryczne i niektóre nie pełno-symetryczne) były określane jako „wyjątki” od tej reguły. W szczególności Pearson i Palke³⁸ uzasadnili regułę, która stwierdza, że twardość jest w maksimum względem dowolnej niepełno-symetrycznej deformacji cząsteczki. Jednocześnie znany był fakt iż twardość zmienia się mniej więcej liniowo względem pełno-symetrycznych deformacji. W pierwszym rzędzie postawiłem pytanie kiedy zmiana twardości pod wpływem deformacji może być niezerowa. W liniowym przybliżeniu, zmiana twardości (na skutek deformacji określonej drganiem α) jest bowiem dana wzorem:

$$\Delta\eta_{\alpha} = \sum_i \mathbf{G}_i \cdot \mathbf{Q}_i^{\alpha} \quad (18)$$

Analogicznym równaniem jest dane wyrażenie na zmianę potencjału chemicznego:

$$\Delta\mu_{\alpha} = -\sum_i \Phi_i \cdot \mathbf{Q}_i^{\alpha} \quad (19)$$

Korzystając z teorii grup podałem następujące wyjaśnienie obserwowanych zmian twardości. Zgodnie z oryginalnym sformułowaniem Parra i Chattaraja³⁷ zapisałem zasadę (MHP) w formie twierdzenia, iż w stanie równowagi, funkcja twardości ma maksimum względem deformacji cząsteczki w stałym potencjale chemicznym. W powyższej pracy [H5] podałem systematyczne rozumowanie wyjaśniające zagadnienie zmian twardości. Teoretyczna możliwość zmiany twardości została przewidziana z pierwszych zasad bez konieczności uciekania się do numerycznych przykładów. Deformacje wzdłuż drgań pełno-symetrycznych zmieniają twardość. Wynika to z ogólnego twierdzenia określającego warunki aby całka po całej objętości (suma po wszystkich atomach) iloczynu skalarnego dwóch atomowych wielkości wektorowych dawała niezerowy wynik. Pierwszą z tych wielkości jest pochodna siły Hellmanna–Feynmana, drugą wychylenie atomu. Twierdzenie mówi, iż reprezentacja nieprzywiedlna elementu symetrii, wg którego transformuje się pochodna siły Hellmanna – Feynmana musi się zawierać w iloczynie prostym tej reprezentacji oraz reprezentacji elementu symetrii, wg którego transformują się wychylenia atomów w drganiu α .

$$\Gamma_\gamma \times \Gamma_\alpha \supset \Gamma_\gamma \quad (20)$$

W omawianym przypadku Γ_γ jest reprezentacją nieprzywiedlną grupy symetrii zbioru pochodnych sił Hellmanna–Feynmana. Γ_α jest reprezentacją nieprzywiedlną zgodnie z którą transformuje się drganie α . Jeśli reprezentacja nieprzywiedlna Γ_γ jest zawarta w iloczynie prostym Γ_γ i Γ_α wtedy $\Delta\eta_\alpha$ – równanie (18) oraz $\Delta\mu_\alpha$ – równanie (19) ma wartość niezerową. Taka sytuacja ma miejsce dla drgań pełno – symetrycznych gdyż siły Hellmanna–Feynmana odtwarzają symetrię cząsteczki. Jednak, ponieważ $\Delta\mu_\alpha$ ma wówczas także wartość niezerową, więc deformacje pełno-symetryczne nie naruszają zasady MHP, która wymaga funkcja twardości miała maksimum względem deformacji w stałym potencjale chemicznym – równanie (23). Deformacje wg drgań niepełno-symetrycznych dają zerowy wkład wg wzoru (18) na skutek reguły podanej wzorem (20). Deformacje te, twardości nie zmieniają i tym samym spełniają regułę Pearsona i Palke.³⁸ Jednak przedstawiona reguła odnośnie niepełno symetrycznych deformacji ma pewne odstępstwo. Wyjątkiem są stany podlegające twierdzeniu Jahna–Teller. Twierdzenie to wyklucza istnienie stanów zdegenerowanych dla symetrycznej cząsteczki lub inaczej określa pojawienie się siły łamiącej symetrię dla stanów zdegenerowanych. Obydwie pochodne siły Hellmanna–Feynmana wyrażone wzorami (8) oraz (9) zawierają F_i^- czyli siłę działającą na atom po zabraniu jednego elektronu z cząsteczki w geometrii obojętnego stanu podstawowego. Jeśli jonizacja spowoduje powstanie degeneracji

(np. w przypadku gdy orbital HOMO jest całkowicie zapełnioną parą orbitali o symetrii E), wówczas pojawia się siła \mathbf{F}_i^- , która wynika nie tylko z jonizacji, ale dodatkowo dąży do zniesienia degeneracji stanu elektronowego poprzez dodatkową deformację – zmianę (obniżenie) symetrii molekuly. Zatem efekt Jahn–Tellera, poprzez obniżenie symetrii pochodnych sił Hellmanna–Feynmana, powoduje pojawienie się niezerowych wartości odpowiednich iloczynów skalarnych także dla drgań nie pełno–symetrycznych:

$$\Delta\eta_\alpha = \sum_A \mathbf{G}_A \cdot \mathbf{R}_A^\alpha \cong \frac{1}{2} \sum_A (\mathbf{F}_A^+ + \mathbf{F}_A^-) \cdot \mathbf{R}_A^\alpha = \frac{1}{2} \sum_i \mathbf{F}_i^- \cdot \mathbf{R}_A^\alpha \neq 0 \quad (21)$$

i zmiana twardości ma miejsce także dla deformacji wzdłuż drgania nie pełno–symetrycznego. Jednak wówczas zmienia się także (wg analogicznego wzoru i o tę samą wartość) potencjał chemiczny:

$$\Delta\mu_\alpha = -\sum_A \Phi_A \cdot \mathbf{R}_A^\alpha \cong -\frac{1}{2} \sum_A (\mathbf{F}_A^+ - \mathbf{F}_A^-) \cdot \mathbf{R}_A^\alpha = \frac{1}{2} \sum_A \mathbf{F}_A^- \cdot \mathbf{R}_A^\alpha \neq 0. \quad (22)$$

Ponieważ potencjał chemiczny nie jest stały względem tej deformacji (na skutek efektu Jahn–Tellera) więc niezerowa zmiana twardości nie oznacza złamania zasady MHP. W ten sposób twardość (i potencjał chemiczny) ulega zmianom pierwszego rzędu względem deformacji – nie mając więc wartości ekstremalnych w stanie równowagi. Zaś w stałym potencjale chemicznym, cząsteczka osiąga maksymalną twardość czyli ma strukturę o najmniejszej możliwej podatności na zmianę swej struktury elektronowej.

Wyprowadziłem wyrażenie na wartość pochodnej twardości względem deformacji przy stałym potencjale chemicznym [H5]

$$0 = \left(\frac{\partial \eta}{\partial \mathbf{Q}_A} \right)_\mu = \mathbf{G}_A + \gamma S \Phi_A \quad (23)$$

Zatem znajomość pochodnych sił Hellmanna–Feynmana wraz z zasadą MHP, pozwoliła mi określić analityczne wyrażenie, które zastosowałem do wyznaczenia trzeciej pochodnej energii po liczbie elektronów $-\gamma$ [H5].

$$\gamma = -\frac{\mathbf{G}_A \cdot \Phi_A}{|\Phi_A|^2} \eta \quad (24)$$

Trzecia pochodna energii γ jest proporcjonalna do minus twardości ze współczynnikiem będącym stosunkiem wartości drugiej do pierwszej pochodnej sił Hellmanna – Feynmana. Otrzymane wyrażenie przetestowałem dla serii cząsteczek dwuatomowych.

Rozdział 4. Funkcja Fukui, polaryzowalność lokalna i siła reakcji wzdłuż trajektorii IRC.

Znaną regułą w teorii c-DFT jest zależność proporcjonalności miękkości i polaryzowalności. Z drugiej strony miękkość lokalna jest proporcjonalna do Funkcji Fukui. Zatem naturalnym jest zbadanie związku między polaryzowalnością lokalną, a Funkcją Fukui. W publikacji [H6] wyznaczyłem sposób wyznaczenia Funkcji Fukui dla atomów związanych w cząsteczce znając numeryczne wartości polaryzowalności lokalnej. Konieczne było zastosowanie przybliżenia zaproponowanego przez Velę i Gazqueza³⁹ polegającego na pominięciu nielokalnego charakteru rdzenia miękkości:

$$s(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \cong s(\mathbf{r})\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \quad (25)$$

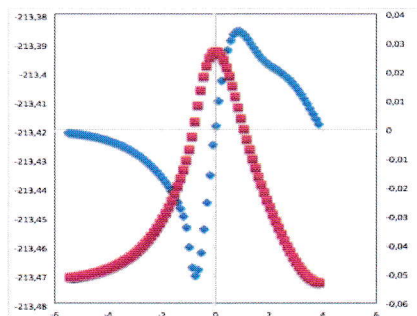
Ustalenie zakresu stosowalności przybliżeń w teorii c-DFT jest ważnym problemem o znaczeniu zarówno teoretycznym jak i praktycznym. W szczególności przybliżenie Vela i Gazqueza ma charakter zaniedbania wpływu korelacji przestrzennej na reaktywność. Ważnym moim celem badawczym jest ustalenie dla jakich układów molekularnych równanie (25) może być stosowane.

Celem kolejnego etapu badań była analiza zmienności polaryzowalności lokalnej wzdłuż trajektorii reakcji chemicznej i wyznaczenie miejsc gdzie następuje istotna reorganizacja gęstości elektronowej. Potwierdziło się przesunięcie punktu maksymalnej polaryzowalności względem stanu przejściowego podobne do przesunięcia twardości⁴⁰ [H7]. Otrzymałem ponadto przebieg siły reakcji poprzez wyrzutowanie atomowych sił Hellmanna – Feynmana na kierunek trajektorii IRC. Wynik był zgodny z rezultatami siły reakcji wyznaczonej poprzez bezpośrednie różniczkowanie energii po współrzędnej reakcji zgodnie z procedurą stosowaną przez Toro–Labbe. Obliczenia numeryczne wykonał doktorant, którego jestem pomocniczym promotorem.

Rozdział 5. Stała siłowa reakcji, wkłady atomowe do siły reakcji i stałej siłowej reakcji oraz ich przebieg wzdłuż IRC.

Pojęcie siły reakcji zostało wprowadzone do literatury przez A. Toro-Labbe jako pochodna energii po współrzędnej reakcji:

$$F_{\xi} = -\frac{dE}{d\xi} \quad (26)$$

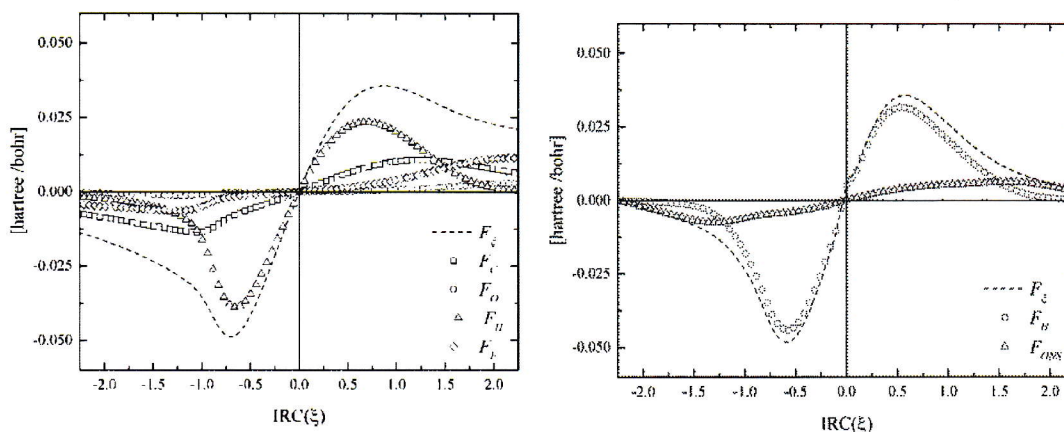


Rysunek 2 Przebieg energii (kolor czerwony) oraz siły reakcji F_{ξ} dla reakcji $\text{CO}+\text{HF}=\text{HCOF}$

Rozkład siły reakcji na addytywne udziały atomowe pozwolił na sformułowanie ich jako rzut atomowych sił Hellmanna–Feynmana na współrzędną reakcji:

$$F_{\xi} = -\sum_A \frac{\partial E}{\partial \mathbf{R}_A} \cdot \frac{d\mathbf{R}_A}{d\xi} = \sum_A \mathbf{F}_A \cdot \frac{d\mathbf{R}_A}{d\xi} = \sum_A F_A(\xi) \quad (27)$$

Takie podejście daje możliwość przeprowadzenia analizy wkładu poszczególnych atomów. Przypisałem bowiem każdemu atomowi wartość rzutu siły \mathbf{F}_A na kierunek wektora przesunięcia atomu na powierzchni energii potencjalnej: $F_A(\xi) = \mathbf{F}_A \cdot \frac{d\mathbf{R}_A}{d\xi}$. Dzięki temu określamy, na który atom przyłożona jest największa siła w kierunku trajektorii IRC. Siły Hellmanna – Feynmana w kierunku prostopadłym do kierunku trajektorii IRC nie wnoszą udziału do siły reakcji [H8].



Rysunek 3 udziały atomowe siły reakcji F_{ξ} dla reakcji $\text{CO}+\text{HF}=\text{HCOF}$ oraz grupowe dla reakcji izomeryzacji $\text{HSNO}=\text{SNOH}$

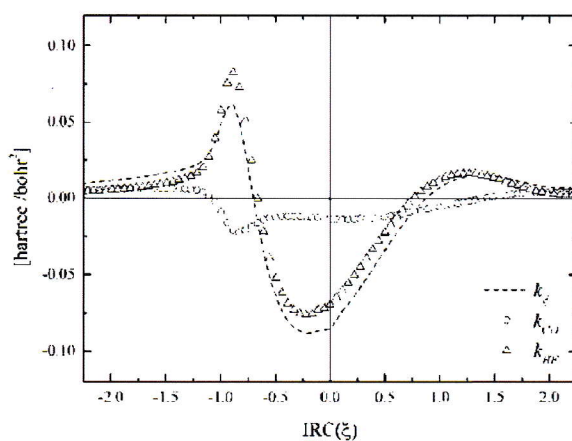
Dzięki addytywności wkładów atomowych, określiłem również wkłady pochodzące od grup atomów.

Pochodną siły reakcji F_{ξ} po współrzędnej reakcji jest stała siłowa reakcji k_{ξ} . Po raz pierwszy została wprowadzona przez Politzera i współpracowników^{41,42} poprzez numeryczne różniczkowanie siły reakcji po współrzędnej reakcji ξ .

$$k_{\xi} = \frac{dF_{\xi}}{d\xi} \quad (28)$$

Otrzymałem stałą siłową reakcji w rozdzielczości atomowej czyli rozłożoną na wkłady atomowe lub grupowe [H8]:

$$k_A(\xi) = -\frac{dF_A(\xi)}{d\xi} = -\frac{dF_A}{d\xi} \cdot \frac{dR_A}{d\xi} \quad (29)$$



Rysunek 4 Przebieg stałej siłowej reakcji k_{ξ} wraz z udziałami grupy CO i HF dla reakcji $\text{CO}+\text{HF}=\text{HCOF}$

Moja praca miała na celu odseparowanie wkładu zmiany gęstości elektronowej od zmiany od czynnika zmiany geometrii $\frac{d\mathbf{R}_A}{d\xi}$. Przeanalizowałem wyniki numeryczne dla reakcji testowych: syntezy $\text{HF}+\text{CO}=\text{HFCO}$ oraz izomeryzacji $\text{HSNO}=\text{SNOH}$. Otrzymane wyniki zostały potwierdzone przebiegiem indeksu Wiberga, zmianami populacji atomowych oraz poprzez analizę zmiany odległości międzyatomowych. Jednak ani siła reakcji F_ξ , ani stała siłowa k_ξ nie wnoszą zasadniczo nowych informacji o przebiegu reakcji ponad zależność energii od współrzędnej reakcji, zaś udziały atomowe odzwierciedlają proporcje geometrycznych przesunięć atomów wzdłuż IRC.

Rozdział 6. Widmo kreacji i anihilacji wiązań, sekwencja zdarzeń na IRC.

W komunikacie do Physical Chemistry Chemical Physics [H9] zaprezentowano oryginalną metodę analizy przebiegu pochodnych sił Hellmanna–Feynmana wzdłuż trajektorii IRC, której celem jest określenie kluczowych punktów na ścieżce reakcji. W tych punktach dochodzi do zmiany gęstości elektronowej – powstają lub znikają wiązania chemiczne. Stwierdzono, że wielkością, której zmienność wzdłuż IRC odzwierciedla przemiany chemiczne cząsteczki jest pochodna udziału atomowego śladu Hessianu. Te udziały atomowe, zróżniczkowane po współrzędnej reakcji, wykazują piki na obrazie charakterystycznego „widma reakcji”, odpowiadające tworzeniu bądź zrywaniu wiązań chemicznych przez poszczególne atomy. Analizę prowadzącą do wniosku, iż pochodna udziału atomowego śladu Hessianu (po współrzędnej reakcji) jest związana ze zmianą gęstości elektronowej w punkcie gdzie jest tworzone (lub zrywane) wiązanie chemiczne, przedstawiam w publikacji w Journal of Chemical Physics [H10]. Pierwszym elementem analizy jest Hessian, w którym dla moich celów zaznaczyłem bloki atomowe oraz bloki określających kontakty dwuatomowe:

$$\underline{\underline{\mathbf{K}}} = \begin{bmatrix} k_{xx}^{AA} & k_{yx}^{AA} & k_{zx}^{AA} & \dots & k_{xx}^{NA} & k_{yx}^{NA} & k_{zx}^{NA} \\ k_{xy}^{AA} & k_{yy}^{AA} & k_{zy}^{AA} & \dots & k_{xy}^{NA} & k_{yy}^{NA} & k_{zy}^{NA} \\ k_{xz}^{AA} & k_{yz}^{AA} & k_{zz}^{AA} & \dots & k_{xz}^{NA} & k_{yz}^{NA} & k_{zz}^{NA} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \vdots \\ k_{xx}^{AN} & k_{yx}^{AN} & k_{zx}^{AN} & \dots & k_{xx}^{NN} & k_{yx}^{NN} & k_{zx}^{NN} \\ k_{xy}^{AN} & k_{yy}^{AN} & k_{zy}^{AN} & \dots & k_{xy}^{NN} & k_{yy}^{NN} & k_{zy}^{NN} \\ k_{xz}^{AN} & k_{yz}^{AN} & k_{zz}^{AN} & \dots & k_{xz}^{NN} & k_{yz}^{NN} & k_{zz}^{NN} \end{bmatrix} \quad (30)$$

gdzie $k_{ij}^{AB} = \frac{\partial^2 E}{\partial R_i^A \partial R_j^B}$ jest drugą pochodną energii po wychyleniu atomu A w kierunku

współrzędnej i oraz atomu B w kierunku współrzędnej j . W analizie wykorzystałem niezmienniczość śladu Hessianu ze względu na transformacje układu współrzędnych. Z kompletnego Hessianu wybrałem ślady odpowiednich podmacierzy atomowych i międzyatomowych, które oznaczyłem:

$$\nabla_A \cdot \mathbf{F}_A = \frac{\partial F_x^A}{\partial R_x^A} + \frac{\partial F_y^A}{\partial R_y^A} + \frac{\partial F_z^A}{\partial R_z^A} = k_{xx}^{AA} + k_{yy}^{AA} + k_{zz}^{AA} \equiv k_{AA} \quad (31)$$

oraz

$$\nabla_A \cdot \mathbf{F}_B = \frac{\partial F_x^B}{\partial R_x^A} + \frac{\partial F_y^B}{\partial R_y^A} + \frac{\partial F_z^B}{\partial R_z^A} = k_{xx}^{AB} + k_{yy}^{AB} + k_{zz}^{AB} \equiv k_{AB} \quad (32)$$

Wielkości skalarne k_{AA} (oraz k_{AB}) określiłem jako skumulowane stałe siłowe i zgrupowałem w (symetryczną) macierz:

$$\underline{\underline{\mathbf{C}}} = \begin{bmatrix} \nabla_A \cdot \mathbf{F}_A & \nabla_A \cdot \mathbf{F}_B & \dots & \nabla_A \cdot \mathbf{F}_N \\ \nabla_B \cdot \mathbf{F}_A & \nabla_B \cdot \mathbf{F}_B & \dots & \nabla_B \cdot \mathbf{F}_N \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \nabla_N \cdot \mathbf{F}_A & \nabla_N \cdot \mathbf{F}_B & \dots & \nabla_N \cdot \mathbf{F}_N \end{bmatrix} \quad (33)$$

której elementy są przedmiotem szczegółowych badań.

Udowodniłem na podstawie znanych z elektrodynamiki własności pola elektrycznego, iż w dywergencji $\nabla_A \cdot \mathbf{F}_A$ istotne są jedynie wkłady energii elektronowej, wkłady jądrowe znikają na podstawie twierdzenia Laplace'a: $\nabla_A \cdot \nabla_A (1/|\mathbf{R}_A - \mathbf{X}|) = -4\pi\delta(\mathbf{R}_A - \mathbf{X})$.

$$\mathbf{F}_A^{nm} = -\sum_{B \neq A} \nabla_A \left(\frac{1}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|} \right) Z_A Z_B \quad (34)$$

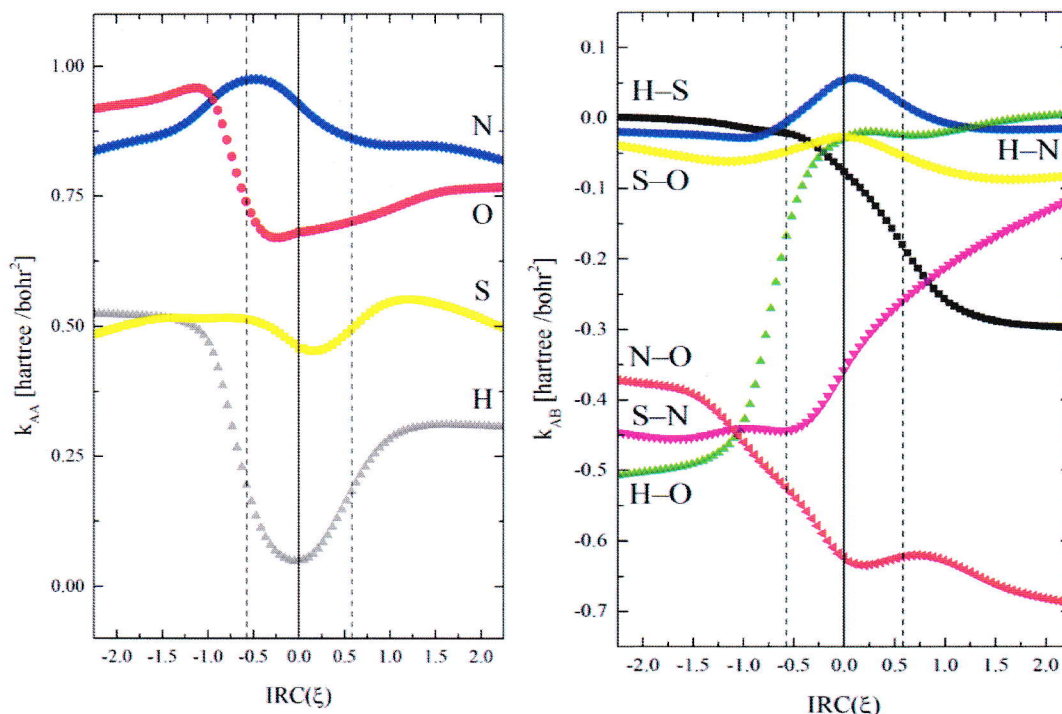
więc

$$\nabla_A \cdot \mathbf{F}_A^{nm} = -\sum_{B \neq A} \nabla_A \left(\frac{1}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|} \right) Z_A Z_B = +4\pi \sum_{B \neq A} \delta(\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B) Z_A Z_B = 0. \quad (35)$$

Identyczny wynik otrzymałem poprzez bezpośrednie, dwukrotne różniczkowanie wyrażenia na energię oddziaływania jądrowego po współrzędnych (por. Yamagouchi⁴³). Wynik ten ma bardzo ważne (wcześniej niezauważone) konsekwencje dla opisu zwłaszcza przemian chemicznych. Byłem bowiem w stanie (z elementów Hessianu) wyodrębnić wielkości –

$\nabla_A \cdot \mathbf{F}_A$ – których zmienność wynika bezpośrednio z ewolucji gęstości elektronowej oraz ze sprzężenia elektronowych i jądrowych stopni swobody, a nie z oddziaływań \mathbf{F}^{int} .

Zmienność elementów diagonalnych (atomowych) i pozadiagonalnych (międzyatomowych) macierzy $\underline{\mathbf{C}}$ przedstawiłem na rysunku (5) dla przykładowej reakcji izomeryzacji HSNO=SNOH.



Rysunek 5 Przebieg zmienności poszczególnych wyrazów macierzy połączeń. a) elementy diagonalne, b) elementy pozadiagonalne dla reakcji HSNO=SNOH

Pochodna, k_{AA} oraz k_{AB} reprezentuje podatność (*fragility*) atomu na zmiany *sily* jego wiązania oraz pokazuje punkt na IRC gdzie zmiany są najbardziej intensywne.

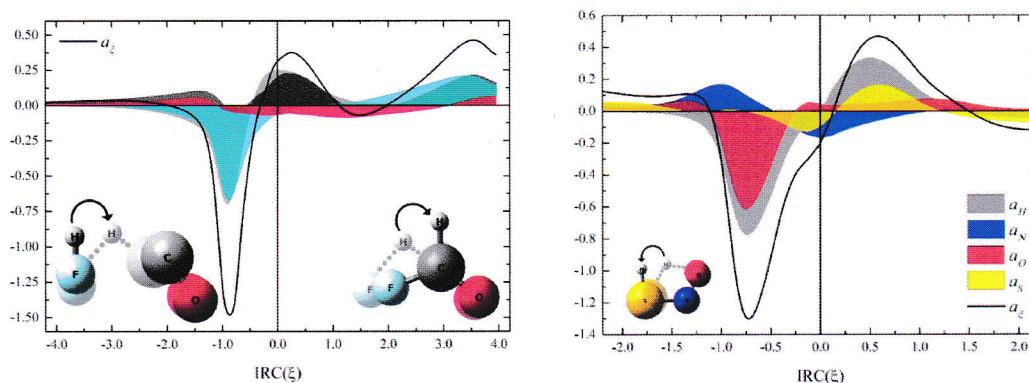
$$a_{\xi}^A = \frac{d}{d\xi} (\nabla_A \cdot \mathbf{F}_A) = \frac{dk_{AA}}{d\xi} \quad (36)$$

Podatność (*fragility*) reakcji jest sumą udziałów atomowych:

$$a_{\xi} = \sum_A a_{\xi}^A = \sum_A \frac{d}{d\xi} (\nabla_A \cdot \mathbf{F}_A) = \sum_A \frac{dk_{AA}}{d\xi} = \frac{dTr\mathbf{C}}{d\xi} \quad (37)$$

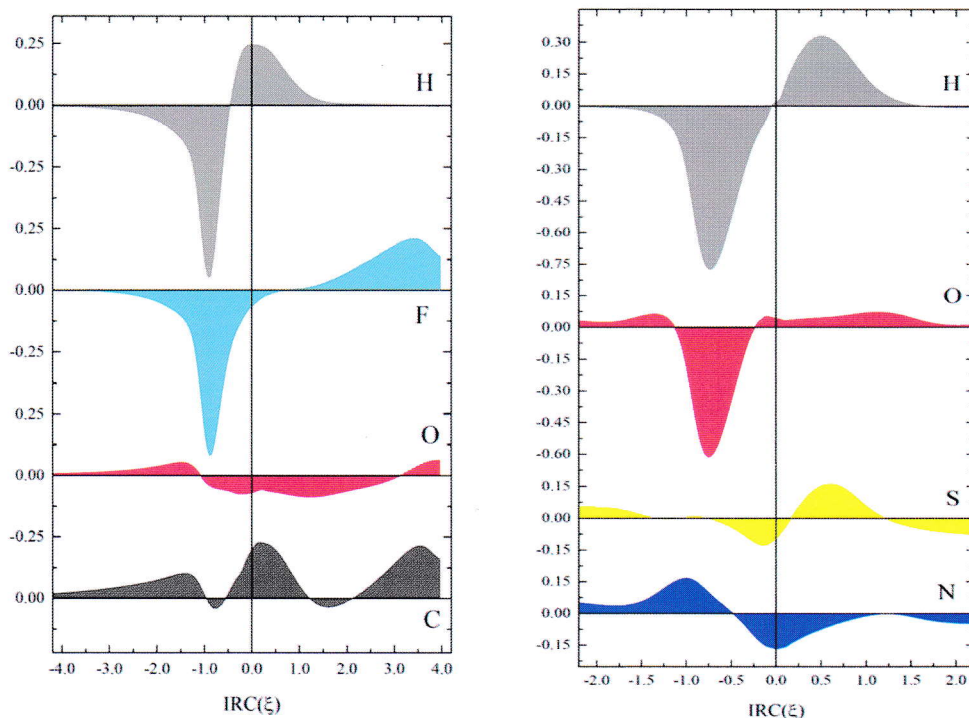
Pakiety obliczeniowe dostarczają wartości Hessianu w każdym punkcie trajektorii reakcji. Wdzięki temu, poprzez bezpośrednie różniczkowanie elementów i śladu Hessianu po ξ , wielkości a_{ξ} jak i a_{ξ}^A są dostępne numerycznie. Okazuje się że a_{ξ} oraz udziały atomowe a_{ξ}^A wykazują bardzo ciekawe właściwości. a_{ξ} pokazuje regiony (zakresy zmienności ξ) gdzie

zmienia się struktura elektronowa cząsteczki – powstają i są zrywane wiązania chemiczne. Z drugiej strony tam gdzie udział atomowy w stałej siłowej reakcji zmienia się najmocniej, tam a_ξ^A wykazuje pik na przebiegu swojej zależności od ξ . Piki te występują parami – jednocześnie dla obydwu atomów zrywających lub tworzących wiązanie chemiczne. Jeśli w wąskim zakresie zmian ξ powstaje lub jest zerwanych kilka wiązań chemicznych, wtedy a_ξ także wykazuje wyraźny pik. Rys 5. a i b.



Rysunek 6 Przebieg a_ξ jak i udziałów atomowych a_ξ^A dla reakcji syntezy $\text{CO} + \text{HF} = \text{HCOF}$ oraz izomeryzacji $\text{HSNO} = \text{SNOH}$

Skokowe obniżenie wartości pochodnej elementu diagonalnego $\nabla_A \cdot \mathbf{F}_A$ odpowiada zerwaniu przez atom A , wiązania z atomem, dla którego występuje bliźniaczy pik dla tej samej wartości współrzędnej reakcji. Wzrost wartości pochodnej elementów diagonalnych $\nabla_A \cdot \mathbf{F}_A$ oraz $\nabla_B \cdot \mathbf{F}_B$ dla tej samej wartości ξ , wskazuje na utworzenie się nowego wiązania między atomami A i B . Numeryczne wyniki otrzymałem poprzez różniczkowanie odpowiednich elementów Hessianu po współrzędnej reakcji. Uzyskane obrazy mają charakter widma kreacji i anihilacji wiązań chemicznych. Te wyniki precyzyjnie pokazują, że pochodne atomowych udziałów stałej siłowej po ξ , faktycznie wykazują minima i maksima parami dla atomów uczestniczących w powstającym lub zrywającym wiązaniu. W ten sposób określiłem sekwencję wydarzeń krytycznych na IRC. Przykłady są podane na rysunku 6. Rys. 6a i b. W części a) prezentuję widmo kreacji i anihilacji wiązań dla $\text{CO} + \text{HF} = \text{HCOF}$, zaś w części b) dla izomeryzacji $\text{HSNO} = \text{SNOH}$. Zrywanie wiązania H-F dla pierwszej reakcji jest uwidocznione pikiem dla atomu wodoru i fluoru dla $\xi = 0.85$.



Rysunek 7 kreacja i anihilacja wiązań dla reakcji syntezy $\text{CO} + \text{HF} = \text{HCOF}$ oraz izomeryzacji $\text{SNOH} = \text{HSNO}$. Powstanie wiązanie CF daleko poza zakresem wyznaczonym przez minimum i maksimum F_{ξ} .

Okazało się jednak, że wiązania powstają często wyraźnie poza zakresem minimum i maksimum siły reakcji – wbrew hipotezie Toro – Labbe. W omawianej reakcji zakres ten jest od $\xi = -0.65$ do $\xi = 0.70$ i jedynie powstanie wiązania C–H jest w zakresie sugerowanym powyższą hipotezą. Przykładem, który bardzo wyraźnie łamie tę zasadę jest tworzenie wiązania C–F na powyższym diagramie. Ma ono miejsce dla $\xi = 3.5$. W reakcji izomeryzacji $\text{SNOH} = \text{HSNO}$ (rysunek b) zrywane jest wiązanie O–H i powstaje wiązanie S–H i (częściowo) wiązanie N=O. Wszystkie te procesy są uwidocznione na rysunku 6b. Interesującym jest fakt, iż procesem inicjującym przejście protonu z atomu O do S, jest utworzenie wiązania podwójnego N=O, które ma miejsce wyraźnie przed granicą minimum siły reakcji.

Rozdział 7. Teoria reaktywności chemicznej, a podatność chemiczna atomów

Następnym celem była analiza teoretyczna omówionego powyżej widma – wykrycie związku między pikami w przebiegu a_{ξ}^A , a rzeczywistymi zmianami gęstości elektronowej. Wyniki zostały zebrane w publikacji [H10]. Wykorzystując teorię indeksów reaktywności,

zidentyfikowałem elementy, które odgrywają rolę w wyrażeniu na widmo kreacji i anihilacji wiązań. Rozwinąłem przyrost dk_{AA} w różniczkę zupełną względem zmiennych μ oraz ξ , następnie na podstawie relacji z teorii c-DFT znalazłem wyrażenia na odpowiednie pochodne cząstkowe. W efekcie udowodniłem, że wyrażenie na pochodną $a_{\xi}^A = \frac{d}{d\xi}(\nabla_A \cdot \mathbf{F}_A) = \frac{dk_{AA}}{d\xi}$ jest następujące:

$$a_{\xi}^A = 4\pi Z_A \frac{d\rho(\mathbf{R}_A)}{d\xi} + \frac{d}{d\xi} \left[\int \int s(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \boldsymbol{\varepsilon}_A(\mathbf{r}') \cdot \boldsymbol{\varepsilon}_A(\mathbf{r}) d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \right] - JS^2 \boldsymbol{\Phi}_A \cdot (2\mathbf{G}_A + \gamma S \boldsymbol{\Phi}_A) \quad (38)$$

Wykorzystując przybliżenie Vela-Gazqueza (25) oraz zasadę MHP (23) otrzymałem:

$$a_{\xi}^A = 4\pi Z_A \frac{d}{d\xi} \rho(\mathbf{R}_A) + \int \frac{ds(\mathbf{r})}{d\xi} [\boldsymbol{\varepsilon}_A(\mathbf{r})]^2 d\mathbf{r} - JS^2 \boldsymbol{\Phi}_A \cdot \mathbf{G}_A \quad (39)$$

Natomiast bezpośrednio różniczkowanie wzoru na $\nabla_A \cdot \mathbf{F}_A$ po ξ , daje:

$$a_{\xi}^A = 4\pi Z_A \frac{d}{d\xi} \rho(\mathbf{R}_A) + \int \frac{ds(\mathbf{r})}{d\xi} [\boldsymbol{\varepsilon}_A(\mathbf{r})]^2 d\mathbf{r} - \frac{d(S \boldsymbol{\Phi}_A \cdot \boldsymbol{\Phi}_A)}{d\xi} \quad (40)$$

więc otrzymujemy interesujący wynik:

$$\frac{d(S \boldsymbol{\Phi}_A \cdot \boldsymbol{\Phi}_A)}{d\xi} = JS^2 \boldsymbol{\Phi}_A \cdot \mathbf{G}_A \quad (41)$$

Równanie (37) upraszcza się jeszcze bardziej jeśli wyrazimy miękkość lokalną $s(\mathbf{r})$ poprzez Funkcję Fukui $f(\mathbf{r})$, którą zaś przybliżymy funkcją kształtu:

$$s(\mathbf{r}) = Sf(\mathbf{r}) \cong S \frac{\rho(\mathbf{r})}{N} \quad (42)$$

$$a_{\xi}^A = 4\pi Z_A \frac{d}{d\xi} \rho(\mathbf{R}_A) + \frac{S}{N} \int \frac{d\rho(\mathbf{r})}{d\xi} [\boldsymbol{\varepsilon}_A(\mathbf{r})]^2 d\mathbf{r} + A \frac{dS}{d\xi} - JS^2 \boldsymbol{\Phi}_A \cdot \mathbf{G}_A \quad (43)$$

gdzie

$$A = \frac{1}{N} \int \rho(\mathbf{r}) [\boldsymbol{\varepsilon}_A(\mathbf{r})]^2 d\mathbf{r}$$

Wyprowadzone wyrażenie sugeruje, iż członem odpowiedzialnym za powstanie bliźniaczych pików dla związanych atomów, jest człon $S/N \int \frac{d\rho(\mathbf{r})}{d\xi} [\boldsymbol{\varepsilon}_A(\mathbf{r})]^2 d\mathbf{r}$. Zmiana gęstości elektronowej na jądrze (pierwszy człon równania 43) jest znikoma – reakcja chemiczna dotyczy zwykle elektronów walencyjnych. Podobnie, argumenty ilościowej analizy dowodzą,

że zmienność miękkości w przebiegu reakcji nie jest wystarczająco duża, aby skutkować obserwowaną intensywnością pików (Rysunek 1). Wartość zaś ostatniego członu (proporcjonalnego do J reakcji, rów. 17) nie przekracza kilku procent obserwowanej intensywności pików. Całka $\int (d\rho(\mathbf{r})/d\xi)[\epsilon_A(\mathbf{r})]^2 d\mathbf{r}$ określa wartość energii elektrostatycznej jądra A ważonej pochodną gęstości elektronowej po współrzędnej reakcji, gdyż $[\epsilon_A(\mathbf{r})]^2$ jest gęstością energii pola elektrostatycznego, którego źródłem jest jądro A . Wykazałem, że omawiana całka opisuje przemianę chemiczną. Pochodna $d\rho(\mathbf{r})/d\xi$ wykazuje największe wartości tam gdzie gęstość elektronowa zmienia się na skutek chemicznej przemiany, czyli tam gdzie powstaje lub zrywa się wiązanie chemiczne. Dodatkowo, w tej odległości od jądra A , gdzie zlokalizowane jest wiązanie chemiczne, które wiąże atom A , kwadrat pola elektrycznego $[\epsilon_A(\mathbf{r})]^2$ ma wciąż znaczącą wartość. Zmiany gęstości elektronowej na dużych odległościach od atomu A (np. tworzenie i zrywanie wiązań przez inne atomy) wnoszą minimalny wkład do całki, gdyż gęstość energii elektrostatycznej jądra A ($[\epsilon_A(\mathbf{r})]^2$), ma w tych rejonach znikomą wartość, gdyż zanika proporcjonalnie do czwartej potęgi odległości od jądra $A - |\mathbf{R}_A - \mathbf{r}|^{-4}$.

Rozdział 8. Zastosowania i dalsze badania

Z referowanych tutaj analiz wyciągam następujące wnioski teoretyczne. Kluczowym zagadnieniem jest wyznaczenie zależności całki $\int \frac{d\rho(\mathbf{r})}{d\xi} [\epsilon_A(\mathbf{r})]^2 d\mathbf{r}$ jako funkcji współrzędnej reakcji. Pochodna tej wielkości określa w przybliżeniu piki widma kreacji i anihilacji wiązań. Ustalenie przebiegu tej całki na IRC pozwoli na ocenę stosowalności przybliżenia Veli-Gazqueza oraz przybliżenia Funkcji Fukui poprzez funkcję kształtu. Ponadto, równanie (39) dowodzi iż funkcja gęstości energii pola elektrostatycznego ma istotne znaczenie w opisie reaktywności zaś całka $\int \rho(\mathbf{r}) [\epsilon_A(\mathbf{r})]^2 d\mathbf{r}$ może być wykorzystana do zdefiniowania nowych populacji atomowych.

$$n_A \equiv \int \rho(\mathbf{r}) w_A(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (44)$$

gdzie

$$w_A(\mathbf{r}) = \frac{[\epsilon_A(\mathbf{r})]^2}{\sum_A [\epsilon_A(\mathbf{r})]^2} \quad (45)$$

Proponowana definicja jest zgodna z ogólnym schematem Ayersa dla populacji generowanych z gęstości elektronowej $\rho(\mathbf{r})$. Ułamek $w_A(\mathbf{r})$ stanowi lokalną wagę według której gęstość elektronowa jest przydzielana poszczególnym atomom. Spełnia ona warunek iż $w_A(\mathbf{r}) > 0$ oraz że suma $\sum_A w_A(\mathbf{r}) = 1$.

Planuję również zbadanie roli poszczególnych orbitali (w szczególności orbitali granicznych) w tym opisie reaktywności. Pojawia się bowiem możliwość dokładnego określenia, które orbitale tworzą przestrzeń aktywną dla danej reakcji. Z drugiej strony pracuję nad tym aby przedstawiona teoria znalazła szerokie zastosowania w badaniu rzeczywistych przemian chemicznych dostarczając ważnej w zastosowaniach chemicznych wizualizacji zmian gęstości elektronowej.

Ponadto dalszej analizy wymaga zasada MHP. Wzór (23) dowodzi, że indeksy Φ_A oraz \mathbf{G}_A nie są niezależne (gdyż γ oraz S są wspólne dla wszystkich atomów). Z drugiej strony wzór (39), przy wyprowadzeniu którego zasada MHP była wykorzystana, podaje związek między strumieniem J , iloczynem $\Phi_A \cdot \mathbf{G}_A$, a pochodną kwadratu wektora Φ_A pomnożonego przez miękkość. Obydwa te wzory wymagają szczegółowej analizy w celu wyjaśnienia roli strumienia w opisie reaktywności.

Publikacje habilitacyjne:

- H1. DFT energy derivatives and their renormalization in molecular vibrations
P. Ordon, and L. Komorowski, *Int. J. of Quantum Chem.* **101** 703 (2005)
- H2. Anharmonicity of a molecular oscillator
L. Komorowski, P. Ordon *Int. J. of Quantum Chem* **99**, 153–160 (2004)
- H3. Nuclear reactivity indices within regional density functional theory
P. Ordon, A. Tachibana, *J. Mol. Mod.* **11**, 312–316 (2005)
- H4. Investigation of the role of the C-PCM solvent effect in reactivity indices
P. Ordon, A. Tachibana, *J. Chem. Sci.* **117**, 583–589 (2005)
- H5. Use of nuclear stiffness in search for a maximum hardness principle and for the softest states along the chemical reaction path: A new formula for the energy third derivative gamma
P. Ordon and A. Tachibana, *J. Chem. Phys.* **126**, 234115 (2007)
- H6. Polarization justified Fukui functions: The theory and applications for molecules
L. Komorowski, J. Lipiński and P. Szarek, P. Ordon, *J. Chem. Phys.* **135**, 014109 (2011)
- H7. Variation of the electronic dipole polarizability on the reaction path
M. Jędrzejewski, P. Ordon, L. Komorowski, *J Mol Model* **19**,4203–4207 (2013)
- H8. Atomic Resolution for the Energy Derivatives on the Reaction Path
M. Jędrzejewski, P. Ordon and L. Komorowski, *J. Phys. Chem. A* **120**, 3780 (2016)
- H9. The reaction fragility spectrum
L. Komorowski, P. Ordon, M. Jędrzejewski, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 32658 (2016).
- H10. Conceptual DFT analysis of the fragility spectra of atoms along the minimum energy reaction coordinate
P. Ordon, L. Komorowski and M. Jędrzejewski, *J. Chem. Phys.* **147**, 134109 (2017)

5. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo - badawczych (artystycznych).

Pozostałe publikacje:

- 5.1 Wiktor Beker, Anna Stachowicz-Kuśnierz, Jarosław Zaklika, Aleksandra Ziobro, Piotr Ordon, Ludwik Komorowski: *Atomic Polarization Justified Fukui Indices and the Affinity Indicators in Aromatic Heterocycles and Nucleobases*. Computational and Theoretical Chemistry 05/2015; 1065., DOI:10.1016/j.comptc.2015.04.023

Atomowe indeksy Fukui zostały wyliczone poprzez całkowanie polaryzacyjnie zdefiniowanych Funkcji Fukui. Te indeksy stanowią uzupełnienie znanych przybliżeń funkcji Fukui o efekty polaryzacyjne. Zaproponowano zastosowanie numeryczne do zestawu 5ciu zasad nukleotydowych, o różnej reaktywności względem ataku elektrofilowego. Zaproponowane indeksy właściwie odzwierciedlają wyniki eksperymentalne dotyczące punktowej reaktywności w łańcuchu DNA

- 5.2 Ludwik Komorowski, Piotr Ordon: *Fluctuations in electronegativity and global hardness induced by molecular vibrations*. Journal of Molecular Structure THEOCHEM 07/2003; 630(1):25-32., DOI:10.1016/S0166-1280(03)00166-0

Wyzaczyłem sprzężenia między elektroujemnością i twardością a geometrycznymi stopniami swobody. Sprzężenia te zostały wyrażone i zilustrowane poprzez analizę rzutów sztywności jądrowej i jądrowej funkcji Fukui na kierunek drgań normalnych. Wyzaczyłem wartość fluktuacji elektroujemności i twardości wyindukowaną fluktuacjami geometrii układu molekularnego.

- 5.3 Ludwik Komorowski, Piotr Ordon: *DFT analysis of fluctuations in electronegativity and hardness of a molecular oscillator*. International Journal of Quantum Chemistry 01/2003; 91(3):398 - 403., DOI:10.1002/qua.10447

Wykorzystałem aparat termodynamiki statystycznej oraz c – DFT do opisu fluktuacji termicznych indeksów reaktywności wykorzystując znany wpływ deformacji cząsteczki na twardość globalną oraz elektroujemność i co za tym idzie na podatność na wewnątrz cząsteczkowe przeniesienie ładunku. Określiłem warunki które muszą być spełnione aby oscylacje harmoniczne mogły doprowadzić do znaczącej modyfikacji potencjału chemicznego lub twardości. Indeksy sztywności jądrowej i jądrowej Funkcji Fukui zostały wykorzystane przy analizie fluktuacji indukowanych przez drgania harmoniczne i anharmoniczne.

- 5.4 J Hładyszowski, J Gabrielska, P Ordon, S Przystalski, M Langner: *The Effect of Steric Constraints on the Adsorption of Phenyltin onto the Dipalmitoylphosphatidylcholine Bilayer*. Journal of Membrane Biology 11/2002; 189(3):213-23., DOI:10.1007/s00232-002-1016-6

Przeprowadziłem obliczenia nakładu energii potrzebnego do deformacji trójfenylku cyny. Obliczenia pokazały możliwość wbudowania się tego związku w dwuwarstwą lipidową będącą modelem błony komórkowej. Wyniki potwierdziły ustalenia eksperymentalne przeprowadzone przy pomocy technik fluorescencyjnych.

- 5.5 T. Luty, P. Ordon, C.J. Eckardt: *A model for mechanochemical transformations: Applications to molecular hardness, instabilities, and shock initiation of reaction*. The Journal of Chemical Physics 01/2002; 117:1775-1785.

Podstawowa praca z dziedziny mechanochemii. Przeanalizowane zostały przemiany chemiczne pod wpływem bodźca mechanicznego. Ten bodziec powoduje zmniejszenie twardości chemicznej a tym samym wzrost reaktywności molekuly. Analizę tego procesu wykonałem przy wykorzystaniu indeksu sztywności jądrowej. Wykonałem numeryczne obliczenia dla związku wybuchowego RDX, które potwierdziły iż pierwszym etapem dysocjacji jest rozerwanie wiązania N–N.

- 5.6 Ludwik Komorowski, Piotr Ordon: *Vibrational softening of diatomic molecules*. Theoretical Chemistry Accounts 04/2001; 105(4):338-344., DOI:10.1007/s002140000244

Została zaprezentowana analiza zwiększania się reaktywności molekuly (jej mięknięcia) pod wpływem deformacji – oscylacji harmoniczných. Przeanalizowano pochodne energii do drugiego rzędu po liczbie elektronów i po wychyleniu z położenia równowagi. Wykorzystano równość pochodnych mieszanych. Przeanalizowałem efekt sprzężenia zmian gęstości elektronowej wywołanej przez zmianę liczby elektronów oraz oscylacji harmoniczných. Wykazałem że anharmonizm oscylatora może być efektem takiego sprzężenia. Koncepcję zilustrowałem wynikami numerycznymi otrzymanymi z obliczeń ab initio.

- 5.7 Piotr Ordon, Ludwik Komorowski: *Nuclear reactivity and nuclear stiffness in density functional theory*. Chemical Physics Letters 07/1998; 292(1):22-27., DOI:10.1016/S0009-2614(98)00645-9

Zdefiniowałem indeks sztywności jądrowej jako pochodną twardości globalnej po wychyleniu atomu. Pokazałem związek, iż pochodna ta jest równa drugiej pochodnej siły po liczbie elektronów. Podałem wzór przybliżony poprzez procedurę różnic skończonych. Wykonałem numeryczną ilustrację dla wybranych cząsteczek.

- 5.8 M. Héritier, S. Charfi-Kaddour, P. Ordon: *Properties of quasi-two-dimensional superconductors near a SDW instability: application to ET-salts*. Synthetic Metals 03/1995; 70(1):1025-1026., DOI:10.1016/0379-6779(94)02743-I

Wykorzystano model kwasi dwuwymiarowej cieczy Fermiego do opisu soli ET jako przykładu organiczných nadprzewodników. Powierzchnia Fermiego wykazuje kwasi jednowymiarową kieszeń elektronową o wyraźnych cechach *nestingu* oraz kwasi dwuwymiarową kieszeń prawdopodobnie bliską osobliwości Van Hove'a. Te własności są odpowiedzialne za duże fluktuacje magnetyczne, które wpływają na własności fazy normalnej. Zaproponowaliśmy zinterpretowanie wyników czasów relaksacji obserwowanych w NMR dla kappa-(BEDT-TTF)(2)CuN(CN)(2)Br. W pobliżu niestabilności magnetycznej, umiarkowane pole magnetyczne w kierunku prostopadłym do najlepiej przewodzącej płaszczyzny indukuje powstanie fazy fali gęstości spinowej (SDW), której powstanie może objaśniać anomalny diagram fazowy dla kappa-(BEDT-TTF)(2)CuN(CN)(2)Cl.

CENTRALNA KOMISJA PROSI, ABY ROZMIAR PLIKU AUTOREFERATU NIE PRZEKRACZAŁ 5 MB

* w przypadku, gdy osiągnięciem tym jest praca/ prace wspólne, należy przedstawić oświadczenia wszystkich jej współautorów, określające indywidualny wkład każdego z nich w jej powstanie. W przypadku, gdy praca zbiorowa ma więcej niż pięciu współautorów, habilitant załącza oświadczenie określające jego indywidualny wkład w powstanie tej pracy oraz oświadczenia co najmniej czterech pozostałych współautorów

Literatura

-
- ¹ R. P. Feynman, *Phys. Rev.* **56**, 340 (1939)
 - ² A. Michalak, M. Mitoraj, T. Ziegler, *J. Phys Chem A* **112**, 1933 (2008)
 - ³ R. F. Nalewajski, J. Mrozek, *Int. J. Quantum Chem.* **43**, 353 (1992)
 - ⁴ P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B* **136**, 864 (1964)
 - ⁵ R. T. Sanderson, *Science* **121**, 207 (1955)
 - ⁶ G. D. Mahan, *Local Density Theory of Polarizability* Plenum Press, New York (1990)
 - ⁷ R. M. Dreizler, E. K. U. Gross, *DFT An Approach to the Quantum Many Body Problem* Springer Verlag Berlin Heidelberg 1990
 - ⁸ R. G. Parr, W. Yang, *Density Functional Theory of Atoms and Molecules* Oxford University Press 1989
 - ⁹ R. G. Parr, R. A. Donnelly, M. Levy and W. E. Palke, *J. Chem. Phys.* **68**, 3801 (1978)
 - ¹⁰ R. G. Parr and R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 7512 (1983)
 - ¹¹ R. G. Parr, W. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 4049 (1984)
 - ¹² R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 3533 (1963)
 - ¹³ R. F. Nalewajski, *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 944 (1984).
 - ¹⁴ K. L. Sebastian, *Chem. Phys. Lett.* **231**, 40 (1994)
 - ¹⁵ P. Geerlings, F. De Proft, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10**, 3028 (2008).
 - ¹⁶ P. Geerlings, F. De Proft, W. Langenaeker, *Chem. Rev.* **103**, 1793 (2003).
 - ¹⁷ P. Ordon, and L. Komorowski, *Chem. Phys. Lett.* **292**, 22 (1998).
 - ¹⁸ L. Komorowski and P. Ordon, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **630**, 25 (2003).
 - ¹⁹ T. Luty, P. Ordon, C. J. Eckhardt, *J. Chem. Phys.* **117**, 1775 (2002).
 - ²⁰ L. Komorowski, P. Ordon, *Theor. Chem. Acc.* **105**, 338 (2001).
 - ²¹ L. Komorowski and P. Ordon, *Int. J. Quantum Chem.* **91**, 398 (2003).
 - ²² L. Piela, *Idee Chemii Kwantowej*, PWN 2006, strony 645–648.
 - ²³ H. Nakatsuji, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 30 (1974).
 - ²⁴ R. F. Nalewajski, *Adv. Quantum Chem.* **51**, 235 (2006).
 - ²⁵ R. F. Nalewajski, *Comp. and Chem.* **24**, 243–257 (2000).
 - ²⁶ M. H. Cohen, M. V. Ganduglia-Pirovano, J. Kudrnovsky, *J. Chem. Phys.* **101**, 8988 (1994).
 - ²⁷ B. G. Backelandt, A. Cedillo, R. G. Parr *J. Chem. Phys.* **103**, 8548 (1995).
 - ²⁸ A. Tachibana, R. G. Parr, *Int. J. Quantum Chem.* **41**, 527 (1992).
 - ²⁹ K. Fukui, *J. Phys. Chem.* **74**, 4161, (1970).

-
- ³⁰ K. Fukui, S. Kato, H. Fujimoto *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 1, (1975).
- ³¹ A. Tachibana, K. Fukui *Theoret. Chim. Acta (Berl.)* **51**, 189 (1979).
- ³² W. H. Miller, N. C. Handy, J. E. Adams, *J. Chem. Phys.* **72**, 99 (1980).
- ³³ J. G. Lopez, G. Vayner, U. Lourderaj, S. V. Addepalli, S. Kato, W. A. deJong, T. Windus, W. L. Hase, *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 9976 (2007).
- ³⁴ A. Tachibana, *J. Chem. Phys.* **115**, 3497 (2001)
- ³⁵ K. Nakamura, K. Doi, A. Tachibana, *Molecular Regional DFT program package, ver. 1*, Tachibana Lab. Kyoto University.
- ³⁶ R. G. Pearson, *J. Chem. Educ.* **64**, 561 (1987).
- ³⁷ R. G. Parr, P. K. Chattaraj, *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 1854 (1991).
- ³⁸ R. G. Pearson and W. E. Palke, *J. Phys. Chem.* **96**, 3283 (1992)
- ³⁹ A. Vela, J. L. Gazquez, *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 1490 (1990).
- ⁴⁰ M. Jędrzejewski, P. Ordon, L. Komorowski, *J Mol Model* **19**, 4203 (2013).
- ⁴¹ P. Jaque, A. Toro-Labbé, P. Politzer, P. Geerlings, *Chem Phys. Lett* **456**, 135 (2008).
- ⁴² D. Yepes, J. S. Murray, P. Politzer, P. Jaque, *Phys Chem Chem. Phys.* **14**, 11125 (2012).
- ⁴³ Y. Yamaguchi, Y. Osamura, J.D. Goddard, H. F. Schaefer III, *A New Dimension to Quantum Chemistry*, Oxford University Press, New York, Oxford, 1994

Grzegorz Jankowski

Wrocław 27.09.2018