

Załącznik 2 - AUTOREFERAT

1. Imię i Nazwisko

Marcin Buchowiecki

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

- A) Magister inżynier technologii chemicznej, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Politechnika Szczecińska, Szczecin, 2002.
- B) Magister matematyki, Wydział Matematyczno-Fizyczny, Uniwersytet Szczeciński, Szczecin, 2004.
- C) Doktor nauk fizycznych, na podstawie pracy "Atom harmonium jako narzędzie do testowania funkcjonałów macierzy gęstości" (promotor prof. J. Ciosłowski), Wydział Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej, Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu, 2006.

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

- A) od kwietnia 2007 roku - adiunkt na Wydziale Matematyczno-Fizycznym Uniwersytetu Szczecińskiego
- B) październik 2002 - kwiecień 2007 - asystent na Wydziale Matematyczno-Fizycznym Uniwersytetu Szczecińskiego

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. nr 65, poz. 595 ze zm.):

a) Tytuł osiągnięcia naukowego/artystycznego

„Stała szybkości reakcji, stała równowagi i efekty izotopowe z kwantowych symulacji Monte Carlo” (monotematyczny cykl 8 publikacji naukowych)

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

H1. **M.Buchowiecki** and J.Vanicek *Journal of Chemical Physics* 132 (2010) 194106 Direct evaluation of the temperature dependence of the rate constant based on the quantum instanton approximation (impact factor 2010 = 2.921)

H2. **M.Buchowiecki** *International Journal of Quantum Chemistry* 112 (2012) 1107 Temperature dependence of the rate constant of ionic analogs of $\text{H}+\text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2+\text{H}$ reaction by quantum instanton method. (impact factor 2012 = 1.306)

H3. **M.Buchowiecki** *Journal of Theoretical and Computational Chemistry* 11 (2012) 143 The rate constant of the $\text{O}(^3\text{P}) + \text{HCl} \rightarrow \text{OH} + \text{Cl}$ reaction within quantum instanton approximation. (impact factor 2012 = 0.515)

H4. **M.Buchowiecki** *Chemical Physics Letters* 531 (2012) 202 Quantum calculations of the temperature dependence of the rate constant and the equilibrium constant for the $\text{NH}_3+\text{H}=\text{NH}_2+\text{H}_2$ reaction. (impact factor 2012 = 2.145)

- H5. **M.Buchowiecki** *Journal of Theoretical and Computational Chemistry* 12 (2013) 1350026
TI/PIMC method with the Takahashi-Imada approximation for the equilibrium constant of the
 $O+HCl=OH+Cl$ reaction.
(impact factor 2012 = 0.515)
- H6. **M.Buchowiecki** and J.Vanicek *Chemical Physics Letters* 588 (2013) 11 Monte Carlo evaluation of
the equilibrium isotope effects using the Takahashi-Imada factorization of the Feynman path
integral. (impact factor 2012 = 2.145)
- H7. J.Huang, **M.Buchowiecki**, T.Nagy, J.Vanicek, and M.Meuwly *Physical Chemistry Chemical
Physics* 16 (2014) 204 Kinetic isotope effect in malonaldehyde from path integral Monte Carlo
simulations.
(impact factor 2012 = 3.829)
- H8. **M.Buchowiecki** *Chemical Physics* 431-432 (2014) 1 Path integral Monte Carlo with the
Takahashi-Imada approximation for the temperature dependence of the equilibrium constant.
(impact factor 2012 = 1.975)

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

Wprowadzenie.

Przedstawiane prace dotyczą teoretycznej kinetyki chemicznej oraz fizyki statystycznej w kontekście metod modelowania molekularnego. W pracach rozwijane są zarówno znane metody jak i proponowane nowe, które pozwalają obliczać stałe szybkości reakcji chemicznych, stałe równowagi reakcji oraz związane z nimi efekty izotopowe. Metody obliczania tych wielkości są ważnym działem fizyki chemicznej, gdyż są to najbardziej podstawowe wielkości opisujące szybkość zachodzenia, położenie równowagi i efekty kwantowe reakcji chemicznych. Szybkość zachodzenia i równowaga reakcji są istotne we wszystkich sytuacjach, w których zachodzą reakcje chemiczne a wiedza o nich może być przydatna w zrozumieniu i wyjaśnieniu procesów zachodzących w przyrodzie a także może znaleźć zastosowanie w przemyśle chemicznym.

Stała szybkości jest podstawową wielkością charakteryzującą reakcje chemiczne i można ją otrzymać z klasycznej teorii stanu przejściowego lub jednej z kwantowych wersji teorii stanu przejściowego np. zastosowanej tutaj teorii instantonu kwantowego [1]; stałą szybkości można także otrzymać bez stosowania przybliżeń z kwantowej teorii rozpraszania. Efekty kwantowe związane z jądrami atomowymi, takie jak energia punktu zerowego czy tunelowanie przez barierę potencjału, mają wpływ na stałą szybkości, szczególnie w niskich temperaturach oraz gdy w czasie reakcji lekki atom wodoru uczestniczy w zrywaniu lub tworzeniu wiązań. Efekty te wpływają nawet na reakcje biochemiczne w temperaturach fizjologicznych [2]. Z powyższych teorii można otrzymać także kinetyczne efekty izotopowe, czyli stosunki stałych szybkości dla reakcji w dwóch wersjach izotopowych.

W ostatnim czasie prowadzonych jest wiele badań mających na celu rozwój takich teorii kwantowych do obliczania stałych szybkości reakcji oraz efektów izotopowych [1,3,4,5,6,7,H1,H2,H3,H4,H7].

Stałe równowagi reakcji i równowagowe efekty izotopowe (wpływ składu izotopowego na równowagę) były i są badane znacznie mniej intensywnie niż stałe szybkości, ponieważ standardowe przybliżenie harmoniczne z ewentualnymi poprawkami [8] zwykle jest zgodne z eksperymentem; nie występuje tu też kwestia pokonania bariery energetycznej między reagującymi molekułami a stanem przejściowym, co upraszcza sytuację. Jednak w wysokich temperaturach anharmoniczność wpływa na

stałą równowagi a w niskich temperaturach wpływ mają efekty kwantowe.

W związku z powyższym publikacje dotyczące metod obliczania stałej równowagi reakcji i równowagowego efektu izotopowego są mniej liczne a także metody te wiążą się z różnymi przybliżeniami [9,10,11,12,13,H4,H5,H6,H8].

Stałą równowagi można obliczyć także jako stosunek stałych szybkości reakcji w obie strony, jednak sprowadza to zagadnienie stałych równowagi do stałych szybkości jednocześnie niepotrzebnie komplikując sytuację.

Wstęp do omówienia cyklu publikacji.

Myślą przewodnią cyklu publikacji jest kwantowe traktowanie badanych układów molekularnych w sposób możliwie pełny, a mianowicie bez przybliżeń (poza niezbędnymi dla przeprowadzenia symulacji komputerowych) lub wychodząc z dokładnych wyrażeń na obliczane wielkości.

Drugim, bardziej technicznym aspektem, jest minimalizacja czasu symulacji, co uzyskano przez użycie odpowiednich estymatorów energii i energii swobodnej oraz dokładniejszego przybliżenia (Takahashi-Imady) co zmniejsza efektywny wymiar symulacji.

Wspólnym mianownikiem łączącym przedstawione prace jest zastosowanie kwantowej metody Monte Carlo - PIMC (Path Integral Monte Carlo) [14]. Metoda PIMC, poprzez zastosowanie dyskretnej wersji całek po trajektoriach Feynmana, pozwala uwzględnić kwantowy charakter ruchu jąder atomowych w symulacjach Monte Carlo. Typowym postępowaniem w symulacjach metodą dynamiki molekularnej lub Monte Carlo jest przyjęcie klasycznego ruchu jąder atomowych po powierzchni energii potencjalnej (PES) rozważanego układu molekularnego. Okazuje się jednak, że istotny wkład w zachowanie się układu może mieć uwzględnienie kwantowego zachowania jąder atomowych, szczególnie jaskrawym przykładem są efekty izotopowe, które są z natury kwantowe (klasyczne symulacje dają te same rezultaty niezależnie od składu izotopowego symulowanej molekuly [8]).

Impulsem do zainteresowania się metodami Monte Carlo była praca nad publikacją [15], której rezultaty zostały sprawdzone dzięki poszukiwaniu minimów energii potencjalnej metodą basin-hopping Monte Carlo dla położenia cząstek oddziałujących potencjałem kulombowskim.

W powyższej pracy jak i w pracach przedstawionych do oceny symulacje Monte Carlo zostały przeprowadzone za pomocą samodzielnie napisanego kodu w języku programowania Fortran. Istnieje także analogiczna kwantowa wersja dynamiki molekularnej, jednak metoda PIMC ma tą zaletę, że nie

wymaga znajomości pochodnych PES.

W przedstawionych pracach symulacje PIMC zostały wykorzystane do obliczeń wspomnianych wcześniej fundamentalnych charakterystyk reakcji chemicznych (stałej szybkości reakcji, stałej równowagi reakcji oraz efektów izotopowych). Rozwój takich metod obliczeniowych był celem omawianego cyklu publikacji.

Do obliczeń stałej szybkości (ściśle – jej zależności temperaturowej) i kinetycznego efektu izotopowego wykorzystana została metoda instantonu kwantowego [1], która pozwoliła wyznaczyć wielkości charakteryzujące stan przejściowy (TS). W badaniach tych konieczne było użycie reaktywnych PES, które pozwalają przeprowadzić symulacje TS. Metoda instantonu kwantowego wychodzi od dokładnego wyrażenia na stałą szybkości reakcji i w naturalny sposób uwzględnia efekty kwantowe, tzn. bez stosowania poprawek związanych z np. tunelowaniem.

Metody obliczania stałej równowagi (ściśle – jej zależności temperaturowej) i równowagowego efektu izotopowego nie wymagają reaktywnej PES, ponieważ nie trzeba symulować TS a jedynie otrzymać odpowiednie stosunki funkcji rozdziału produktów i reagentów. Zastosowane metody, dzięki całkom po trajektoriach, także uwzględniają efekty kwantowe jąder atomowych bez stosowania poprawek (w ramach przybliżenia Borna-Oppenheimera) i nie wymagają żadnych przybliżeń.

Szczególą uwagę chciałbym zwrócić na trzy publikacje. Przedstawiona w publikacji [H1] metoda obliczania zależności temperaturowej stałej szybkości została zaproponowana przez autorów i szczegółowo przeanalizowana pod kątem minimalizacji błędów. Przedstawiona w publikacji [H4] metoda obliczania zależności temperaturowej stałej równowagi została zaproponowana przez autora i oceniona przez edytora Chemical Physics Letters jako istotny wkład do dziedziny. Publikacja prezentująca znany sposób obliczania równowagowego efektu izotopowego uzupełniony o metodę przyspieszania symulacji PIMC [H6] została opublikowana w Chemical Physics Letters jako Editor's Choice.

Metoda PIMC [14].

Metoda PIMC opiera się na dyskretnej wersji całki Feynmana dla śladu operatora Boltzmana, czyli funkcji rozdziału. To przedstawienie funkcji rozdziału molekuly pozwala z kolei wyrazić termodynamiczne wielkości równowagowe charakteryzujące molekulę.

Dyskretne przedstawienie funkcji rozdziału zawiera jako parametr liczbę Trottera, która dążąc do nieskończoności pozwala otrzymać dokładną funkcję rozdziału. Ważną częścią symulacji PIMC jest określenie liczby Trottera potrzebnej do zbieżności danej wielkości fizycznej w określonej

temperaturze. W niskich temperaturach układy wykazują silniejsze efekty kwantowe niż w temperaturach wyższych, ponadto lekkie atomy – w szczególności wodór – także powodują większą kwantowość układu, zatem są to sytuacje wymagającej szczególnie dużej liczby Trottera. Wszystkie badane reakcje chemiczne zachodzą z udziałem atomu wodoru lub jego izotopów.

Symulacje PIMC próbują przestrzeń konfiguracyjną zgodnie z odpowiednią wagą – w przypadku TS poza rozkładem Boltzmana, związanym z PES danej molekuly, należy uwzględnić dodatkowy potencjał, który nie pozwala układowi oddalić się od geometrii TS. Metoda Monte Carlo, podobnie jak dynamika molekularna, nie pozwala obliczyć samej funkcji rozdziału ale możliwe jest obliczanie ich stosunków – fakt ten wykorzystany jest we wszystkich pracach omawianego cyklu.

W metodzie PIMC pojawia się potencjał efektywny, który składa się z części potencjalnej, która wynika z PES układu oraz części kinetycznej, która zależy od położenia tzw. *beads* (ich ilość równa jest liczbie Trottera) oraz mas atomów tworzących molekulę. Z postaci potencjału efektywnego wynika, że w symulacji PIMC każdy atom reprezentowany jest przez tzw. łańcuch, czyli grupę *beads* (w każdej grupie oddziaływania są harmoniczne). Dzięki występowaniu mas atomów w kinetycznej części potencjału można symulować efekty izotopowe, co niemożliwe jest w symulacjach klasycznych.

Próbkowane Monte Carlo położenia *beads* może odbywać się klasycznie za pomocą kroku, którego wielkość trzeba ustalić dla danej PES lub w efektywniejszy sposób za pomocą wieloelementowych ruchów typu cząstki swobodnej (algorytm *staging*), gdzie wielkość kroku jest określona przez algorytm. Próbkowanie klasyczne położenia atomów na PES odbywa się za pomocą ruchów całych łańcuchów (bez zmiany względnych położenia *beads*).

Estymatory żądanej wielkości muszą być wyprowadzone z dyskretnego przedstawienia funkcji rozdziału. Dla TS w wyprowadzeniu estymatorów musi być uwzględniony potencjał nakładający więzy. W omawianych pracach użyte zostały estymatory energii oraz odpowiedniej pochodnej energii swobodnej (objaśnione dalej), dla każdej z tych wielkości użyte mogą być trzy rodzaje estymatorów – termodynamiczny, wirialny i wirialny z usuniętym ruchem środka masy. Ostatni rodzaj estymatorów jest preferowany ze względu na fakt, że jego błąd statystyczny nie rośnie ze wzrostem liczby Trottera. Dla TS użyte zostały ponadto dwie inne wielkości charakterystyczne dla TS (objaśnione dalej).

Typowo stosowany jest rozkład wysokotemperaturowy śladu operatora Boltzmana (przybliżenie prymitywne), który w niskich temperaturach może wymagać użycia wartości liczby Trottera nawet rzędu kilkuset. Rozkład Takahashi-Imady [16] jest dokładniejszy a zatem pozwala na użycie mniejszej liczby Trottera i przyspieszenie symulacji. Potrzebne w przybliżeniu Takahashi-Imady

pochodne PES powinny być obliczone analitycznie i wywoływane w kodzie razem z PES, numeryczne obliczanie pochodnych nie pozwala na uzyskanie przyspieszenia działania kodu. Użycie przybliżenia Takahashi-Imady zmienia potencjał efektywny i estymatory, które trzeba w tym wypadku ponownie wyprowadzić.

Wszystkie elementy opisane powyżej zostały zaimplementowane przeze mnie w kodzie do symulacji PIMC w języku programowania Fortran. Aby wykonać symulacje dla danego układu należy uzupełnić program o PES tego układu. Wszystkie opisywane prace powstały dzięki wykorzystaniu tego kodu i stopniowemu uzupełnianiu go o kolejne elementy składowe.

Stała szybkości i kinetyczny efekt izotopowy.

W celu uwzględnienia efektów kwantowych przy obliczaniu stałej szybkości reakcji i związanego z nią efektu izotopowego użyta została jedna z kwantowych teorii stanu przejściowego – metoda instantonu kwantowego (QI) [1], która została wykorzystana w publikacjach [H1,H2,H3,H4,H7].

Metoda QI wykorzystuje przedstawienie stałej szybkości za pomocą symetryzowanej funkcji korelacji strumień-strumień. W przybliżeniu QI możliwe jest wyznaczenie stosunku stałych szybkości w różnych temperaturach $k(T)/k(T_0)$ (w publikacjach stosunek ten jest wyznaczany względem tej samej temperatury T_0 a wynikająca zależność względem temperatury T nazywana jest zależnością temperaturową stałej szybkości) [H1,H2,H3,H4] lub też stosunku stałych szybkości dla różnych mas izotopów w danej temperaturze, czyli kinetycznego efektu izotopowego [H7].

Wyrażenia na wspomniane stosunki stałych szybkości składają się z następujących czynników:

1. stosunku funkcji rozdziału reagujących molekuł,
2. stosunku symetryzowanych funkcji korelacji delta-delta (wielkość opisująca TS, która uwzględnia potencjał nakładany na układ w celu utrzymania go w geometrii TS),
3. stosunku dwóch funkcji korelacji charakteryzujących TS (dla obu temperatur lub mas),
4. specyficznego typu wariacji energii (dla obu temperatur lub mas).

Czynniki 3. i 4. charakteryzujące TS mogą być obliczane jako średnie wartości odpowiednich wyrażeń obliczanych w czasie symulacji PIMC. Czynniki te zostały zaimplementowane przeze mnie w kodzie PIMC i muszą być odpowiednio przystosowane do PES używanej w symulacji danej reakcji chemicznej.

Czynniki 1. i 2. wyznaczone są metodą całkowania termodynamicznego [17]. W przypadku zależności temperaturowej stałej szybkości występuje całkowanie energii reagentów (dla wielkości 1.)

lub energii TS (dla wielkości 2.) po temperaturze odwrotnej. W przypadku kinetycznego efektu izotopowego występuje całkowanie pochodnej energii swobodnej reagentów (dla wielkości 1.) lub pochodnej energii swobodnej TS (dla wielkości 2.) po parametrze kontrolującym masę izotopu, przy założeniu liniowej zależności masy od wartości tego parametru (parametr ten należy do przedziału $[0,1]$).

Publikacja [H1].

W publikacji [H1] autorzy proponują i szczegółowo analizują metodę symulacji zależności temperaturowej stałej szybkości dla potencjału Eckarta, który jest jednowymiarowym modelem reakcji z barierą potencjału oraz reakcji rzeczywistej $H_2+H \rightarrow H+H_2$ (najprostszej reakcji wymiany wodoru). Obliczanie stosunku stałych szybkości a nie samej stałej powoduje większą efektywność metody, dzięki temu że nie używa się uciążliwej procedury *umbrella sampling*. Reakcje te zbadano w zakresach temperatur 200K-1500K i ustalono, że dla 200K konieczne liczby Trottera wynoszą 96 dla bariery Eckarta i 160 dla reakcji H_2+H . Oznacza to, że efektywny wymiar symulacji (liczba współrzędnych kartezyjskich) dla H_2+H to nawet $3*3*160=1440$ a nie jak w przypadku klasycznym $3*3=9$.

Obliczenia dla energii stanu przejściowego zostały wykonane dla trzech grup estymatorów (grupa estymatorów termodynamicznych, grupa estymatorów wirialnych oraz grupa estymatorów wirialnych z usuniętym środkiem masy), które wynikają z różnych sposobów uwzględnienia potencjału nakładającego więzy na TS. Estymatory energii TS jak i energii reagujących molekuł zostały przeanalizowane pod względem błędów statystycznych (wielkości otrzymywane w czasie symulacji nie są niezależne, zatem do prawidłowego oszacowania błędów użyta została metoda średnich blokowych [18]). Znany jest fakt, że estymatory wirialne charakteryzują się błędem niezależnym od liczby Trottera, zostało to potwierdzone także w przypadku symulacji TS (z potencjałem nakładającym więzy).

Interesującą obserwacją z symulacji TS jest fakt, że nakładanie silniejszych więzów na TS powoduje wzrost błędu statystycznego obliczanej energii, jednocześnie więzy muszą być wystarczająco silne aby utrzymać układ w geometrii TS, zatem potencjał nakładający więzy musi być wybrany tak aby uwzględnić oba przeciwstawne efekty. W rezultacie okazuje się, że dla symulacji TS estymator wirialny z usuniętym ruchem środka masy nie musi być najlepszy, tak jak to jest w zwykłych symulacjach molekuł bez więzów. Analiza zachowania estymatorów jest ważna dla symulacji, ponieważ wybór optymalnego estymatora (o najniższym błędzie statystycznym) pozwala ograniczyć czas symulacji potrzebny do uzyskania ustalonego błędu.

Zależność temperaturowa stałej szybkości okazała się, jak należało się spodziewać, różna od zależności opisanej liniowym prawem Arrheniusa. Efekty kwantowe dla jąder atomowych powodują znaczne odchylenie od liniowego wykresu Arrheniusa w niskich temperaturach.

Zaprezentowana metoda dzięki obliczaniu stosunku stałych szybkości pozwala zwiększyć dokładność dzięki kasowaniu się błędów systematycznych przybliżenia QI – błąd względny w stosunku do dokładnej wartości kwantowo-mechanicznej jest nieco mniejszy i nie przekracza 13% w żadnej z rozważanych w publikacji sytuacji, nawet gdy odchylenie od liniowego prawa Arrheniusa jest bardzo duże.

W publikacjach [H2,H3,H4] metoda ta została przetestowana na kilku innych prostych reakcjach chemicznych.

Publikacja [H2].

Omówiona w [H1] metoda została zastosowana do obliczenia zależności temperaturowej stałych szybkości jonowych analogów poprzednio rozważanej reakcji: $\text{H}_2 + \text{H}^- \rightarrow \text{H}^- + \text{H}_2$ i $\text{H}_2 + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}^+ + \text{H}_2$. Dla anionowej wersji zależność temperaturowa stałej szybkości (w zakresie temperatur 200K-1500K) jest podobna do przypadku neutralnego, ponieważ ich PES są podobne – dodatkowy elektron znajduje się w pewnej odległości od reszty układu dlatego jego wpływ na przebieg reakcji jest ograniczony, w szczególności powoduje to że wysokość bariery aktywacji jest podobna. Reakcja kationowa różni się znacząco od wersji neutralnej i charakteryzuje się wysoką barierą aktywacji oraz silnym odchyleniem od liniowego prawa Arrheniusa już poniżej 1000K.

W przypadku anionowym w próbkowaniu algorytmem *staging* konieczne było zmniejszenie fragmentu łańcucha biorącego udział w ruchu wieloelementowym dla zwiększenia, znikomej w przeciwnym wypadku, akceptacji tych ruchów. Maksymalna liczba Trottera użyta w symulacjach wynosiła podobnie jak w przypadku neutralnym 160. Energie reagentów obliczono z użyciem estymatora wirialnego z usuniętym ruchem środka masy a energie TS z użyciem estymatora termodynamicznego (zgodnie z analizą przeprowadzoną w [H1]). Zauważono także, że specyficzna wariancja energii w teorii QI (czynnik 4.) jest najslabiej zbieżna względem liczby Trottera, także błąd statystyczny tej wielkości jest największy z czterech czynników obliczanych w przedstawionej wersji metody QI.

W przypadku kationowym nie przedstawiono rezultatów poniżej 400K ponieważ reakcja praktycznie przestaje zachodzić ze względu na wysoką barierę aktywacji.

Reakcje te nie były badane poprzednio pod kątem stałych szybkości żadnymi metodami.

Symulacje były przeprowadzane na określonych PES, więc możliwe kanały reakcji z przeniesieniem ładunku nie były rozważane.

Publikacja [H3].

W publikacji tej obliczono temperaturową zależność stałej szybkości reakcji $O(^3P) + HCl \rightarrow OH + Cl$ w zakresie 200K-700K. Reakcja ta jest ważna w chemii atmosferycznej oraz w procesach spalania.

Ze względu na masy atomów (atom ciężki-lekki-ciężki) w przebiegu tej reakcji może wystąpić powrót do stanu reagentów. Przybliżenie QI podobnie do innych teorii stanu przejściowego nie uwzględnia tego efektu, jednak jest on istotny tylko w wysokich temperaturach i może zostać pominięty dla rozważanego zakresu temperatur.

W obliczeniach i przy ustalaniu parametrów symulacji uwzględniono wnioski z poprzednich publikacji dotyczących próbkowania, estymatorów i ich błędów statystycznych. W tym wypadku użyto estymatora termodynamicznego zarówno dla reagentów jak i TS aby ograniczyć ilość wywoływań energii potencjalnej podczas symulacji (obliczanie energii potencjalnej jest głównym kosztem symulacji). Ponownie można zaobserwować, że specyficzna wariancja energii jest najtrudniej zbieżnym czynnikiem teorii QI.

Dla tej reakcji także zaobserwowano odchylenia od liniowego prawa Arrheniusa i porównano wyniki z metodą ICVT (*improved canonical variational theory*) z półklasycznym oszacowaniem tunelowania oraz kwantowo-mechanicznymi rezultatami z teorii rozpraszania. Metoda QI poprawia rezultaty ICVT ale nie jest identyczna z dokładnymi wartościami kwantowo-mechanicznymi, które pokrywają się z danymi eksperymentalnymi.

Publikacja [H4].

W publikacji tej zbadano zależność temperaturową stałej szybkości reakcji $NH_3 + H = NH_2 + H_2$, która zachodzi z udziałem 5 atomów (a nie 3 jak w poprzednio rozważanych reakcjach) i w związku z tym posiada bardziej skomplikowaną PES. Obliczenia wykonano dla zakresu temperatur 200K- 1000K dla reakcji przebiegających w prawo ($NH_3 + H \rightarrow NH_2 + H_2$) oraz w lewo ($NH_3 + H \leftarrow NH_2 + H_2$) i ponownie w obu przypadkach obserwuje się odchylenie od liniowego prawa Arrheniusa w niskich temperaturach.

Rezultaty metody QI porównano z inną metodą kwantową – TDWP (*time dependent wave packet*) oraz dodatkowo z metodą CVT (*canonical variational theory*) z poprawką na tunelowanie. Interesujący jest fakt, że spośród tych trzech metod, teoria QI daje najlepszą zgodność

z eksperymentem. Dla reakcji zachodzącej w prawo metoda QI jest zgodna z metodą CVT (o lepszej zgodności z eksperymentem niż TDWP), natomiast dla reakcji zachodzącej w lewo metoda QI jest zgodna z metodą TDWP (o lepszej zgodności z eksperymentem niż CVT).

Ponownie potwierdzono, że głównym źródłem błędów statystycznych są wielkości związane z TS w metodzie QI.

Publikacja [H7].

Kinetyczny efekt izotopowy dla wewnątrzcząsteczkowego przeniesienia protonu w cząsteczce aldehydu malonowego został obliczony metodą QI (z użyciem estymatorów wirialnych z usuniętym ruchem środka masy dla pochodnych energii swobodnej) dla zakresu temperatur 250K-1000K.

Symulacje zostały wykonane na pełnowymiarowej i szczegółowo przetestowanej PES aldehydu malonowego, bazującej na mechanice molekularnej z przeniesieniem protonu (MMPT) i metodzie MP2/6-311++G(d,p). Jest to cząsteczka dziewięcioatomowa, a więc dość duża jak na obliczenia metodami dynamiki kwantowej.

Podobnie jak przy obliczaniu zależności temperaturowej stałej szybkości, uniknięcie obliczania samych stałych szybkości pozwala uprościć i przyspieszyć symulacje. W temperaturze 300K otrzymano wartość KIE $5,2 \pm 0,4$; w dotychczasowych obliczeniach różnymi metodami otrzymano wartości 1,54-5,10 oraz 6,49-11,41.

Szczegółowa analiza pokazuje, że kinetyczny efekt izotopowy zmienia się znacząco z temperaturą i jego zachowanie w niskiej temperaturze zdominowane jest przez fakt, że pochodna energii swobodnej wzrasta szybciej dla cząsteczki reagenta niż dla stanu przejściowego. Ponownie można zauważyć, że największy błąd wprowadza jedna z wielkości charakteryzujących stan przejściowy - specyficzny typ wariacji energii.

Wyrażenie na kinetyczny efekt izotopowy można rozłożyć na część w przybliżeniu niezależną od temperatury i część o zachowaniu liniowym typu Arrheniusa.

Porównanie z wynikami klasycznej teorii stanu przejściowego i teorii orbity periodycznej sugeruje, że kinetyczny efekt izotopowy zdominowany jest przez energię punktu zerowego a tunelowanie odgrywa mniejszą rolę.

Stała równowagi i równowagowy efekt izotopowy.

W celu obliczenia zależności temperaturowej stałej równowagi (stosunku stałych równowagi dla różnych temperatur $K(T)/K(T_0)$; definicja analogiczna jak przy stałej szybkości) [H4] i równowagowego efektu izotopowego (stosunku stałej równowagi reakcji z lżejszym i cięższym

izotopem) [9] przyjęto termodynamiczną definicję stałej równowagi jako stosunku funkcji rozdziału produktów i reagentów. Następnie, podobnie jak przy obliczaniu stałych szybkości, odpowiednie stosunki stałych równowagi można wyrazić za pomocą stosunków funkcji rozdziału reagujących molekuł, które mogą zostać obliczone przez całkowanie termodynamiczne (energii względem temperatury odwrotnej dla zależności temperaturowej stałej równowagi oraz pochodnej energii swobodnej względem parametru kontrolującego masę dla równowagowego efektu izotopowego). Dla obliczenia stałych równowagi nie są potrzebne żadne wielkości charakteryzujące TS dlatego też długość symulacji (liczba kroków Monte Carlo) w poniżej omówionych pracach jest mniejsza nawet o dwa rzędy wielkości niż w omówionych powyżej badaniach z wykorzystaniem teorii instantonu kwantowego.

Do obliczeń stałej równowagi i równowagowego efektu izotopowego zostało zastosowane przybliżenie Takahashi-Imady, które nie było jeszcze użyte w kontekście stałej równowagi i jest, jak inne podobne przybliżenia, ciągle niezbyt często używane [19,20,21,22,H5,H6,H8]. Przybliżenie to nie było prawie używane do obliczania wielkości charakteryzujących reakcje chemiczne (poza efektem izotopowym w [22], jednak zastosowana tam metoda, w przeciwieństwie do omawianej przez autora, jest mniej bezpośrednia – używa klasycznych trajektorii i pewnego rodzaju zaburzenia) ale np. do obliczenia pojemności cieplnej klastrów atomowych i molekularnych [20] lub wpływu podstawienia izotopowego na strukturę układu [21].

Publikacja [H4].

Poza wcześniej opisanymi obliczeniami stałej szybkości metodą QI, w publikacji tej zaproponowana została w pełni kwantowa i nie wykorzystująca żadnych poprawek w celu uwzględnienia efektów kwantowych metoda obliczania zależności temperaturowej stałej równowagi reakcji oparta na całkowaniu termodynamicznym (TI) i obliczaniu potrzebnych energii w symulacji PIMC (można zatem zastosować skrót TI/PIMC).

Zależność temperaturowa stałej równowagi $\text{NH}_3 + \text{H} = \text{NH}_2 + \text{H}_2$ obliczona została metodą TI/PIMC w zakresie 200K-1000K i porównana z obliczeniem stałej równowagi jako stosunku stałych szybkości z metody QI reakcji w lewo i reakcji w prawo; porównanie to jest szczególnie miarodajne gdyż obie te metody dają identyczne wartości (w metodzie QI wielkości charakteryzujące TS skracają w ilorazie). Dodatkowo rezultaty porównano ze stałymi z metod CVT i TDWP oraz obliczonymi na podstawie danych z bazy JANAF. Okazało się, że wartości otrzymane metodą TI/PIMC są najbliższe wartościom otrzymanym kwantową metodą TDWP.

B.L.

Dzięki porównaniu metod TI/PIMC i QI można określić o ile szybsze są symulacje z wykorzystaniem definicji termodynamicznej w porównaniu z użyciem stosunku stałych szybkości jeżeli chcemy otrzymać taki sam błąd statystyczny – dla zbadanej reakcji oszacowano, że metoda TI/PIMC jest 3520-27600 razy szybsza. Przyspieszenie to jest konsekwencją tego, że w definicji termodynamicznej nie potrzeba wymagających symulacji TS. Ponadto dzięki nieobliczaniu wielkości charakteryzujących TS można dokonać wyboru: błąd statystyczny może być zmniejszony lub też można otrzymać taki sam błąd w krótszych symulacjach, a więc otrzymać wspomniane wyżej przyspieszenie.

Publikacja [H5].

Metoda TI/PIMC dla zależności temperaturowej stałej równowagi została zastosowana do reakcji $O(^3P) + HCl \rightarrow OH + Cl$ z zakresie temperatur 200K-700K. Porównane zostało przybliżenie prymitywne oraz przybliżenie Takahashi-Imady, które pozwoliło zmniejszyć liczbę Trottera 3,5-4,1 razy. Dla przybliżenia prymitywnego użyto liczby Trottera 98 dla 200K i 28 dla 700K, dla przybliżenia Takahashi-Imady użyto 24 dla 200K i 8 dla 700K. Zastosowanie przybliżenia Takahashi-Imady nie zmienia znacząco istniejącego kodu, ponieważ wymaga dodania do energii potencjalnej odpowiedniego członu, który należy także uwzględnić wyprowadzając estymatory energii. PES użyta w tej publikacji nie posiadała zaimplementowanych analitycznych pochodnych i ze względu na ich numeryczne obliczanie nie zostało pokazane faktyczne zmniejszenie czasu symulacji. Numeryczne pochodne ponadto zwiększają błąd przybliżenia Takahashi-Imady. Pomimo to użycie tej metody może być korzystne ze względu na mniejszą liczbę Trottera ułatwiającą próbkowanie, co może być szczególnie istotne w dużych układach.

Rezultaty metody TI/PIMC porównane zostały z rezultatami przybliżenia stałych równowagi opartym o różnicę energii punktów zerowych oraz o różnicę energii w temperaturze 700K z symulacji PIMC. Rezultaty z energii punktów zerowych okazały się znacząco różne od wszystkich pozostałych (z wyjątkiem najwyższych temperatur), natomiast drugi sposób dobrze przybliżył wyniki metody TI/PIMC, pozwalając otrzymać zależność temperaturową stałej równowagi z symulacji PIMC dla jednej temperatury (700K) wielokrotnie zmniejszając czas symulacji.

Publikacja [H6].

Równowagowy efekt izotopowy został obliczony dla reakcji $H_2 + D = H + HD$ oraz $H_2 + D_2 = 2HD$ z użyciem przybliżenia prymitywnego (liczba Trottera od 30 do 160) i Takahashi-Imady (liczba Trottera od 8 do 48) w zakresie temperatur 200K-1000K.

Rezultaty zostały obliczone zarówno dla estymatora termodynamicznego i wirialnego z usuniętym ruchem środka masy (dla pochodnej energii swobodnej) w przybliżeniu prymitywnym i Takahashi-Imady. Schemat zachowania błędów obu estymatorów w przybliżeniu Takahashi-Imady okazuje się taki sam jak w przybliżeniu prymitywnym, zatem niezależność błędu estymatora wirialnego od liczby Trottera może posłużyć do przyspieszenia obliczeń. Przyspieszenia zostały wyznaczone względem najmniej korzystnego przypadku przybliżenia prymitywnego z estymatorem termodynamicznym - największe przyspieszenie uzyskane dla przybliżenia Takahashi-Imady z estymatorem wirialnym z usuniętym ruchem środka masy wyniosło od ponad 100 razy do ponad 2000 razy.

Wyniki porównane zostały z przybliżeniem harmonicznym, które po zastosowaniu twierdzenia Tellera-Redlicha jest funkcją częstości drgań normalnych przy danym składzie izotopowym cząsteczki. Obliczono także przybliżenie harmoniczne w granicach wysokich ($T \rightarrow \infty$) i niskich ($T \rightarrow 0$) temperatur. Przybliżenia te oparte zostały na numerycznie wyznaczonych częstościach drgań na użytej w symulacjach PES. Przybliżenie harmoniczne może być zgodne z symulacjami PIMC, jeżeli następuje kasowanie błędów (druga reakcja) lub różnić się nieco od wartości z symulacji gdy błędy się nie kasują (pierwsza reakcja, szczególnie w niskich temperaturach). Należy zauważyć, że są to bardzo proste równowagi, zatem przybliżenie harmoniczne nie musi być tak dobre w przypadku innych reakcji, szczególnie jeżeli temperatury są bardzo niskie, układ jest silnie nieharmoniczny lub słabo związany.

Dla drugiej reakcji ($H_2 + D_2 = 2HD$) rezultaty zostały porównane z danymi eksperymentalnymi.

Publikacja [H8].

Metoda TI/PIMC dla zależności temperaturowej stałej równowagi zaproponowana w publikacji [H4] została zastosowana do reakcji $NH_3 + HD = NH_2D + H_2$ z zakresie temperatur 200K-1000K. Ponadto, aby symulować zmiany częstości drgań normalnych przy efekcie podstawnikowym, obliczono stosunki stałych równowagi dla reakcji $NH_2X + HD = NHXD + H_2$, gdzie X jest atomem wodoropodobnym o masie $1,2m_H$ oraz $0,8m_H$. W przypadku wymiany izotopowej stała równowagi jest równa efektowi izotopowemu, zatem przybliżenie harmoniczne zależne tylko od częstości drań normalnych, zastosowane w publikacji [H6], mogło zostać użyte.

W tym wypadku obydwie PES (dla H_2 i NH_3) posiadały pochodne analityczne, co pozwoliło pokazać nie tylko zmniejszenie liczby Trottera w przybliżeniu Takahashi-Imady (jak w publikacji [H5]) ale też faktyczne zmniejszenie czasu symulacji. Symulacje na PES H_2 miały parametry jak w [H6] a symulacje na PES NH_3 przeprowadzone z liczbą Trottera od 26 do 128 w przybliżeniu prymitywnym

oraz od 6 do 32 w przybliżeniu Takahashi-Imady. Porównując symulacje z zastosowaniem estymatora wirialnego z usuniętym ruchem środka masy uzyskano 4-krotne zmniejszenie czasu symulacji, co jest zgodne z wynikami uzyskanymi w [H6]. Na przykładzie cząsteczki wodoru zaobserwowano także, że zbieżność względem liczby Trottera dla estymatorów energii (użytych tutaj) i pochodnej energii swobodnej jest taka sama.

Wartości TI/PIMC otrzymane dla reakcji $\text{NH}_3 + \text{HD} = \text{NH}_2\text{D} + \text{H}_2$ porównanie zostały z przybliżeniem harmonicznym, które okazało się zawyżać wyniki w rozważanym zakresie temperatur. Dodatkowo wyniki zawierające poprawki do przybliżenia harmonicznego (zgodnymi w przybliżeniu z danymi eksperymentalnymi) okazały się w przybliżeniu zgodne z wynikami metody TI/PIMC.

Rezultaty wykorzystanej tu metody dla stosunku stałych równowagi porównane zostały z metodą obliczania efektu izotopowego przedstawioną w publikacji [H6] pokazując zgodność obu metod; warto zwrócić uwagę na znacznie mniejszą kumulację błędów statystycznych w metodzie obliczania efektu izotopowego.

Wartości TI/PIMC dla obu wersji reakcji $\text{NH}_2\text{X} + \text{HD} = \text{NHXD} + \text{H}_2$ porównane z przybliżeniem harmonicznym pozwalają zauważyć, że im mniejsza masa atomu X tym przybliżenie harmoniczne bardziej odbiega od kwantowej metody TI/PIMC, czego należało się spodziewać szczególnie dla niskich temperatur.

Podsumowanie.

Zaprezentowane badania naukowe, które wykonałem w większości samodzielnie, pozwoliły poszerzyć wiedzę o obliczaniu podstawowych wielkości charakteryzujących reakcje chemiczne i zastosowaniu symulacji PIMC do układów molekularnych.

Zaproponowane zostały nowe metody obliczania stosunków stałych szybkości i stałych równowagi reakcji w różnych temperaturach. Metody te oraz metody badania efektów izotopowych wykorzystujące analogiczną metodologię zostały zastosowane do kilku reakcji chemicznych z udziałem od trzech do dziewięciu atomów. Na uwagę zasługuje fakt, że zastosowane metody obliczania wielkości równowagowych (równowagowego efektu izotopowego i zaproponowana przez autora metoda dla zależności temperaturowej stałej równowagi) nie stosują przybliżeń i naturalnie uwzględniają efekty kwantowe.

Ważne było także pokazanie możliwości przyspieszenia symulacji dzięki wyborowi optymalnych estymatorów, które pozwalają zminimalizować błąd statystyczny, oraz zastosowaniu (w nowych sytuacjach) przybliżenia Takahashi-Imady, które ciągle jest niezbyt często stosowane w symulacjach.

Uzyskane wyniki porównywano z innymi metodami i okazywały się z nimi zgodne lub też poprawiały je oraz znajdowały potwierdzenie eksperymentalne, gdy dane takie były dostępne. Dla niektórych badanych reakcji rezultaty były unikalne i przez to niemożliwe do porównania.

Publikacje [H2]-[H8] pochodzą z lat 2012-2014 więc nie posiadają jeszcze zbyt wielu cytowań. Jednak publikacje [H1] i [H4] były już cytowane przez czołowych badaczy w dziedzinie instantonu kwantowego [23,24,25,26]. Publikacja [H1] została też zacytowana w kontekście astrochemii [27].

Omówione metody można rozwijać w kierunku badania większych układów (nie są one zwykle badane całościowo metodami dynamiki kwantowej) lub też wykorzystania w sytuacjach gdzie efekty kwantowe są bardzo istotne. Planuję kontynuować ten kierunek badań dla wielkości równowagowych w zakresie bardzo niskich temperatur, które można spotkać w astrochemii; efekty kwantowe dla reakcji chemicznych są wtedy bardzo silne i zmniejszenie liczby Trottera przez wykorzystanie przybliżenia Takahashi-Imady (lub innych podobnych przybliżeń) może być bardzo korzystne. Obecnie przygotowuję wniosek do Narodowego Centrum Nauki o grant na prowadzenie takich badań.

Bibliografia

- [1] W. H. Miller, Y. Zhao, M. Ceotto, and S. Yang, *J. Chem. Phys.* 119 (2003) 1329.
- [2] A. Kohen, R. Cannio, S. Bartolucci, J. P. Klinman, *Nature* 399 (1999) 496.
- [3] G. A. Voth, D. Chandler, W. H. Miller, *J. Chem. Phys.* 91 (1989) 7749.
- [4] N. F. Hansen, H. C. Andersen, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 1137.
- [5] E. Pollak, J. L. Liao, *J. Chem. Phys.* 108 (1998) 2733.
- [6] R. Schubert, H. Waalkens, S. Wiggins, *Few-Body Systems* 45 (2009) 203.
- [7] A. Goussev, R. Schubert, H. Waalkens, S.A. Wiggins, *J. Chem. Phys.* 133 (2010) 244113.
- [8] M. Wolfsberg, W. Alexander van Hook, P. Paneth, L.P.N. Rebelo, *Isotope Effects in the Chemical, Geological, and Bio-Sciences*, Springer, Dordrecht Heidelberg London New York, 2010.
- [9] T. Zimmermann and J. Vanicek, *J. Chem. Phys.* 131 (2009) 024111.
- [10] T. Zimmermann and J. Vanicek, *J. Mol. Model.* 16 (2010) 1779.
- [11] R.J. Barber, G.J. Harris, J. Tennyson, *J. Chem. Phys.* 117 (2002) 11239.
- [12] H. Kono, A. Takasaka, S.H. Lin, *J. Chem. Phys.* 88 (1988) 6390.
- [13] K.-Y. Wong, J. Gao, *J. Chem. Theory. Comput.* 4 (2008) 1409.
- [14] D. M. Ceperley, *Rev. Mod. Phys.* 67 (1995) 279.
- [15] J. Ciośłowski, M. Buchowiecki, *Chem. Phys. Lett.* 456 (2008) 146.
- [16] M. Takahashi, M. Imada, *J. Phys. Soc. Jpn.* 53 (1984) 3765.
- [17] D. Frenkel and B. Smit, *Understanding Molecular Simulation*, Academic Press, New York, 2002.
- [18] H. Flyvbjerg and H. G. Petersen, *J. Chem. Phys.* 91 (1989) 461.
- [19] A. Perez, M.E. Tuckerman, *J. Chem. Phys.* 135 (2011) 064104.
- [20] T.M. Yamamoto, *J. Chem. Phys.* 123 (2005) 104101.
- [21] K. Suzuki, M. Tachikawa, M. Shiga, *J. Chem. Phys.* 132 (2010) 144108.
- [22] A. Azuri, H. Engel, D. Doron, D.T. Major, *J. Chem. Theory Comput.* 7 (2011) 1273.
- [23] W. Wang, Y. Zhao, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13 (2011) 19362.
- [24] M. Ceotto, *Mol. Phys.* 110 (2012) 547.
- [25] W. Wang, Y. Zhao, *J. Chem. Phys.* 137 (2012) 214306.
- [26] W. Wang, Y. Zhao, *J. Phys. Chem. C* 117 (2013) 19010.
- [27] R.M. Vichiatti, R.L.A. Haiduke, *MNRAS* 437 (2014) 2351.

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

5a. Przed doktoratem.

Moje pozostałe osiągnięcia naukowe to badania w dziedzinie teorii funkcjonału macierzy gęstości oraz atomu harmonium pod kierunkiem prof. J. Ciosłowskiego.

W publikacjach J. Chem. Phys. 119 (2003) 6443 i J. Chem. Phys. 119 (2003) 11570 zaproponowano nowe funkcjonały macierzy gęstości zależne tylko od całek kulombowskich i wymiennych – jeden oparty na geminalach (orbitalach dla dwóch elektronów), który jest dokładny dla dwu-elektronowych układów singletowych w stanie podstawowym; drugi dla zamkniętopowłokowych układów 4-elektronowych, który uwzględnia oddziaływania dyspersyjne.

Kolejne prace (J. Chem. Phys. 122 (2005) 084102, J. Chem. Phys. 123 (2005) 234102, J. Chem. Phys. 125 (2006) 064105) dotyczyły dwu-elektronowego atomu harmonium, czyli modelu atomu o harmonicznym oddziaływaniu elektronów z jądrem. Dzięki stałej w hamiltonianie można zmieniać w sposób ciągły korelację tego układu. Wyprowadzono wzory na liczby obsadzeń orbitali naturalnych i przybliżenia samych orbitali. Dla silnej korelacji uzyskano orbitale naturalne i ich liczby obsadzeń (które tworzą ciąg geometryczny). Otrzymane obsadzenia są zgodne z wynikami obliczeń numerycznych.

5b. Po doktoracie.

Poprzednie badania kontynuowałem w publikacji [15], która była przyczynkiem do zainteresowania się metodami Monte Carlo i metodami modelowania molekularnego. W pracy tej wprowadzone zostały analityczne wyrażenia na geometrie równowagowe oraz odpowiadające im energie i stałe siłowe klastrów od 3 do 8 cząstek oddziałujących potencjałem kulombowskim. Rezultaty pracy zostały sprawdzone dzięki poszukiwaniu minimów energii potencjalnej metodą basin-hopping Monte Carlo dla położeń cząstek oddziałujących potencjałem kulombowskim. Praca ta była ważna ze względu na to, że klastry kulombowskie są badane znacznie mniej niż klastry Lennarda-Jonesa.

Obecnie mam w planach także badania nad wpływem promieniowania na tkanki dla celów radioterapii we współpracy z Pomorskim Uniwersytetem Medycznym w Szczecinie. Obliczenia dawek przyjmowanych przez poszczególne tkanki będą wykonane przy użyciu programu MCNP5 (General Monte Carlo N-Particle Transport Code). Zainteresowania te są wynikiem udziału w szkoleniu edukatorów energetyki jądrowej dla polskiego programu energetyki jądrowej, które odbyłem w Instytucie Nauk i Technik Jądrowych we Francji.