

Autoreferat

Spis treści

1. DANE WNIOSKODAWCY	2
2. POSIADANE DYPLOMY, STOPNIE NAUKOWE LUB ARTYSTYCZNE – Z PODANIEM PODMIOTU NADAJĄCEGO STOPIEŃ, ROKU ICH UZYSKANIA ORAZ TYTUŁU ROZPRAWY DOKTORSKIEJ.	2
3. INFORMACJA O DOTYCHCZASOWYM ZATRUDNIENIU W JEDNOSTKACH NAUKOWYCH LUB ARTYSTYCZNYCH.	2
4. OMÓWIENIE OSIĄGNIĘĆ, O KTÓRYCH MOWA W ART. 219 UST. 1 PKT. 2 USTAWY Z DNIA 20 LIPCA 2018 R. PRAWO O SZKOLNICTWIE WYŻSZYM I NAUCE (DZ. U. Z 2021 R. POZ. 478 Z PÓŻN. ZM.). OMÓWIENIE TO WINNO DOTYCZYĆ MERYTORYCZNEGO UJĘCIA PRZEDMIOTOWYCH OSIĄGNIĘĆ, JAK I W SPOSÓB PRECYZYJNY OKREŚLAĆ INDYWIDUALNY WKŁAD W ICH POWSTANIE, W PRZYPADKU, GDY DANE OSIĄGNIĘCIE JEST DZIEŁEM WSPÓLAUTORSKIM, Z UWZGLĘDNIENIEM MOŻLIWOŚCI WSKAZYWANIA DOROBKU Z OKRESU CAŁEJ KARIERY ZAWODOWEJ.	3
4.1. TYTUŁ OSIĄGNIĘCIA NAUKOWEGO, O KTÓRYM MOWA W ART. 219 UST. 1 PKT. 2B USTAWY	3
4.2. WYKAZ PRAC WCHODZĄCYCH W OSIĄGNIĘCIE NAUKOWE, O KTÓRYM MOWA W ART. 219 UST. 1 PKT. 2B USTAWY	3
4.3. OPIS BADAŃ BĘDĄCYCH PODSTAWĄ OSIĄGNIĘCIA, O KTÓRYM MOWA W ART. 219 UST. 1 PKT. 2B USTAWY	5
4.3.1. <i>Wprowadzenie</i>	5
4.3.2. <i>Opis wyników badań</i>	5
4.3.2.1. Odkrycie i badania związków inkluzyjnych arsenolitu z helem i wodorem	5
4.3.2.2. Badania strukturalne urotropiny	13
4.3.2.3. Badania strukturalne kładetytu I pod zwiększonym ciśnieniem i podsumowanie badań ciśnieniowych arsenu(III) 16	
4.3.2.4. Badania związków interkalowanych tlenku arsenu(III).....	21
4.3.3. <i>Podsumowanie i dalsze kierunki badań</i>	24
4.4. INNE OSIĄGNIĘCIA NAUKOWE, O KTÓRYCH MOWA W ART. 219 UST. 1 PKT. 2 USTAWY	26
4.4.1. <i>Badania strukturalne kompleksów niklu z ligandami cyklopendadienyłowymi i karbenami N-heterocyklicznymi</i>	26
4.4.2. <i>Wyznaczenie struktur krystalicznych klatratów borowo-węglowych</i>	28
4.5. BIBLIOGRAFIA	30
5. INFORMACJA O WYKAZYWANIU SIĘ ISTOTNĄ AKTYWNOŚCIĄ NAUKOWĄ ALBO ARTYSTYCZNĄ REALIZOWANĄ W WIĘCEJ NIŻ JEDNEJ UCZELNI, INSTYTUCJI NAUKOWEJ LUB INSTYTUCJI KULTURY, W SZCZEGÓLNOŚCI ZAGRANICZNEJ.	32
6. INFORMACJA O OSIĄGNIĘCIACH DYDAKTYCZNYCH, ORGANIZACYJNYCH ORAZ POPULARYZUJĄCYCH NAUKĘ LUB SZTUKĘ.	33
7. OPRÓCZ KWESTII WYMIENIONYCH W PKT. 1-6, WNIOSKODAWCA MOŻE PODAĆ INNE INFORMACJE, WAŻNE Z JEGO PUNKTU WIDZENIA, DOTYCZĄCE JEGO KARIERY ZAWODOWEJ.....	35

1. Dane wnioskodawcy

Imiona i nazwisko: **Piotr Aleksander Guńka**

Numer ORCID: **0000-0002-0977-5246**

ResearcherID: **D-1295-2012**

2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe lub artystyczne – z podaniem podmiotu nadającego stopień, roku ich uzyskania oraz tytułu rozprawy doktorskiej.

- 2016** **doktor nauk chemicznych** w dyscyplinie chemia;
Rada Wydziału Chemicznego Politechniki Warszawskiej;
tytuł rozprawy: *Structural Studies of Arsenic(III) Oxide Polymorphs and Intercalates*;
promotor: prof. dr hab. inż. Janusz Zachara;
rozprawa wyróżniona
- 2010-2016** **Studia doktoranckie** na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej
- 2010** **magister inżynier** technologii chemicznej;
Wydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej;
tytuł pracy: *Struktura supramolekularna oksoarsenianów(III) amoniowych*
promotor: prof. dr hab. inż. Janusz Zachara;
- 2006-2010** **jednolite studia magisterskie** na kierunku technologia chemiczna
Wydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej;
Studia 5-letnie ukończyłem w 4 lata
studia ukończone z wyróżnieniem *summa cum laude*

3. Informacja o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych lub artystycznych.

- 2017-obecnie** **adiunkt badawczo-dydaktyczny**
Wydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej
pełny etat
- 2012-2017** **asystent naukowo-dydaktyczny**
Wydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej
pełny etat

4. Omówienie osiągnięć, o których mowa w art. 219 ust. 1 pkt. 2 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2021 r. poz. 478 z późn. zm.). Omówienie to winno dotyczyć merytorycznego ujęcia przedmiotowych osiągnięć, jak i w sposób precyzyjny określać indywidualny wkład w ich powstanie, w przypadku, gdy dane osiągnięcie jest dziełem współautorskim, z uwzględnieniem możliwości wskazywania dorobku z okresu całej kariery zawodowej.

4.1. Tytuł osiągnięcia naukowego, o którym mowa w art. 219 ust. 1 pkt. 2b ustawy

„Badania wysokociśnieniowych przemian fazowych i procesów interkalacji w wybranych związkach zawierających wolne pary elektronowe”

4.2. Wykaz prac wchodzących w osiągnięcie naukowe, o którym mowa w art. 219 ust. 1 pkt. 2b ustawy

W skład powyższego osiągnięcia naukowego wchodzi następujące powiązane tematycznie artykuły naukowe opublikowane w czasopismach z listy filadelfijskiej:

* – autor korespondencyjny; **IF** – współczynnik wpływu (*Impact Factor*) wg roku publikacji; **MEiN** – liczba punktów wg listy czasopism Ministerstwa Edukacji i Nauki (**01.12.2021**); **C** – liczba cytowań (bez autocytowań) na dzień **01.02.2022** wg bazy Scopus; **W** – szacowany procentowy wkład habilitanta w powstanie pracy.

Opublikowanych po uzyskaniu stopnia doktora:

[H1] **Guńka, P. A.***; Hapka, M.; Hanfland, M.; Dranka, M.; Chałasiński, G.; Zachara, J. How and Why Does Helium Permeate Nonporous Arsenolite Under High Pressure? *ChemPhysChem* **2018**, *19* (7), 857–864.

<https://doi.org/10.1002/cphc.201701156>

IF – 2,947; MEiN – 100; C – 5 (2); W – 40%.

[H2] **Guńka, P. A.***; Hapka, M.; Hanfland, M.; Chałasiński, G.; Zachara, J. Toward Heterolytic Bond Dissociation of Dihydrogen: The Study of Hydrogen in Arsenolite under High Pressure. *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123* (27), 16868–16872.

<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b04331>

IF – 4,309; MEiN – 140; C – 4 (3); W – 55%.

[H3] **Guńka, P. A.***; Zachara, J.* Towards a Quantitative Bond Valence Description of Coordination Spheres – the Concepts of Valence Entropy and Valence Diversity Coordination Numbers. *Acta Crystallogr. Sect. B* **2019**, *75* (1), 86–96.

<https://doi.org/10.1107/S2052520618017833>

IF – 6,732; MEiN – 140; C – 2 (1); W – 55%.

- [H4] **Guńka, P. A.***; Zhu, L.; Strobel, T. A.; Zachara, J. Raman Studies of Hydrogen Trapped in $\text{As}_4\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2$ at High Pressure and Low Temperature. *J. Chem. Phys.* **2020**, *153* (5), 054501.
<https://doi.org/10.1063/5.0017892>
IF – 2,991; MEiN – 100; C – 1 (1); W – 65%.
- [H5] **Guńka, P. A.***; Hanfland, M.; Chen, Y.-S.; Zachara, J. High-Pressure and Low-Temperature Structural Study of Claudetite I, a Monoclinic Layered As_2O_3 Polymorph. *CrystEngComm* **2021**, *23* (3), 638–644.
<https://doi.org/10.1039/D0CE01401J>
IF – 3,545; MEiN – 100; C – 1 (1); W – 70%.
- [H6] **Guńka, P. A.***; Olejniczak, A.; Fanetti, S.; Bini, R.; Collings, I. E.; Svitlyk, V.; Dziubek, K. F.* Crystal Structure and Non-Hydrostatic Stress-Induced Phase Transition of Urotropine Under High Pressure. *Chem. Eur. J.* **2021**, *27* (3), 1094–1102.
<https://doi.org/10.1002/chem.202003928>
IF – 5,236; MEiN – 140; C – 2 (2); W – 30%.
- [H7] Domański, M. A.; Kraszewski, K.; Paluch, P.; **Guńka, P. A.*** Arsenic(III)-Oxide Intercalates with Potassium Chloride: Water-Induced Varieties and New Synthesis Methods. *Cryst. Growth Des.* **2021**, *21* (9), 5215–5222.
<https://doi.org/10.1021/acs.cgd.1c00555>
IF – 4,076; MEiN – 100; C – 1 (0); W – 50%.
- [H8] Michalak, P.; Paluch, P.; **Guńka, P. A.*** Crystal Structure and Energetics of Arsenic(III)-Oxide Intercalates with Rubidium Chloride and Their Comparison with Isostructural Intercalates of Potassium Halides. *Cryst. Growth Des.* **2022**, *22* (1), 711–717.
<https://doi.org/10.1021/acs.cgd.1c01220>
IF – 4,076; MEiN – 100; C – 0 (0); W – 60%.

We wszystkich pracach z powyższego cyklu byłem autorem korespondencyjnym, a w sześciu z nich byłem także pierwszym autorem. Mój wkład w powstanie każdej z tych prac był wiodący. Przedstawiłem go szczegółowo w postaci opisowej wraz z oszacowaniem procentowym w moim oświadczeniu stanowiącym załącznik nr 5. Opisowe wkłady współautorów w powstanie poszczególnych artykułów udokumentowane są stosownymi oświadczeniami stanowiącymi załącznik nr 6 do niniejszego wniosku.

Cykl publikacji – sumarycznie: IF – **33,938**; MEiN – **920**; C – **16 (10)**.

4.3. Opis badań będących podstawą osiągnięcia, o którym mowa w art. 219 ust. 1 pkt. 2b ustawy

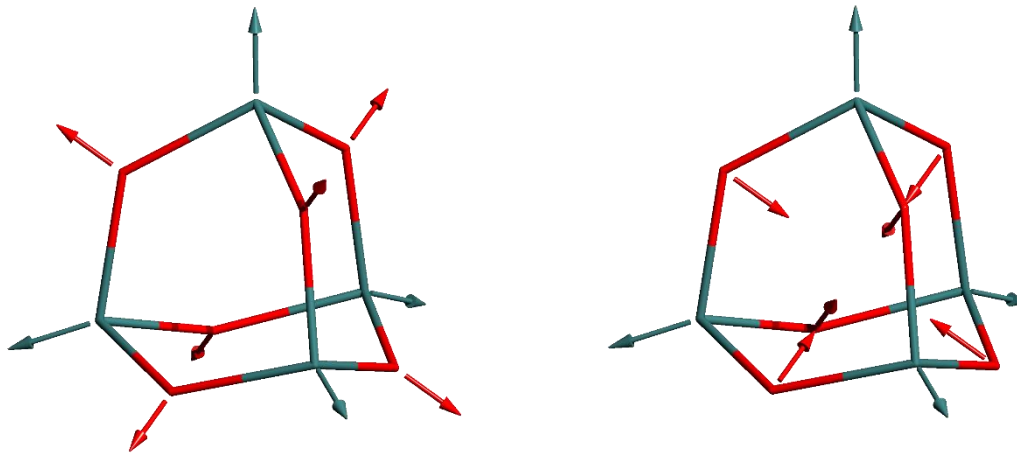
4.3.1. Wprowadzenie

Moja praca badawcza, w swoim głównym nurcie, dotyczy zagadnień inżynierii związków krystalicznych (ang. *crystal engineering*), a ściślej określenia wpływu ciśnienia na takie związki, w których obecność wolnych par elektronowych w znaczącym stopniu wpływa na ich strukturę krystaliczną oraz na ich zdolność do tworzenia różnego typu związków interkalacyjnych oraz inkluzyjnych. W cyklu publikacji przedstawionych jako osiągnięcie habilitacyjne są to tlenek arsenu(III) i jego związki inkluzyjne z wodorem i helem oraz związki interkalacyjne z halogenkami metali alkalicznych, a także urotropina (heksametylenotetraamina), której cząsteczka zawiera cztery wolne pary elektronowe.

4.3.2. Opis wyników badań

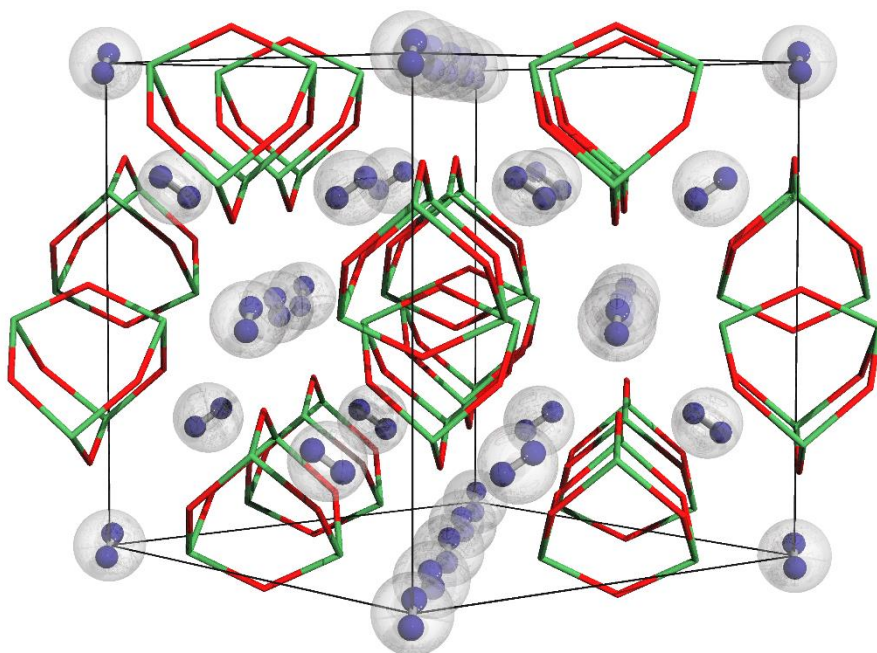
4.3.2.1. Odkrycie i badania związków inkluzyjnych arsenolitu z helem i wodorem

Badając arsenolit, czyli regularną odmianę tlenku arsenu(III) zbudowaną z cząsteczek As_4O_6 o symetrii grupy punktowej $4\bar{3}m$ (patrz Rysunek 1), postanowiłem sprawdzić, jak ciśnienie zewnętrzne wpływa na strukturę krystaliczną tego związku. Doniesienia literaturowe dotyczące jego przemian polimorficznych i amorfizacji, oparte na wynikach badań dyfrakcyjnych połączonych ze spektroskopią Ramana, były co najmniej niejednoznaczne, jeśli nie sprzeczne.^{1,2} W badaniach tych arsenolit poddano kompresji w warunkach niehydrostatycznych, co mogło indukować niekontrolowane przemiany strukturalne. W celu przeprowadzenia badań nawiązałem współpracę naukową z prof. Andrzejem Katrusiakiem z Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, który jest światowej klasy specjalistą w dziedzinie badań strukturalnych prowadzonych pod zwiększonym ciśnieniem. Ubiegałem się o czas pomiarowy na synchrotronie European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) w Grenoble we Francji. Wniosek został zaakceptowany i w swoich badaniach postanowiłem zastosować hel jako medium przenoszące ciśnienie, który do ciśnienia ok. 12 GPa jest hydrostatyczny, a powyżej tego ciśnienia odchylenia od hydrostatyczności są niezwykle małe i można mówić o jego kwazihydrostatyczności.³ Stwierdziłem, że arsenolit nie ulega przemianom polimorficznym w zakresie ciśnienia do co najmniej 30 GPa. Zaobserwowałem zaskakujące deformacje cząsteczek As_4O_6 zachowujące symetrię grupy punktowej $4\bar{3}m$ i polegające na zwiększaniu odległości rdzeni atomowych arsenu od środka ciężkości klatki As_4O_6 i równoczesnym zmniejszaniu odległości rdzeni atomowych tlenu od środka klatki (patrz Rysunek 1 strona prawa).



Rysunek 1. Struktura cząsteczek As_4O_6 przedstawiona w modelu prętowym i współrzędne symetrii deformacji tych cząsteczek: skalowanie ξ (strona lewa) i zniekształcenie η (strona prawa). Atomy arsenu i tlenu przedstawione zostały kolorami odpowiednio zielonym i czerwonym.

Najciekawszym wynikiem tych badań była przypadkowa obserwacja, że w sąsiedztwie każdego refleksu pochodzącego od monokryształu arsenolitu po stronie niższych kątów 2θ znajdował się bardzo słaby refleks pojawiający się przy ciśnieniu 3 GPa. Po wyeliminowaniu wszelkich przyczyn aparaturowych jako źródła tych słabych refleksów, postawiłem ze współpracownikami śmiałą hipotezę, że hel, traktowany z reguły jako inertne medium przenoszące ciśnienie, może wnikać w nieporowatą strukturę arsenolitu i dyfundować w małe luki znajdujące się w jego strukturze. Luki te są mniejsze niż atomy helu i pojawienie się w nich atomów tego gazu szlachetnego powoduje zwiększenie wymiarów komórki elementarnej, co prowadzi do pojawienia się refleksów pochodzących od powstającego związku inkluzyjnego przy niższych wartościach kątów dyfrakcyjnych niż odpowiadających im refleksów arsenolitu. Wykorzystując program CrysAlis^{PRO} do redukcji danych dyfrakcyjnych, zdołałem określić intensywność słabych refleksów pochodzących od związku inkluzyjnego, nazywanego wtedy przez nas klatratem, oraz rozwiązać i udokładnić jego strukturę (patrz Rysunek 2). Dzięki temu możliwe było odnalezienie atomów helu na mapach różnicowych gęstości elektronowej i określenie stechiometrii otrzymanego związku na $\text{As}_4\text{O}_6 \cdot 2\text{He}$.



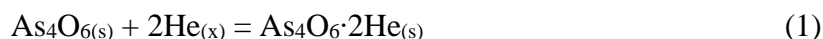
Rysunek 2. Struktura krystaliczna związków inkluzyjnych arsenolitu z helmem i wodorem, $\text{As}_4\text{O}_6 \cdot 2\text{He}$ i $\text{As}_4\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2$. Cząsteczki As_4O_6 przedstawione zostały w modelu prętowym, z atomami As i O zaznaczonymi kolorami odpowiednio zielonym i czerwonym. Atomy helu zostały zaznaczone jako szare przezroczyste sfery, a cząsteczki diwodoru w modelu prętowo-kulowym na niebiesko. Atomy helu i cząsteczki diwodoru zajmują w strukturze pozycję 0, 0, 0. Przedstawiono najbardziej prawdopodobną orientację cząsteczek H_2 wzdłuż kierunku krystalograficznego $\langle 111 \rangle$.

Wynik ten został przeze mnie potwierdzony na drodze obliczeń kwantowo-mechanicznych w ramach teorii funkcjonału gęstości (DFT) z periodycznymi warunkami brzegowymi. Równanie stanu, tj. zależność objętości komórki elementarnej otrzymanego inkluzatu od ciśnienia, otrzymane na drodze obliczeń DFT, wykazywało bardzo dobrą zgodność z eksperymentalnym równaniem stanu. Dodatkowo, nasze odkrycie zostało niezależnie potwierdzone przez grupę hiszpańskich badaczy, którzy poddali sproszkowany arsenolit działaniu ciśnienia w różnych mediach przenoszących ciśnienie i zaobserwowali powstawanie związku $\text{As}_4\text{O}_6 \cdot 2\text{He}$.⁴ Odkrycie tego związku zostało szczegółowo opisane przeze mnie w pracy **D1**, która była częścią cyklu publikacji będących podstawą do przyznania mi stopnia naukowego doktora.⁵ Jednakże ze względu na to, że opisane w niej wyniki pomiarów i ich interpretacja były punktem wyjścia szeroko zakrojonych badań związku $\text{As}_4\text{O}_6 \cdot 2\text{He}$ i inspiracją do próby otrzymania analogicznego związku inkluzyjnego z wodorem, rozpocząłem swój autoreferat od opisanania wyników, które zostały w niej zawarte.

Obserwacja słabych refleksów pochodzących od związku inkluzyjnego arsenolitu z helmem współistniejących z mocnymi refleksami pochodzącymi od arsenolitu została przez nas zinterpretowana w taki sposób, że hel wniknął jedynie w powierzchniową warstwę badanego

monokryształu i w komorze diamentowej podczas eksperymentów dyfrakcyjnych obecne były dwa związki.⁵ Dlatego nasunęły mi się pytania o mechanizm wnikania helu w nieporowaty arsenolit, o to, czy możliwe jest całkowite przekształcenie arsenolitu w związek inkluzyjny z helem oraz o termodynamiczną siłę napędową procesu powstawania związku $\text{As}_4\text{O}_6 \cdot 2\text{He}$. Badania, które mogłyby pozwolić na lepsze poznanie kinetyki wnikania helu w arsenolit, były na tyle czasochłonne, że ich przeprowadzenie w czasie pomiarowym przyznanym w standardowej procedurze nie było możliwe. Dlatego postanowiłem nawiązać współpracę naukową z dr. Michałem Hanflandem, który jest opiekunem linii pomiarowej do dyfrakcyjnych badań pod zwiększonym ciśnieniem na synchrotronie ESRF i zaproponowałem mu wspólny projekt badawczy mający na celu wyjaśnienie zarysowanych wyżej kwestii. Dr. Hanfland przystał na moją propozycję i przeprowadził szereg eksperymentów dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego na monokryształach arsenolitu pod zwiększonym ciśnieniem zarówno w helu jak i neonie. Wyniki tych eksperymentów opisałem szczegółowo w pracy **H1**. Pozwoliły mi one stwierdzić, że hel wnika w arsenolit na dwa sposoby. Pierwszy mechanizm polega najprawdopodobniej na powolnej dyfuzji atomów helu w tymczasowych kanałach pojawiających się w kryształach arsenolitu na skutek drgań sieci krystalicznej (fononów). Drugi mechanizm, dominujący w przypadku monokryształów niskiej jakości, polega na znacznie szybszej dyfuzji helu wzdłuż granic domen mozaikowych, z których zbudowane są kryształy rzeczywiste. Te dwa postulowane mechanizmy pozwalają na zrozumienie obserwacji doświadczalnych pokazujących, że całkowite przekształcenie kryształu arsenolitu w kryształ inkluzatu trwa 24 h pod ciśnieniem 5 GPa, powoduje pogorszenie jego jakości i biegnie w taki sposób, że przy niecałkowitym stopniu przereagowania w układzie występują dwie fazy monokrystaliczne. Natomiast obniżenie ciśnienia poniżej 3 GPa powoduje praktycznie natychmiastowe odtworzenie arsenolitu i ponowne zwiększanie ciśnienia powoduje również praktycznie natychmiastowe powstawanie związku inkluzyjnego.

W pracy **H1** wyjaśniłem również, co jest siłą napędową reakcji



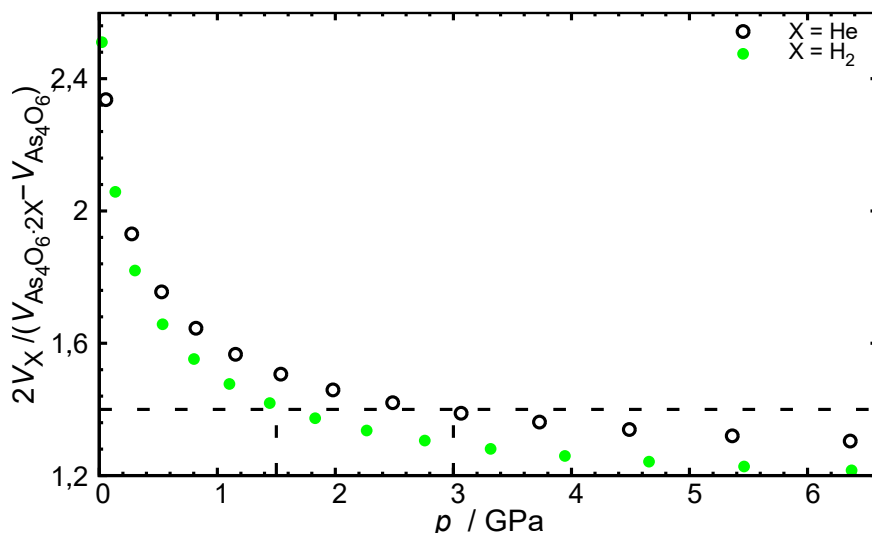
Dokonałem tego, wykorzystując obliczenia DFT. Ich idea polegała na określeniu energii swobodnej każdego z reagentów pod różnymi ciśnieniami i wyznaczeniu entalpii powyższej reakcji po dodatkowym uwzględnieniu członu pV pod różnymi ciśnieniami. Tak obliczona entalpia reakcji równa jest w temperaturze 0 K entalpii swobodnej (funkcji Gibbisa), która jest potencjałem termodynamicznym w warunkach stałego ciśnienia i stałej temperatury. W zapisie reakcji przy oznaczeniu fazy, w jakiej znajduje się hel, wpisałem literę x ze względu na uprosz-

czenie, które zastosowałem. Reakcja zachodzi pod ciśnieniem 2-3 GPa i hel jest w tych warunkach ciekły. Natomiast w obliczeniach w sposób sztuczny przyjmowałem, że hel znajduje się pod każdym ciśnieniem w fazie stałej, po to abym mógł zastosować periodyczne warunki brzegowe. Stosując tę procedurę, obliczyłem, że ciśnienie, powyżej którego reakcja powstawania związku $\text{As}_4\text{O}_6 \cdot 2\text{He}$ powinna zachodzić spontanicznie wynosi 1,8 GPa. Jest to bardzo dobra zgodność z eksperymentem pomimo stosowania wyżej wymienionego przybliżenia oraz nieuwzględniania w obliczeniach ograniczeń kinetycznych. Na podstawie zamodelowanych struktur arsenolitu i jego związku inkluzyjnego z helem zauważyłem, że wprowadzenie atomów helu do struktury powoduje zmniejszenie deformacji cząsteczek As_4O_6 , co, jak się okazało w dalszych badaniach, prowadzi do obniżenia energii konformacyjnej tych cząsteczek. To spostrzeżenie zainspirowało mnie do rozłożenia entalpii reakcji (1) na człony $p\Delta V$, E_{def} oraz ΔE_{inter} , które oznaczają odpowiednio czynnik objętościowy, energię deformacji cząsteczek na skutek wprowadzenia atomów helu w strukturę arsenolitu oraz różnicę między energią oddziaływań międzydrobinowych występujących w produkcie reakcji, a sumą energii oddziaływań międzydrobinowych w substratach reakcji. Ta analiza pozwoliła stwierdzić, że główną siłą napędową reakcji (1) jest czynnik objętościowy, a drugim w kolejności istotności jest czynnik deformacyjny, który należy rozumieć jako korzyść energetyczną wynikającą ze zmiany konformacji cząsteczek As_4O_6 na niżej energetyczną na skutek oddziaływań odpychających z atomami helu. Szczegóły analizy wkładów energetycznych do entalpii reakcji (1) opisałem w pracy **H1** i materiałach uzupełniających do tej pracy, w których omówiłem także opis konformacji cząsteczek As_4O_6 za pomocą współrzędnych symetrii. Uważam, że jest to istotne i ciekawe dokonanie, więc pokrótce je tu przytoczę. Deformacje cząsteczek As_4O_6 , zachowujące symetrię grupy punktowej $4\bar{3}m$, można opisać jako złożenie dwóch czynników: skalowania ξ i zniekształcenia η . Skalowanie polega na skracaniu wiązań As–O przy zachowaniu kątów walencyjnych między wiązaniami, a istotą zniekształcenia jest zmiana kątów między wiązaniami przy zachowaniu długości wiązań w cząsteczce (patrz Rysunek 1). Okazuje się, że przy odpowiednim zdefiniowaniu współrzędnych ξ i η , tworzą one ortonormalny układ współrzędnych, tzn. ich działanie jest niezależne od siebie. Analiza struktury cząsteczek As_4O_6 w układzie (ξ, η) pozwoliła mi stwierdzić, że wprowadzenie atomów helu do struktury arsenolitu tylko w niewielkim stopniu prowadzi do kompresji klatek As_4O_6 , ale w znacznie większym stopniu obniża ich zniekształcenie. Te zmiany strukturalne cząsteczek As_4O_6 prowadzą do obniżenia ich energii konformacyjnej w inkluzacji w porównaniu z arsenolitem.

Naukowcy hiszpańscy pod przewodnictwem Sansa, którzy niezależnie od nas otrzymali związek inkluzyjny $\text{As}_4\text{O}_6 \cdot 2\text{He}$, stwierdzili, że w jego strukturze występują specyficzne

oddziaływania arsenu z helem i posunęli się nawet do stwierdzenia, że są to zlokalizowane wiązania.⁴ Z punktu widzenia chemicznego takie twierdzenia wydały mi się zupełnie niewiarygodne, ale żeby nie bazować na samej intuicji chemicznej, podjąłem współpracę z dr. Michałem Hapką i prof. Grzegorzem Chałasińskim, którzy są specjalistami w dziedzinie chemii kwantowej, w szczególności w obszarze badań słabych oddziaływań. Michał Hapka przeprowadził obliczenia kwantowo-mechaniczne w ramach teorii rachunku perturbacyjnego z adaptacją symetrii (SAPT – *symmetry-adapted perturbation theory*), których wyniki pokazały ponad wszelką wątpliwość, że przy odległościach $\text{He}\cdots\text{As}_4\text{O}_6$ obserwowanych w strukturze związku inkluzyjnego oddziaływanie $\text{He}\cdots\text{As}_4\text{O}_6$ jest odpychające i wynika głównie z zakazu Pauliego. Podsumowując, praca **H1** zawiera szczegółowe informacje na temat mechanizmu i siły napędowej powstawania związku inkluzyjnego $\text{As}_4\text{O}_6\cdot 2\text{He}$ oraz na temat natury oddziaływań atomów helu z cząsteczkami tlenku arsenu(III).

Otrzymanie związku inkluzyjnego arsenolitu z helem pozwoliło mi przypuszczać, że wodór również powinien tworzyć analogiczny związek. W celu przetestowania tej hipotezy zaproponowałem dr. Hanflandowi z ESRF kontynuację współpracy i poprosiłem o przeprowadzenie odpowiednich eksperymentów dyfrakcyjnych na synchrotronie. Okazało się, że wodór tworzy analogiczny związek inkluzyjny już pod ciśnieniem $\sim 1,5$ GPa. W tym przypadku wyznaczenie struktury krystalicznej było trudniejsze niż w przypadku związku inkluzyjnego z helem. Trudności spowodowane były z jednej strony tym, że dane dyfrakcyjne były gorszej jakości, a z drugiej strony tym, że cząsteczka diwodoru ma więcej stopni swobody niż atom helu. Na tym etapie badań zaproponowałem na podstawie obliczeń DFT stechiometrię $\text{As}_4\text{O}_6\cdot 2\text{H}_2$ i strukturę krystaliczną, w której cząsteczki H_2 znajdują się w analogicznych miejscach jak atomy helu i są ustawione wzdłuż kierunku krystalograficznego $\langle 111 \rangle$ (patrz Rysunek 2). Swoją tezę o takiej samej stechiometrii i kwaziizostukturalności związków inkluzyjnych arsenolitu z helem i wodorem opierałem na obserwacji, że oba związki powstają pod ciśnieniem, pod którym stosunek objętości molowych helu lub wodoru do różnicy objętości molowych arsenolitu i jego związku inkluzyjnego osiąga taką samą wartość (patrz Rysunek 3).

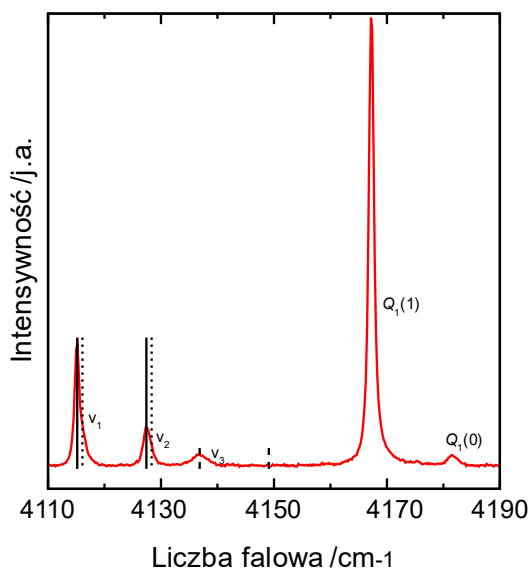


Rysunek 3. Stosunek objętości molowych helu lub wodoru do różnicy objętości molowych arsenolitu i jego związku inkluzyjnego z helem lub wodorem naszkicowany w funkcji ciśnienia. X = H₂, He. Rysunek przedrukowany z pracy **H1**.

Dr Hanfland zarejestrował również widma ramanowskie związku As₄O₆·2H₂, na których zaobserwowaliśmy silne przesunięcie wibronu diwodoru, czyli pasma oscylacyjno-rotacyjnego, ku czerwieni oraz jego rozszczepienie na trzy składkowe poniżej ciśnienia 5 GPa i na dwie składkowe pod wyższymi ciśnieniami. Pozwoliło to na stwierdzenie, że wiązanie H–H jest w związku inkluzyjnym mocno osłabione. W celu zrozumienia przyczyny osłabienia wykonałem obliczenia DFT z periodycznymi warunkami brzegowymi i następnie przeanalizowałem obsadzenie, energię i nakładanie się orbitali krystalicznych (COHP i COOP) w obliczonym rozkładzie gęstości elektronowej. Okazało się, że wiązanie H–H ulega osłabieniu na skutek oddziaływań z wolną parą elektronową arsenu i dodatkowo pojawia się polaryzacja tego homordzeniowego wiązania. Innymi słowy wiązanie staje się słabsze i bardziej jonowe. Szczegóły tych badań opisane są w pracy **H2**.

Obserwacja rozszczepienia wibronu diwodoru była zaskakująca, ponieważ dane dyfrakcyjne i obliczenia DFT sugerowały występowanie cząsteczek H₂ tylko w jednej pozycji symetrycznie niezależnej. Wyjaśnienie przyczyny tego zjawiska w związku As₄O₆·2H₂ wymagało bardziej szczegółowych badań i postanowiłem podjąć się ich we współpracy z dr. Timothyem A. Strobele, który jest specjalistą m. in. w obszarze badań spektroskopowych hydratów wodoru. W tym celu nawiązałem z nim współpracę i ubiegałem się o stypendium Narodowej Agencji Wymiany Akademickiej na wyjazd na roczny staż badawczy w Earth & Planets Laboratory (wówczas Geophysical Laboratory), w Carnegie Institution for Science, gdzie zatrudniony jest dr Strobel. Podczas swojego pobytu w Stanach Zjednoczonych wykonałem szereg pomiarów ramanowskich na próbkach sproszkowanego arsenolitu w procie i deuterze pod

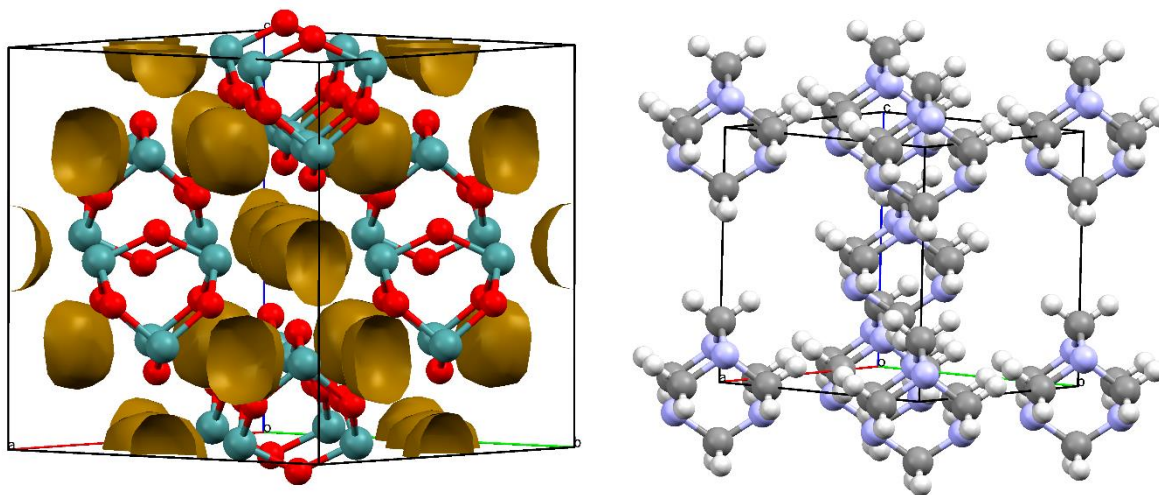
zwiększonym ciśnieniem zarówno w temperaturze pokojowej jak i obniżonej do 80 K (patrz Rysunek 4). Badania te pozwoliły mi na stwierdzenie, że wibron diwodoru jest podzielony na trzy składowe w całym przebadanym zakresie ciśnień (do 20 GPa), a dwa z trzech wibronów pochodzą od izomerów spinowych *orto* i *para* diwodoru, które wynikają ze spinu jądrowego wodoru. Nie udało nam się niestety wyjaśnić pochodzenia trzeciego wibronu. Rozważaliśmy dwie robocze hipotezy, zakładające inną stechiometrię związku inkluzyjnego lub nieporządek w jego strukturze, polegający na tym, że część cząsteczek diwodoru znajduje się w innej pozycji w sieci krystalicznej. Koncepcje te zostały z dużym prawdopodobieństwem wykluczone na drodze modelowania dynamiki molekularnej przeprowadzonego przez dr. Li Zhu, który pracował wówczas w grupie dr. Strobel. Analiza kształtu rotonów wodoru, czyli pasm pochodzących od wzbudzenia cząsteczek wodoru na wyższe poziomy stanów rotacyjnych, pozwoliła na stwierdzenie, że moja hipoteza o całkowitym lub częściowym zahamowaniu rotacji cząsteczek H₂ i ich ułożeniu wzdłuż kierunku <111> jest najprawdopodobniej prawdziwa, szczególnie w obniżonej temperaturze. Szczegółowy opis tych badań zawarłem w pracy **H4**.



Rysunek 4. Widmo ramanowskie związku inkluzyjnego As₄O₆·2H₂ w zakresie liczb falowych odpowiadających wibronom wodoru zarejestrowane w temperaturze 85(2) K i pod ciśnieniem 1,29(5) GPa. Q₁(1) i Q₁(0) oznaczają wibrony ciepłego wodoru zastosowanego jako medium przenoszące ciśnienie; v₁, v₂ i v₃ oznaczają wibrony cząsteczek H₂ znajdujących się w związku inkluzyjnym. Pionowe linie oznaczają pary pochodzące od izomerów spinowych diwodoru *orto* i *para*. Linie ciągłe i wykropkowane odpowiadają wibronom, w których sąsiadujące cząsteczki wodoru drgają zgodnie i niezgodnie w fazie. Linie przerywane pokazują, że wibron v₃ nie występuje w postaci pary pochodzącej od dwóch izomerów spinowych i wskazują, że jego przyczyna ma inną naturę. Rysunek przedrukowany z pracy **H4**.

4.3.2.2. *Badania strukturalne urotropiny*

Krótko po odkryciu związku inkluzyjnego $\text{As}_4\text{O}_6 \cdot 2\text{He}$ dr Kamil F. Dziubek, którego poznałem jeszcze wtedy, gdy pracował w zespole prof. Katrusiaka, zaproponował mi współpracę naukową. Zaplanowaliśmy przeprowadzenie wysokociśnieniowych badań dyfrakcyjnych monokryształów urotropiny i adamantanu, żeby sprawdzić, czy związki te, zbudowane z podobnych cząsteczek jak tlenek arsenu(III), również tworzą związki inkluzyjne z helem pod zwiększonym ciśnieniem. Moją główną odpowiedzialnością w tym projekcie było uczestniczenie w eksperymentach dyfrakcyjnych na synchrotronie ESRF, opracowanie i analiza danych dyfrakcyjnych, napisanie manuskryptu artykułu i koordynacja prac nad nim. Badania adamantanu do tej pory się nie powiodły ze względu na jego szybką sublimację i trudności z umieszczeniem odpowiednich monokryształów w komorach diamentowych. Natomiast w przypadku urotropiny, którą poddaliśmy kompresji zarówno w helu jak i neonie, nie stwierdziliśmy powstawania związku inkluzyjnego. W oparciu o przesłankę, którą udowodniłem w pracy **H1**, że główną siłą napędową powstawania związku $\text{As}_4\text{O}_6 \cdot 2\text{He}$ jest czynnik objętościowy, stwierdziliśmy wspólnie z prof. Zacharą, że hel nie wnika w urotropinę, ponieważ w odróżnieniu od arsenolitu jej struktura krystaliczna nie zawiera praktycznie żadnych luk pod ciśnieniem atmosferycznym (patrz Rysunek 5).

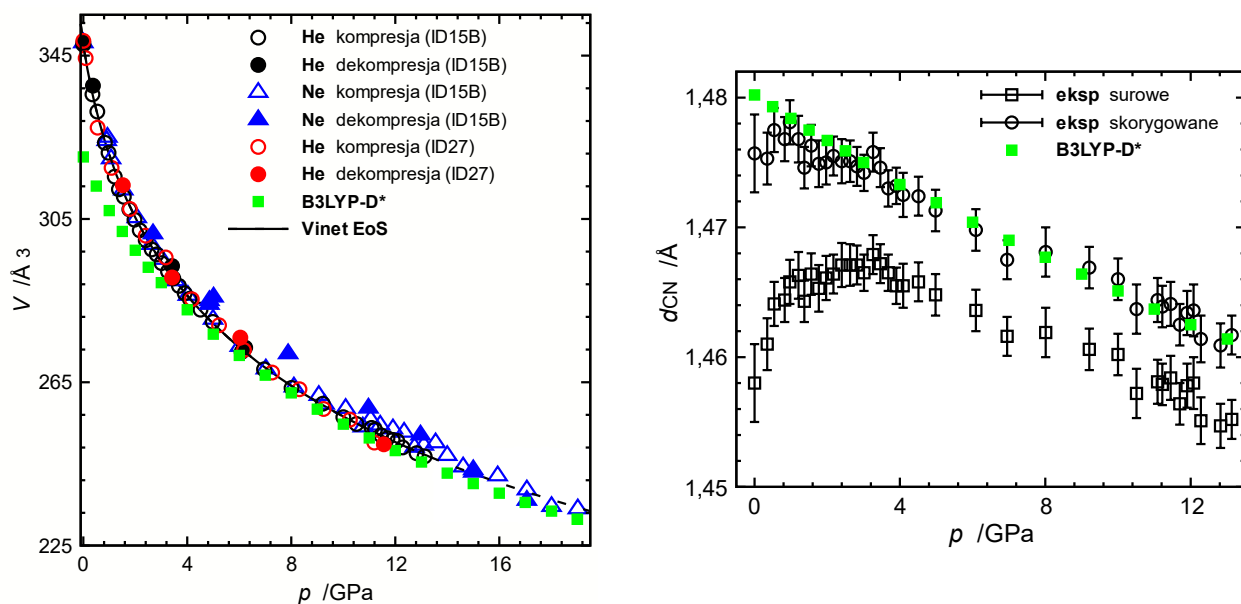


Rysunek 5. Luki w strukturach krystalicznych arsenolitu (po lewej) i urotropiny (po prawej) obliczone przy użyciu programu Mercury wersja 2021.1.0. pod ciśnieniem atmosferycznym. Promień próbника został ustawiony na $0,9 \text{ \AA}$, a przybliżone odległości między punktami siatki na $0,5 \text{ \AA}$. Proszę zwrócić uwagę na brak luk w strukturze urotropiny, w których mógłby się zmieścić taki próbnik. Atomy As, O, C, N i H oznaczono odpowiednio jako zielone, czerwone, ciemno szare, niebieskie i białe kulki. Rysunek przedrukowany z materiałów uzupełniających pracy **H6**.

Podczas analizy danych dyfrakcyjnych zauważyłem, że urotropina ulega przemianie polimorficznej pod zwiększonym ciśnieniem indukowanej przez niehydrostatyczność medium

przenoszącego ciśnienie lub naprężenia aksjalne. Podczas jednego z eksperymentów z helem doszło, pod ciśnieniem ~ 14 GPa, do dotknięcia kryształu urotropiny przez oba kowadłka diamentowe i całkowitego przekształcenia regularnego kryształu urotropiny w tetragonalną wysokociśnieniową fazę β . Regularną fazę trwałą pod ciśnieniem atmosferycznym będę nazywał fazą α . Niestety, ze względu na zdecydowane pogorszenie jakości monokryształu, nie zdołałem wyznaczyć struktury krystalicznej fazy β . Mogłem jedynie wyznaczyć parametry komórki elementarnej i typ sieci Bravais'go (tP) na podstawie scałkowanych zdjęć kołysanego kryształu. Zaobserwowana przemiana fazowa była odwracalna i cechowała się dużą histerezą – odtworzenie fazy α nastąpiło dopiero pod ciśnieniem ~ 9 GPa. Analiza macierzy orientacji kryształu urotropiny pozwoliła mi stwierdzić, że na skutek bezpośredniego ściskania przez kowadłka diamentowe był on poddawany naprężeniu aksjalnemu w kierunku $[111]$. Mimo to, struktura regularna nie uległa deformacji do struktury trygonalnej romboedrycznej, lecz tetragonalnej. W przypadku neonu refleksy od fazy β można było dostrzec w zintegrowanych obrazach kołysanego kryształu powyżej ciśnienia ~ 12 GPa, jednak przemiana zachodziła tylko w niewielkim stopniu.

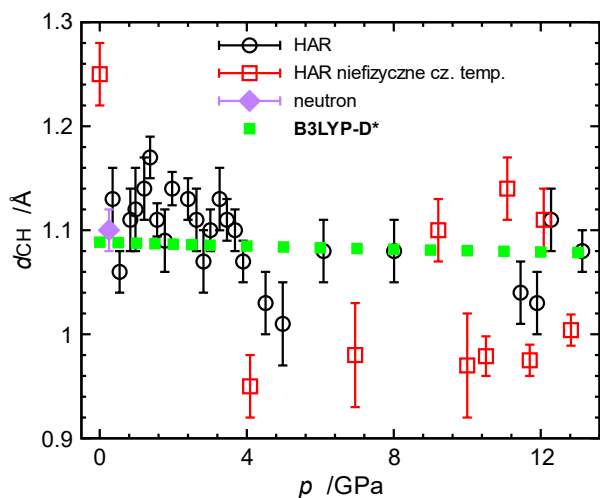
Porównując struktury krystaliczne α -urotropiny obliczone metodą DFT ze strukturami wyznaczonymi eksperymentalnie pod ciśnieniami do 4 GPa, zauważyłem znaczne niedoszacowanie wymodelowanych objętości komórki elementarnej oraz znaczne skrócenie wiązań C–N wyznaczonych eksperymentalnie w porównaniu z długościami obliczonymi. Zinterpretowałem te obserwacje następująco: cząsteczki $C_6H_{12}N_4$ ulegają silnej libracji pod niskimi ciśnieniami, która powoduje z jednej strony złudzenie skrócenia wiązań C–N, a z drugiej strony sugeruje istotną rozszerzalność termiczną urotropiny. To w połączeniu z faktem, że przeprowadzone obliczenia DFT modelują strukturę w temperaturze zera bezwzględnego, wyjaśnia istotnie większe objętości komórki elementarnej α -urotropiny wyznaczone eksperymentalnie poniżej ciśnienia 4 GPa. Pod wyższymi ciśnieniami libracje ulegają wygaszeniu i oba wspomniane efekty przestają być istotne (patrz Rysunek 6).



Rysunek 6. Równanie stanu α -urotropiny (strona lewa) i zależność długości wiązań C–N od ciśnienia wyznaczonych eksperymentalnie i z obliczeń DFT (model B3LYP-D*). Wyjaśnienie skrótów: Vinet EoS – równanie stanu Vineta trzeciego rzędu dopasowane do punktów eksperymentalnych wyznaczonych w eksperymencie z helum jako medium przenoszącym ciśnienie; B3LYP-D* – funkcjonal korelacyjno wymienny B3LYP wraz z poprawką Grimme’a na dyspersję D2 zoptymalizowaną do obliczeń periodycznych;^{6–8} eksp surowe i skorygowane – długości wiązań C–N wyznaczone eksperymentalnie nieskorygowane i skorygowane o poprawkę na librację. Rysunki przedrukowane z pracy **H6**.

Podczas analizy danych dyfrakcyjnych zauważyłem, że ich kompletność jest na poziomie od 58% do 78%. W tamtym czasie pojawiły się pierwsze doniesienia literaturowe o tym, że dzięki udokładnianiu struktury krystalicznej metodą atomów Hirshfelda (HAR) można określić dokładnie położenie atomów wodoru na podstawie danych rentgenograficznych. Znajomość dokładnych położenia atomów umożliwia wyznaczenie długości wiązań z atomami wodoru z taką samą dokładnością jak na podstawie pomiarów neutronograficznych.⁹ Postanowiłem zweryfikować, jak sprawdzi się metoda HAR w przypadku niekompletnych danych wysokociśnieniowych. Wykorzystałem moduł HART zaimplementowany w pakiecie Olex2.^{10,11} Okazało się, że w większości przypadków udokładnienie metodą HAR zakończyło się sukcesem. Tylko w 2 z 38 zestawów danych udokładnienie się nie zbiegło, w 10 przypadkach czynniki temperaturowe atomów wodoru były niefizyczne, a w pozostałych przypadkach udokładnienie zakończyło się poprawnie i pozwoliło na otrzymanie dokładnych długości wiązań C–H występujących w urotropinie. Porównałem je z długościami obliczonymi metodą DFT i z dostępnymi eksperymentalnymi danymi neutronograficznymi (patrz Rysunek 7).¹² Według mojej najlepszej wiedzy, konsultowanej z innymi specjalistami w dziedzinie rentgenografii wysokociśnieniowej, jest to pierwsze doniesienie literaturowe na świecie opisujące zastosowanie metody HAR

do danych dyfrakcyjnych zebranych pod zwiększonym ciśnieniem. Szczegóły dotyczące badań urotropiny, uzupełnione o wyniki pomiarów spektroskopowych, które nie były moją domeną w tym projekcie, przedstawione są w pracy **H6**.

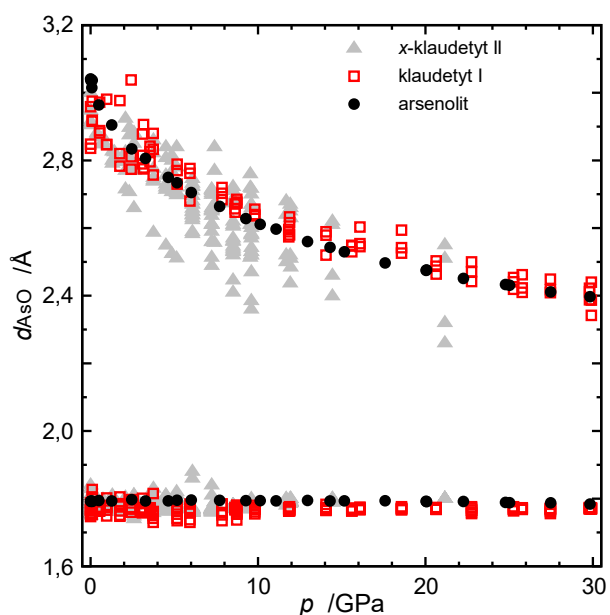


Rysunek 7. Zależność długości wiązań C–H wyznaczonych eksperymentalnie i z obliczeń DFT (model B3LYP-D*) od ciśnienia. Wyjaśnienie skrótów: HAR – metoda udokładniania atomów Hirshfelda; nie-fizyczne cz. temp. – niefizyczne czynniki temperaturowe atomów wodoru; neutron – długość wiązania wyznaczona neutronograficznie;¹² B3LYP-D* – funkcjonal korelacyjno-wymienny B3LYP wraz z poprawką Grimme’a D2 zoptymalizowaną do obliczeń periodycznych^{6–8}. Rysunek przedrukowany z pracy **H6**.

4.3.2.3. *Badania strukturalne kładetytu I pod zwiększonym ciśnieniem i podsumowanie badań ciśnieniowych arsenu(III)*

Ostatnią pracą w przedstawianym przeze mnie cyklu prac, w której opisane są eksperymentalne wyniki badań rentgenograficznych pod zwiększonym ciśnieniem jest artykuł **H5**, w którym opisałem badania strukturalne kładetytu I, jednoskośnej warstwowej odmiany tlenku arsenu(III), pod ciśnieniami do 30 GPa. Praca ta jest o tyle ważna, że stanowi domknięcie cyklu moich artykułów na temat polimorfizmu tlenku arsenu(III) pod ciśnieniem. Warto w tym miejscu nadmienić, że w ramach tych prac, które przedstawiłem w swojej rozprawie doktorskiej, odkryłem trzy nowe, warstwowe, wysokociśnieniowe odmiany tlenku arsenu(III) powstające z kładetytu II pod ciśnieniami odpowiednio 2, 6 i 11 GPa (praca **D3**).¹³ Przebadanie struktury kładetytu I zajęło mi więcej czasu, ponieważ w czasie pomiarowym na synchrotronie ESRF miałem do dyspozycji jedynie próbkę sproszkowanego kładetytu I i w celu analizy zebranych wtedy danych dyfrakcyjnych musiałem opanować sztukę pracy z dyfraktogramami proszkowymi, w szczególności dopasowywanie profili zwane najczęściej dopasowaniem Rietvelda.¹⁴ Dodatkowo badania te uzupełniłem o studium temperaturowe struktury kład-

detytu I w temperaturach od pokojowej do 10 K pod ciśnieniem atmosferycznym. Dane dyfrakcyjne zebrałem podczas czasu pomiarowego na synchrotronie APS z wykorzystaniem monokryształu. Stwierdziłem, że kładetyt I nie ulega przemianom polimorficznym w temperaturze pokojowej do co najmniej 30 GPa, a pod ciśnieniem atmosferycznym pozostaje w takiej samej strukturze do temperatury 10 K. Kładetyt I jest odmianą polimorficzną As_2O_3 o największej gęstości spośród wszystkich odmian trwałych pod ciśnieniem atmosferycznym i jedynie β -kładetyt II trwały powyżej 9 GPa charakteryzuje się wyższą gęstością. Kolejną istotną obserwacją jest to, że przebieg zmian długości pierwszorzędowych wiązań As–O i słabych oddziaływań As \cdots O (wiązania drugorzędowe) w funkcji ciśnienia jest identyczny w przypadku wszystkich odmian As_2O_3 . Świadczy to o takim samym charakterze tych oddziaływań we wszystkich formach tlenku arsenu(III) (patrz Rysunek 8).



Rysunek 8. Przebieg zmienności długości pierwszorzędowych wiązań As–O i drugorzędowych wiązań As \cdots O wyznaczonych rentgenograficznie w funkcji ciśnienia. Rysunek przedrukowany z pracy **H5**.

Do podsumowania i całościowego spojrzenia na wyznaczone przeze mnie struktury krystaliczne odmian tlenku arsenu(III) pod zwiększonym ciśnieniem zastosowałem nowe definicje liczby koordynacyjnej, które zostały zaproponowane przez prof. Janusza Zacharę i które wspólnie opublikowaliśmy w pracy **H3**. Liczba koordynacyjna jest jednym z wielu podstawowych pojęć w chemii, które są bardzo intuicyjne i szeroko stosowane, ale które są trudne do precyzyjnego zdefiniowania. Na przykład, w związkach tlenowych arsenu na +3 stopniu utlenienia rdzenie atomowe arsenu tworzą trzy mocne, tzw. pierwszorzędowe wiązania z rdzeniami tlenu i dodatkowo do trzech słabszych, tzw. drugorzędowych wiązań zlokalizowanych w położeniach *trans* do wiązań pierwszorzędowych. W takich sytuacjach liczba koordynacyjna arsenu

opisywana jest jako $3 + n$, gdzie $n = 1, 2$ lub 3 . Taki opis nie jest jednak wystarczająco precyzyjny do porównania subtelnych różnic w otoczeniu arsenu spowodowanych zwiększaniem ciśnienia. Między innymi do takich zastosowań doskonale nadają się definicje liczb koordynacyjnych oparte o walencyjność wiązań opublikowane w pracy **H3**. W swoim autoreferacie ograniczę się do przedstawienia definicji walencyjnej entropowej liczby koordynacyjnej rzędu n (${}^n\text{VECN}$ – *valence entropy coordination number*) i odsyłam zainteresowanego czytelnika do artykułu w celu zapoznania się z definicją walencyjnej różnorodnościowej liczby koordynacyjnej (VDCN – *valence diversity coordination number*). ${}^n\text{VECN}$ zdefiniowana jest za pomocą następującego równania:

$$\left(\frac{\sum_{i=1}^N s_i^n}{k_{\text{VECN},n}}\right)^{\frac{1}{n}} = \lim_{\delta \rightarrow 0} \left(\frac{\sum_{i=1}^N s_i^{n+\delta}}{k_{\text{VECN},n}}\right)^{\frac{1}{n+\delta}} \quad (2)$$

gdzie s_i oznacza walencyjność i -tego wiązania, $k_{\text{VECN},n}$ walencyjną entropową liczbę koordynacyjną rzędu n a N oznacza liczbę wiązań centrum koordynacji z ligandami, które bierzemy pod uwagę w obliczeniach. Stosunkowo proste, acz żmudne przekształcenia algebraiczne pozwalają na wyprowadzenie następnego wzoru na logarytm naturalny ${}^n\text{VECN}$:

$$\ln k_{\text{VECN},n} = -\sum_{i=1}^N \left(\frac{s_i^n}{S_n}\right) \ln \left(\frac{s_i^n}{S_n}\right) \quad (3)$$

gdzie $S_n = \sum_{i=1}^N s_i^n$.

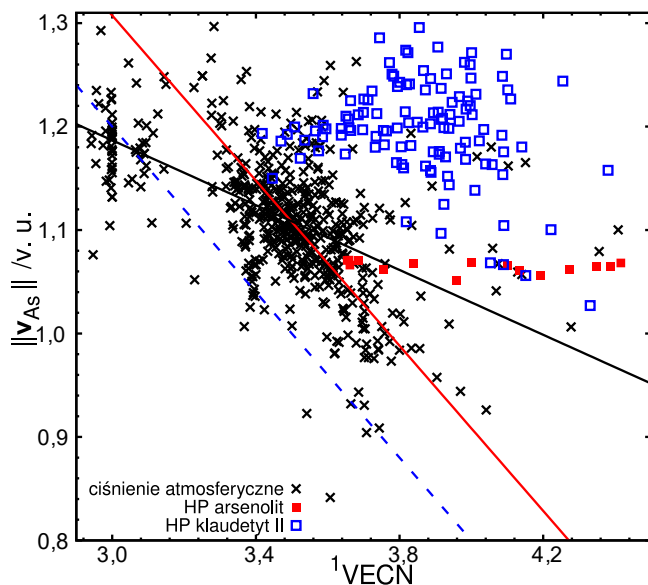
Warto tutaj podkreślić, że przytoczona definicja ${}^n\text{VECN}$ jak i definicja ${}^n\text{VDCN}$ spełniają warunki zaproponowane przez Cartera, które powinny być spełnione przez każdą definicję liczby koordynacyjnej.¹⁵ W pracy **H3** wykazaliśmy z prof. Zacharą, że obie definicje liczby koordynacyjnej są poprawne i zademonstrowaliśmy ich zastosowanie do układów nieorganicznych i organicznych. Druga część artykułu **H3** dotycząca zastosowania ${}^1\text{VECN}$ do badania sfery koordynacyjnej arsenu(III) w jego nieorganicznych związkach tlenowych i powiązania liczby koordynacyjnej arsenu(III) z aktywnością strukturalną wolnej pary elektronowej jest moim autorskim pomysłem. Do opisu aktywności strukturalnej wolnej pary elektronowej zastosowałem model wektorowej walencyjności wiązań zaproponowany przez prof. Zacharę.¹⁶ W modelu tym do każdego wiązania tworzono przez centrum koordynacji przypisywany jest wektor walencyjności wiązania, który jest równoległy do wiązania i skierowany od centrum koordynacji do liganda, a jego długość dana jest równaniem:

$$|\mathbf{v}_i| = s_i \left(1 - \frac{s_i}{Q}\right) \quad (4)$$

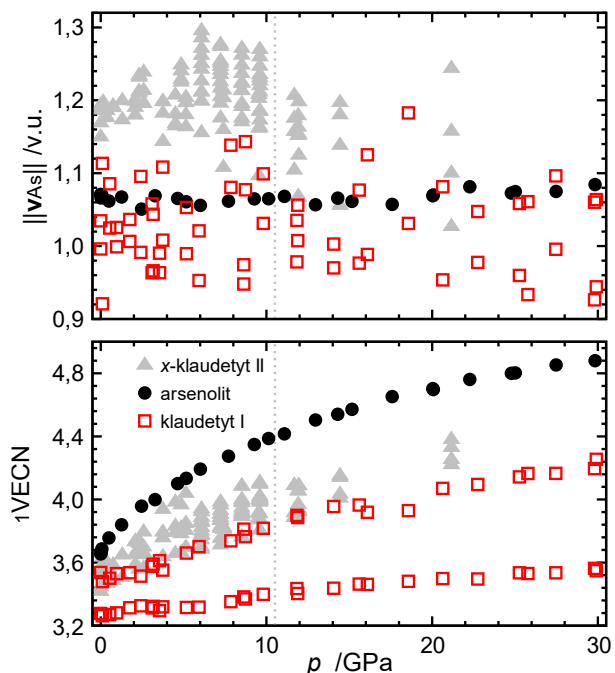
gdzie \mathbf{v}_i i s_i oznaczają odpowiednio wektor walencyjności i walencyjność i -tego wiązania, a Q oznacza ładunek rdzenia atomowego centrum koordynacji. W przypadku sfery koordynacyjnej,

w której nie występują naprężenia, wypadkowy wektor walencyjności wynikający ze zsumowania wszystkich wektorów walencyjności wiązań powinien być wektorem zerowym. Jeśli w sferze koordynacyjnej występują naprężenia, wartość wektora wypadkowego jest miarą wielkości tych naprężeń. Przykładowo, gdy wokół centrum koordynacji występuje aktywna strukturalnie wolna para elektronowa, czyli występują naprężenia elektronowe, wypadkowy wektor walencyjności wiązań jest duży i jego długość jest miarą aktywności strukturalnej pary elektronowej.

Analiza danych strukturalnych pobranych z bazy struktur krystalicznych związków nieorganicznych ICSD pozwoliła mi stwierdzić, że zgodnie z oczekiwaniami w przypadku struktur wyznaczonych pod ciśnieniem atmosferycznym wzrost liczby koordynacyjnej powoduje obniżenie aktywności strukturalnej wolnej pary elektronowej (patrz Rysunek 9). Zależność tę można w dużym przybliżeniu opisać za pomocą bardzo prostego modelu, który zaproponowałem. Wyobraźmy sobie dwa skrajne przypadki: w pierwszym rdzeń atomowy arsenu tworzy tylko trzy pierwszorzędowe wiązania z ligandami tlenkowymi, a w drugim tworzy sześć identycznych wiązań, czyli różnica między wiązaniami pierwszorzędowymi i drugorzędowymi zanika. W pierwszym przypadku aktywność strukturalna wolnej pary elektronowej będzie maksymalna i wektor walencyjności przypisany tej parze elektronowej będzie miał długość $|\mathbf{v}_{As}| = 2\left(1 - \frac{2}{5}\right) = 1.2$ v. u., zaś ${}^1\text{VECN}$ wyniesie 3. Traktujemy tu wolną parę elektronową jako pseudoligand tworzący wiązanie o walencyjności 2. Dlatego też ładunek rdzenia arsenu wzięty do obliczeń wynosi +5 mimo, że jego stopień utlenienia wynosi +3. W przypadku drugim liczba koordynacyjna wynosi 6, a aktywność strukturalna wolnej pary elektronowej równa jest 0, ponieważ w przypadku równocenności wiązań pierwszo- i drugorzędowych, które znajdują się położeniu *trans* względem siebie, wektory walencyjności wiązań się znoszą. Zakładając liniową zależność między $|\mathbf{v}_{As}|$ i ${}^1\text{VECN}$ otrzymamy następujące równanie: $|\mathbf{v}_{As}| = -0.40 {}^1\text{VECN} + 2.40$, które zostało zaznaczone na poniższym wykresie (Rysunek 9) przerywaną niebieską linią. Jest ona nieco przesunięta względem głównego klastra punktów i następujące równanie, ze zmodyfikowanym wyrazem wolnym, zdecydowanie lepiej opisuje korelację między liczbą koordynacyjną a aktywnością strukturalną wolnych par elektronowych: $|\mathbf{v}_{As}| = -0.40 {}^1\text{VECN} + 2.50$ (czerwona linia na wykresie).



Rysunek 9. Wykres korelacji $\|v_{As}\|$ z 1^{1VECN} arsenu. Niebieska przerywana linia i czerwona ciągła linia odpowiadają modelom opisanym w tekście. Czarna linia odpowiada linii dopasowanej do czarnych punktów (x) metodą najmniejszych kwadratów – tylko dane strukturalne odpowiadające ciśnieniu atmosferycznemu zostały wzięte pod uwagę. Rysunek przedrukowany z pracy **H3**.



Rysunek 10. Wykres zależności $\|v_{As}\|$ (górną) i 1^{1VECN} arsenu (dół) od ciśnienia dla różnych odmian polimorficznych tlenku arsenu(III). Szara przerywana linia oznacza ciśnienie przemiany polimorficznej pierwszego rodzaju z α'' - do β -kladetytu II. Rysunek przedrukowany z pracy **H5**.

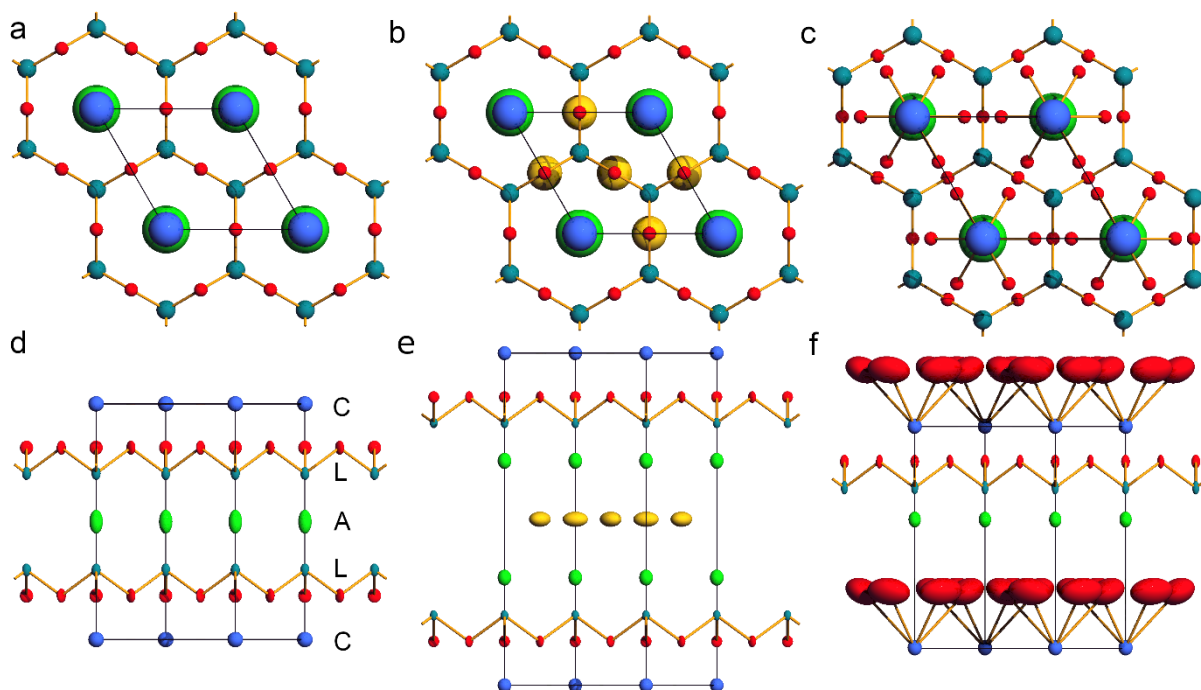
Włączenie do analizy danych zebranych pod wysokimi ciśnieniami pozwala stwierdzić, że w tym przypadku zwiększanie liczby koordynacyjnej wymuszone wysokim ciśnieniem nie przekłada się na istotny spadek aktywności strukturalnej wolnej pary elektronowej (patrz Rysunek 9). Porównanie zależności aktywności strukturalnej wolnej pary elektronowej oraz

$^1\text{VECN}$ arsenu od ciśnienia dla wszystkich odmian polimorficznych As_2O_3 pozwala stwierdzić, że we wszystkich przypadkach występują analogiczne trendy. Aktywność strukturalna pozostaje praktycznie niezmienna pomimo wzrostu liczby koordynacyjnej wraz z podnoszeniem ciśnienia (patrz Rysunek 10). Na tej podstawie stwierdziłem, że ciśnienie oraz aktywna strukturalnie para elektronowa są niezależnymi czynnikami powodującymi naprężenia w sferze koordynacyjnej arsenu.

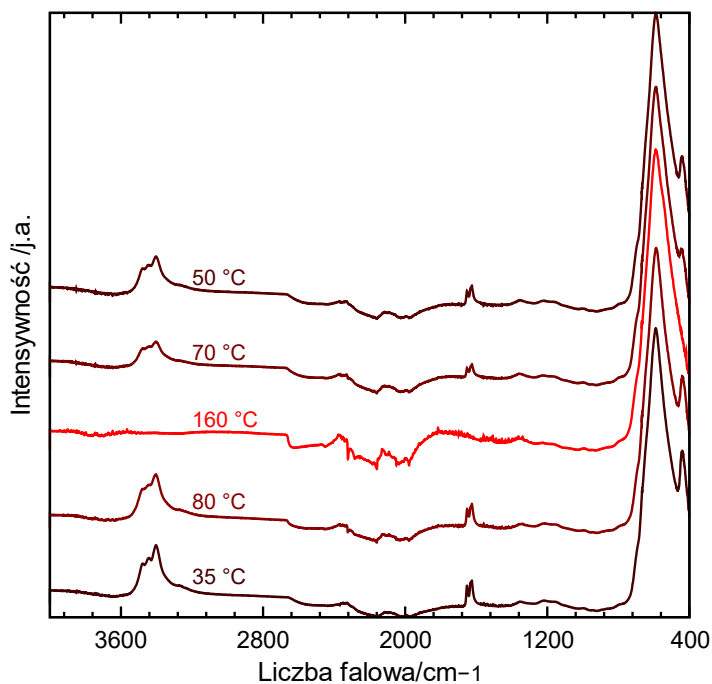
4.3.2.4. *Badania związków interkalowanych tlenku arsenu(III)*

Ostatnie dwie prace stanowią trzon kolejnego nurtu badawczego w mojej pracy naukowej obejmującego badania podstawowe oddziaływań międzycząsteczkowych w materiałach interkalacyjnych. Związki interkalacyjne zgodnie z definicją Międzynarodowej Unii Chemii Czystej i Stosowanej (IUPAC) są to substancje powstające w wyniku odwracalnej inkluzji, bez powstawania wiązań kowalencyjnych, jednego rodzaju drobin w stałą matrycę innego związku o strukturze warstwowej.¹⁷ Jeszcze przed uzyskaniem stopnia doktora rozpocząłem prace nad związkami interkalacyjnymi tlenku arsenu(III) z chlorkiem potasu. W ramach kierowanego przeze mnie wówczas grantu PRELUDIUM pod moim nadzorem badania te wykonywał Karol Kraszewski, obecnie uczestnik studiów doktoranckich na Uniwersytecie Warszawskim. Później po uzyskaniu przeze mnie stopnia doktora prace te kontynuował pod moją opieką Mateusz Domański w ramach swojej pracy inżynierskiej. Oprócz znanego w literaturze interkalatu $\text{KCl}\cdot 2\text{As}_2\text{O}_3$ (\mathbf{P}_{KCl}) otrzymaliśmy jeszcze dwa uwodnione interkalaty o innej stechiometrii: $\text{KCl}\cdot \text{As}_2\text{O}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (\mathbf{X}_{KCl}) i $\text{KCl}\cdot \text{As}_2\text{O}_3\cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (\mathbf{Y}_{KCl}). Interkalat \mathbf{X}_{KCl} ulega w temperaturze pokojowej powolnemu rozkładowi do związku \mathbf{Y}_{KCl} . W temperaturze 120°C rozkład ten zachodzi całkowicie. Ogrzewanie interkalatu \mathbf{Y}_{KCl} do temperatury ok. 250°C powoduje jego przekształcenie w interkalat \mathbf{P}_{KCl} oraz wolny KCl. Wyzaczyłem struktury krystaliczne obu uwodnionych związków, które krystalizują w układzie heksagonalnym i zawierają nieuporządkowane warstwy zawierające cząsteczki wody (patrz Rysunek 11). Szczegółowo struktury obu związków opisałem w pracy **H7**, natomiast w tym miejscu pochyliłem się nad najciekawszą strukturą związku \mathbf{Y}_{KCl} . Początkowo przeoczyłem obecność wody w sieci krystalicznej i dopiero badania prowadzone przez Mateusza Domańskiego wykazały jej obecność w tej substancji. Analiza termogravimetryczna sprzężona z analizą spektrometrii mas gazów odlotowych (TG-MS) oraz badania różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) pozwoliły stwierdzić, że w zakresie temperatury $150\text{-}180^\circ\text{C}$ następuje ubytek masy $3,19(5)\%$ związany z efektem endotermicznym 174 J/g i z obecnością pary wodnej w gazach odlotowych. Obecność wody została także potwierdzona spektroskopowo poprzez zarejestrowanie widm ATR-FTIR (ang. *attenuated total reflection Fourier transform infrared*) oraz ^1H NMR w ciele stałym. Te ostatnie badania możliwe

były dzięki nawiązaniu przeze mnie współpracy z dr. Piotrem Paluchem z Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych PAN, który jest specjalistą w obszarze spektroskopii NMR w ciele stałym. Co ciekawe w trakcie chłodzenia interkalat pochłania wodę z powietrza, na skutek czego dyfraktogramy proszkowe oraz widma ATR-FTIR przed i po ogrzewaniu wyglądają identycznie (patrz Rysunek 12). Analiza parametrów komórki elementarnej związku \mathbf{Y}_{KCl} oraz związku $\text{NH}_4\text{Cl}\cdot\text{As}_2\text{O}_3\cdot\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, którego struktura została wyznaczona w latach 50. XX wieku, a także fakt, że pozostałe interkalaty halogenków potasu i amonu są parami izostrukturnalne pozwoliły mi stwierdzić, że te dwa związki również są izostrukturnalne. W konsekwencji zaproponowałem korektę modelu struktury krystalicznej związku $\text{NH}_4\text{Cl}\cdot\text{As}_2\text{O}_3\cdot\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Szczegóły tych badań oraz dociekań strukturalnych dotyczących interkalatów As_2O_3 z KCl opisane są w pracy **H7**.



Rysunek 11. Struktura krystaliczna związków \mathbf{P}_{KCl} (a, d), \mathbf{Y}_{KCl} (b, e) i \mathbf{X}_{KCl} (c, f). Struktury są zaprezentowane w modelu prętowo-kulowym wzdłuż kierunku krystalograficznego [001] (a-c) oraz z zaznaczeniem elipsoid termicznych na poziomie prawdopodobieństwa 50% wzdłuż kierunku [120] (d-f). Atomy As, O, K i Cl są zaznaczone kolorem odpowiednio ciemnozielonym, czerwonym, niebieskim i jasnozielonym. Kolor żółty oznacza pozycję nieuporządkowanych kationów potasu i cząsteczek wody. Atomy wodoru nie zostały uwzględnione w udokładnianych modelach. Rysunek przedrukowany z pracy **H7**.

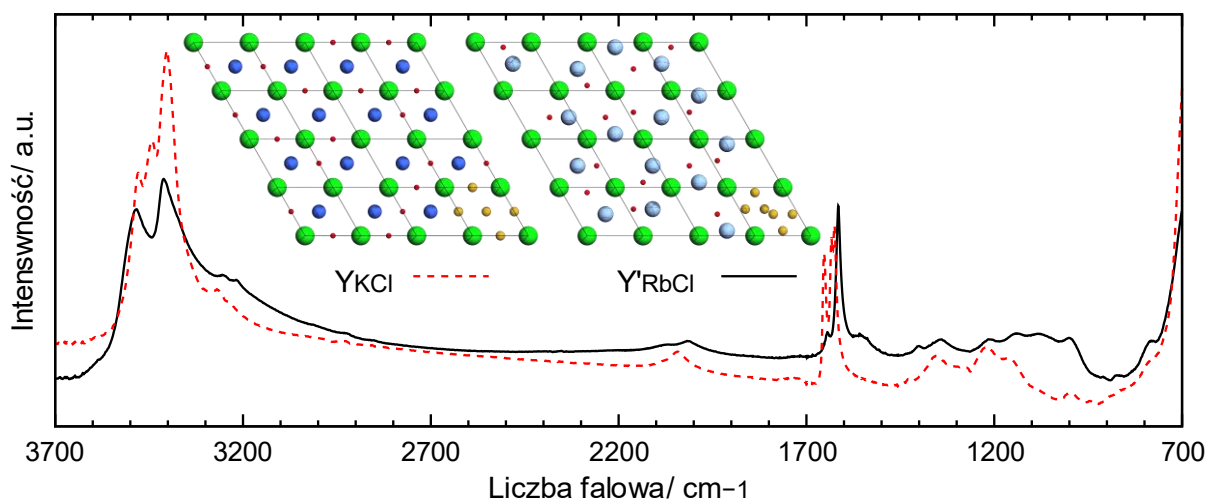


Rysunek 12. Widma ATR-FTIR interkalatu Y_{KCl} zarejestrowane w różnych temperaturach zaznaczonych na etykietach obok widm. Rysunek przedrukowany z materiałów uzupełniających do pracy **H7**.

W następnej kolejności postanowiłem sprawdzić, jak zmiana kationów potasu na kationy rubidu wpływa na strukturę interkalatów chlorków tych metali z tlenkiem arsenu(III). Badania te wykonał pod moją opieką Piotr Michalak w ramach swojej pracy dyplomowej na stopień inżyniera. Przeprowadziliśmy szereg krystalizacji kwazihydrotermalnych As_2O_3 zmieszanego z $RbCl$ w stosunkach molowych 2:1, 1:1 i 1:2 w roztworach o odczynie kwasowym, obojętnym i zasadowym. Z roztworów o odczynie kwasowym wypadał interkalat $RbCl \cdot 2As_2O_3$ (P_{RbCl}) izostrukuralny ze związkiem $KCl \cdot 2As_2O_3$ (P_{KCl}), a z roztworów zasadowych krystalizował związek $RbCl \cdot As_2O_3 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ (Y'_{RbCl}) o strukturze bardzo zbliżonej do $KCl \cdot As_2O_3 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ (Y_{KCl}). Jedyna różnica w strukturach tych związków występuje w obszarze nieuporządkowanych warstw i jest najprawdopodobniej związana z różnicami w długości promieni jonowych i, być może, kwasowości kationów K^+ i Rb^+ (patrz Rysunek 13). Co istotne, ta różnica powoduje występowanie nadstruktury w związku Y'_{RbCl} opisaną przeze mnie za pomocą komórki elementarnej o objętości trzy razy większej niż objętość podstawowej komórki elementarnej. Refleksy pozwalające zauważyć obecność nadstruktury zostały zaobserwowane tylko w obrazie dyfrakcyjnym pochodzącym od dużego monokryształu związku Y'_{RbCl} . Intercalaty P_{RbCl} i Y'_{RbCl} scharakteryzowane zostały również za pomocą spektroskopii 1H i ^{87}Rb NMR w ciele

stałym. Dzięki porównaniu widm obu interkalatów możliwe było przypisanie sygnałów na widmie ^{87}Rb NMR związku $\text{Y}'\text{RbCl}$ do kationów rubidu zajmujących w strukturze krystalicznej związku odpowiednie pozycje szczególne.

W ramach pracy **H8** przeprowadziliśmy z moim dyplomantem analizę energii oddziaływań międzywarstwowych w interkalacie P_{RbCl} i izostrukuralnych interkalatach z halogenkami potasu P_{KX} oraz obliczyliśmy energie powstawania tych interkalatów z odpowiednich halogenków litowców oraz arsenolitu. Wyniki obliczeń pozwoliły stwierdzić, że trwałość interkalatów potasowych wzrasta wraz ze wzrostem promienia jonowego anionu halogenkowego. Podobnie interkalat P_{RbCl} jest bardziej trwały niż interkalat P_{KCl} .



Rysunek 13. Widma ATR-FTIR interkalatów $\text{Y}'\text{RbCl}$ (czarna ciągła linia) i Y_{KCl} (czerwona przerywana linia) wraz z rysunkami struktury nieuporządkowanych warstw zlokalizowanych przy $z = 1/2$ nad legendą. W komórkach elementarnych w dolnym prawym rogu pokazane są za pomocą żółtych kul współrzędne pozycji Wyckoffa $3g$ i $6m$ odpowiednio w interkalacie Y_{KCl} i $\text{Y}'\text{RbCl}$. W pozostałych komórkach elementarnych przedstawione jest przykładowe losowe ułożenie kationów i cząsteczek wody. Atomy As, O, K, Rb i Cl przedstawione są za pomocą odpowiednio ciemnozielonego, czerwonego, ciemnoniebieskiego, jasnoniebieskiego i jasnozielonego koloru. Rysunek przedrukowany z pracy **H8**.

4.3.3. Podsumowanie i dalsze kierunki badań

Przedstawiłem powyżej swoje najważniejsze osiągnięcia naukowe udokumentowane cyklem publikacji jednotematycznych. Za najistotniejsze osiągnięcie uważam odkrycie i charakteryzację związków inkluzyjnych arsenolitu w wodorem i helum, $\text{As}_4\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2$ i $\text{As}_4\text{O}_6 \cdot 2\text{He}$. Osiągnięcie to obejmuje otrzymanie tych substancji w formie czystej, opisanie mechanizmu i siły napędowej ich powstawania, częściowe wyjaśnienie przyczyny rozszczepiania wibronu wodoru na widmach ramanowskich związku $\text{As}_4\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2$ oraz opis zmian konformacyjnych cząsteczek As_4O_6 w inkluzacie helowym za pomocą współrzędnych symetrii.

Moimi pozostałymi istotnymi osiągnięciami są:

- kompleksowa analiza zależności pomiędzy otoczeniem koordynacyjnym arsenu(III) w jego związkach tlenowych, a aktywnością strukturalną jego wolnej pary elektronowej z uwzględnieniem wpływu ciśnienia;
- odkrycie wysokociśnieniowej tetragonalnej odmiany polimorficznej urotropiny;
- pionierskie zastosowanie metody udokładniania atomów Hirshfelda (HAR) do wysokociśnieniowych danych rentgenograficznych;
- otrzymanie i charakteryzacja strukturalna nowych związków interkalacyjnych tlenku arsenu(III) z chlorkami potasu i rubidu.

W swojej dalszej pracy naukowej planuję kontynuację badań nad związkami inkluzyjnymi arsenolitu. W szczególności w najbliższej przyszłości planuję określić dokładnie stechiometrię związku inkluzyjnego z wodorem, ponieważ są pewne wątpliwości do wzoru $\text{As}_4\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2$. Planuję wykonać te badania we współpracy z prof. Andrzejem Katrusiakiem z wykorzystaniem aparatu Sieverta w sposób analogiczny do przeprowadzonych w jego zespole badań sorpcji wodoru w kryształach mocznika.¹⁸ Poza tym planuję przeprowadzić razem z dr. Dziubkiem badania kinetyczne powstawania związków inkluzyjnych arsenolitu z wodorem i helem. Otrzymaliśmy już czas pomiarowy na te badania na synchrotronie Soleil we Francji. Zamierzam również kontynuować współpracę z dr. Strobelem i w najbliższym czasie chcemy wykonać pomiary ramanowskie związku inkluzyjnego z wodorem w jeszcze niższych temperaturach do 10 K. Zamierzamy przyjrzeć się dokładnie wibromom wodoru i być może uda się dzięki temu rozwiązać zagadkę pochodzenia trzeciego wibronu oraz mamy nadzieję, że rotony wodoru zarejestrowane w tak niskich temperaturach pozwolą wyciągnąć więcej wniosków na temat dynamiki cząsteczek H_2 w sieci krystalicznej.

W dalszej kolejności planuję razem z dr. Kamilem Dziubkiem przestudiować efekt izotopowy na librację cząsteczek urotropiny pod zwiększonym ciśnieniem. Zamierzam również podjąć badania strukturalne senarmontytu i walentynitu, odmian polimorficznych tlenku antymonu(III) pod zwiększonym ciśnieniem metodą dyfrakcji rentgenowskiej na monokryształach. Planuję kontynuację badań interkalatów As_2O_3 z halogenkami litowców. Na chwilę obecną mam zapewnione finansowanie tych badań z grantu Narodowego Centrum Nauki SONATA 16 nr 2020/39/D/ST4/00128 pt. „SterActLEP – badania strukturalne związków arsenu i antymonu zawierających aktywne strukturalnie wolne pary elektronowe” przyznanego mi na lata 2021-2024.

4.4. Inne osiągnięcia naukowe, o których mowa w art. 219 ust. 1 pkt. 2 ustawy

4.4.1. *Badania strukturalne kompleksów niklu z ligandami cyklopentadienyłowymi i karbenami N-heterocyklicznymi*

W 2013 roku dzięki prof. Januszowi Zacharze, mojemu mentorowi, nawiązałem współpracę naukową z dr. hab. inż. Włodzimierzem Buchowiczem w zakresie charakteryzacji strukturalnej związków kompleksowych niklu i żelaza otrzymanych w jego zespole. Współpraca ta w zakresie związków niklu zaowocowała czterema publikacjami:

[PD1] Banach, Ł.; **Guńka, P. A.**; Buchowicz, W. Half-Sandwich Nickel Complexes with Ring-Expanded NHC Ligands – Synthesis, Structure and Catalytic Activity in Kumada–Tamao–Corriu Coupling. *Dalton Trans.* **2016**, 45 (21), 8688–8692.

<https://doi.org/10.1039/C5DT04663G>

IF – 4,177; MEiN – 140; C – 20 (19).

[PD3] Banach, Ł.; **Guńka, P. A.**; Górska, D.; Podlewska, M.; Zachara, J.; Buchowicz, W. Synthesis, Structures and Properties of Half-Sandwich Nickel(II) Complexes with Backbone-Modified NHC Ligands. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, 2015 (34), 5677–5686.

<https://doi.org/10.1002/ejic.201500993>

IF – 2,686; MEiN – 70; C – 19 (17).

[PD5] Buchowicz, W.; Banach, Ł.; Conder, J.; **Guńka, P. A.**; Kubicki, D.; Buchalski, P. Anion Exchange in $[\text{Ni}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R})(\text{Cl})(\text{NHC})]$. Counterion Effect on the Structure and Catalytic Activity. *Dalton T.* **2014**, 43 (15), 5847–5857.

<https://doi.org/10.1039/C3DT53352B>

IF – 4,097; MEiN – 140; C – 22 (19).

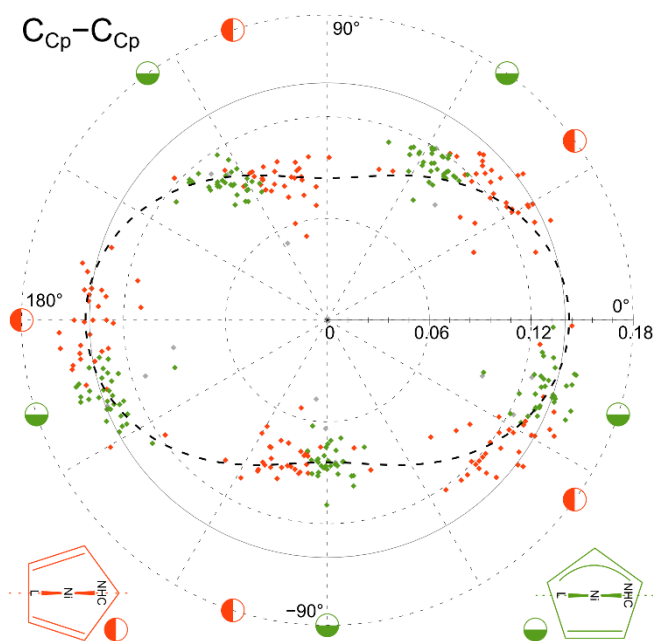
[PH9] Banach, Ł.; **Guńka, P. A.**; Zachara, J.; Buchowicz, W. Half-Sandwich Ni(II) Complexes $[\text{Ni}(\text{Cp})(\text{X})(\text{NHC})]$: From an Underestimated Discovery to a New Chapter in Organonickel Chemistry. *Coord. Chem. Rev.* **2019**, 389, 19–58.

<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2019.03.006>

IF – 13,476; MEiN – 200; C – 9 (9).

Przedmiotem badań w tych artykułach są kompleksy, w których centrum koordynacji w postaci kationów Ni^{2+} związane jest z trzema ligandami: anionem cyklopentadienyłowym

Cp^- , karbenem N-heterocyklicznym NHC oraz innym ligandem L, najczęściej anionem halogenkowym. W pracy oznaczonej **PD5** rozwiązałem i udokładniłem struktury czterech kompleksów. W dwóch z nich ligandami L były aniony azotanowe(V) i aniony trifluorooctanowe, a w dwóch pozostałych cząsteczka acetonitrylu. Ostatnie dwa kompleksy były naładowane dodatnio i przeciwjonami w jednym przypadku były aniony azotanowe(V) a w drugim aniony heksafluorofosforanowe(V). W związkach tych zaobserwowaliśmy strukturalny efekt *trans* ligandów NHC przejawiający się wydłużeniem wiązań Ni- C_{Cp} położonych *trans* względem NHC i skróceniem wiązań Ni- C_{Cp} położonych *trans* względem ligandów L. W pracy oznaczonej **PD3** określiłem rentgenograficznie strukturę krystaliczną trzech kompleksów, w których ligandem L były aniony chlorkowe, zaś różnice występowały w budowie ligandów NHC. Także w przypadku tych związków zaobserwowałem strukturalny efekt *trans* ligandów NHC. W artykule oznaczonym **PD1** wyznaczyłem strukturę trzech kompleksów, w których ligandem L był anion bromkowy a karbeny NHC różniły się liczbą atomów węgla w pierścieniu centralnym – w pracy opisane są kompleksy z alifatycznymi pierścieniami sześć-, siedmio- i ośmioczłonowym. Dodatkowo wyznaczyłem po raz kolejny znaną już strukturę związku z nasyconym pierścieniem pięcioczłonowym i zdeponowałem ją Bazy Strukturalnej Cambridge (CSD, ang. *Cambridge Structural Database*) pod numerem 1897790 (kod referencyjny HIYXUL). Współpraca z dr. Włodzimierzem Buchowiczem i dr. Łukaszem Banachem, który był wówczas jego doktorantem, ukoronowana została pracą przeglądową oznaczoną **PH9**. W pracy tej przeprowadziłem ilościową analizę długości wiązań C–C w anionie Cp^- skorelowaną z orientacją tych wiązań względem płaszczyzny utworzonej przez rdzenie atomowe Ni, atomu X_L liganda L połączonego bezpośrednio z atomem Ni oraz atomem węgla $\text{C}_{(\text{NHC})}$ połączonego z atomem Ni. Badania te obejmowały elektrycznie obojętne kompleksach niklu będących przedmiotem naszych wspólnych badań oraz analogicznych związków zdeponowanych z bazy CSD. Analiza ta została zaproponowana przez prof. Zacharę na podstawie podobnej, aczkolwiek jedynie jakościowej, analizy opisanej w pracy Hollanda i wsp.¹⁹ Wyniki analizy zostały przedstawione na poniższym rysunku (Rysunek 14) i w artykule, gdzie przedstawiłem również uzasadnienie różnicowania długości wiązań C–C w anionach Cp^- w oparciu o teorię orbitali molekularnych. Najistotniejszym wnioskiem płynącym z tych badań jest fakt, że kompleksy niklu z ligandami Cp^- , NHC i L powinny być traktowane jako czterokoordynacyjne kompleksy płaskie kwadratowe, w których anion Cp^- zajmuje dwa miejsca w sferze koordynacyjnej kationu Ni^{2+} .



Rysunek 14. Rozkład długości wiązań C–C w pierścieniach Cp w funkcji kąta torsyjnego θ C_{NHC} -Ni- $C_{p\text{centroid}}-C_{\text{mid}}$ narysowany we współrzędnych biegunowych. C_{mid} oznacza środek wiązania C–C. Odległość punktu od środka wykresu równa jest długości wiązania pomniejszonej o 1,3 Å. Pomarańczowe, zielone i szare punkty oznaczają zniekształcenie pierścienia Cp: odpowiednio „dienowe”, „en-allilowe” i inne. Większe znaczniki umiejscowione na okręgu o promieniu 0,18 Å oznaczają pozycje katowe środków wiązań dla idealnych orientacji pierścieni Cp względem płaszczyzny Ni, C_{NHC} i X_L przy danej deformacji pierścienia naszkicowanej w dolnych rogach wykresu. Gruba czarna przerywana linia odpowiada krzywej dopasowanej metodą najmniejszych kwadratów do zależności długości wiązania C–C od kąta θ : $d_{C-C}/\text{Å} = 1,4131(7) + 0,0293(9) \cdot \cos 2\theta$ ($R^2 = 0,75$). Okrąg o promieniu 0,14 Å został zaznaczony w celu poprawienia czytelności rysunku. Rysunek przedrukowany z pracy **PH9**.

4.4.2. Wyznaczenie struktur krystalicznych klatratów borowo-węglowych

Moim kolejnym istotnym osiągnięciem jest określenie struktur krystalicznych klatratów borowo-węglowych ze strontem i lantanem, SrB_3C_3 i LaB_3C_3 . Istnienie takich związków zostało najpierw przewidziane metodami obliczeniowymi przez dr. Li Zhu w zespole dr. Timothego Strobeli i następnie obie substancje zostały otrzymane. Ich syntezę przeprowadzono w kowadełkowych komorach diamentowych w warunkach podwyższonego ciśnienia rzędu dziesiątek gigapaskali oraz w temperaturach rzędu 2000-3000 K. Niemożliwe było wyciągnięcie otrzymanych kryształów z komory diamentowej i przeprowadzenie pomiaru dyfrakcyjnego na monokryształach związków ze względu na wrażliwość tych substancji na parę wodną i tlen. Dlatego też jedynym sposobem poznania struktury otrzymanych związków było jej wyznaczenie na podstawie dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego na próbce otrzymanej *in situ*

w komorze diamentowej po ogrzewaniu jej zawartości za pomocą lasera promieniowania podczerwonego. Niestety mimo wielokrotnych prób nie zdołaliśmy otrzymać monokryształu odpowiedniego do badań dyfrakcyjnych, a jedynie próbkę złożoną z wielu stosunkowo dużych ziaren dających obraz dyfrakcyjny będący złożeniem obrazów dyfrakcyjnych pochodzących od dziesiątek lub nawet setek monokryształów. Konieczna była analiza takiego obrazu dyfrakcyjnego specjalnymi technikami zaprojektowanymi do tego typu zastosowań (ang. *multigrain crystallography*) i poradzenie sobie z komplikacjami wynikającymi z krystalizacji pod zwiększonym ciśnieniem takimi jak ograniczenie kompletności danych, występowanie refleksów od diamentów, od szafirów służących jako izolacja termiczna diamentów od gorącej próbki oraz od medium przenoszącego ciśnienie.^{20,21} Nauczyłem się obsługiwać odpowiednie oprogramowanie (Fable) i zdołałem rozwiązać oraz udokładnić strukturę obu klatratów. Dzięki temu ostatecznie potwierdziliśmy otrzymanie przewidzianych związków. Chociaż dokładne rozmieszczenie rdzeni atomowych węgla i boru w szkielecie klatratu nie mogło zostać jednoznacznie wyznaczone, model zgodny ze strukturą przewidzianą teoretycznie, z naprzemiennym ułożeniem atomów B i C w strukturze typu sodalitu, charakteryzował się najniższymi wartościami czynników rozbieżności (patrz Rysunek 15). Szczegóły tych badań strukturalnych opisane są w następujących pracach:

[PH1] Strobel, T. A.; Zhu, L.; **Guńka, P. A.**; Borstad, G. M.; Guerette, M. A Lanthanum-Filled Carbon–Boron Clathrate. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60* (6), 2877–2881.

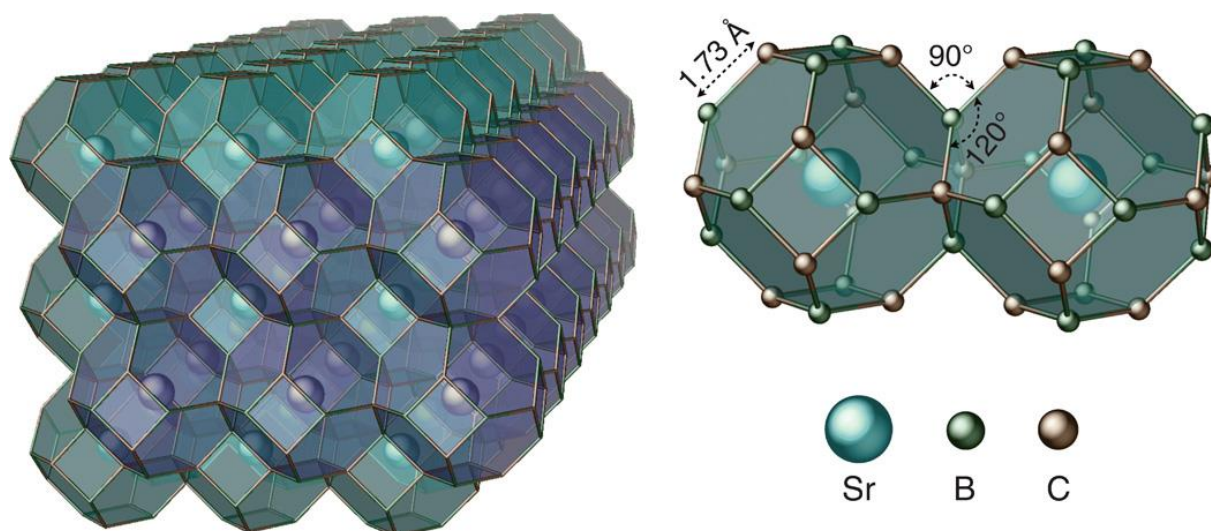
<https://doi.org/10.1002/anie.202012821>

IF – 15,336; MEiN – 200; C – 0 (0).

[PH3] Zhu, L.; Borstad, G. M.; Liu, H.; **Guńka, P. A.**; Guerette, M.; Dolyniuk, J.-A.; Meng, Y.; Greenberg, E.; Prakapenka, V. B.; Chaloux, B. L.; Epshteyn, A.; Cohen, R. E.; Strobel, T. A. Carbon-Boron Clathrates as a New Class of Sp^3 -Bonded Framework Materials. *Sci. Adv.* **2020**, *6* (2), eaay8361.

<https://doi.org/10.1126/sciadv.aay8361>

IF – 13,116; MEiN – 200; C – 11 (10).



Rysunek 15. Struktura krystaliczna klatratu SrB_3C_3 przewidziana teoretycznie i zgodna ze strukturą wyznaczoną eksperymentalnie. Regularna struktura krystaliczna (grupa przestrzenna $Pm\bar{3}n$) składa się z borowo-węglowych klatek uwspólniających swoje ściany i obejmujących w swoim wnętrzu kationy Sr^{2+} . Każda klatka składa się z 24 rdzeni atomowych z sześcioma kwadratowymi ścianami i ośmioma sześciokątnymi ścianami ($4^6 6^8$). Różne kolory klatek zastosowano w celu zwiększenia czytelności szczelnego wypełnienia przestrzeni przez klatki. Rysunek przedrukowany z pracy **PH3**.

4.5. Bibliografia

- (1) Grzechnik, A. Compressibility and Vibrational Modes in Solid As_4O_6 . *J. Solid State Chem.* **1999**, *144* (2), 416–422. <https://doi.org/doi:10.1006/jssc.1999.8189>.
- (2) Soignard, E.; Amin, S. A.; Mei, Q.; Benmore, C. J.; Yarger, J. L. High-Pressure Behavior of As_2O_3 : Amorphous-Amorphous and Crystalline-Amorphous Transitions. *Phys. Rev. B* **2008**, *77* (14), 144113. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.77.144113>.
- (3) Klotz, S.; Chervin, J.-C.; Munsch, P.; Marchand, G. L. Hydrostatic Limits of 11 Pressure Transmitting Media. *J. Phys. D* **2009**, *42* (7), 075413. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/42/7/075413>.
- (4) Sans, J. A.; Manjón, F. J.; Popescu, C.; Cuenca-Gotor, V. P.; Gomis, O.; Muñoz, A.; Rodríguez-Hernández, P.; Contreras-García, J.; Pellicer-Porres, J.; Pereira, A. L. J.; Santamaría-Pérez, D.; Segura, A. Ordered Helium Trapping and Bonding in Compressed Arsenolite: Synthesis of $\text{As}_4\text{O}_6 \cdot 2\text{He}$. *Phys. Rev. B* **2016**, *93* (5), 054102. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.93.054102>.
- (5) Guńka, P. A.; Dziubek, K. F.; Gładysiak, A.; Dranka, M.; Piechota, J.; Hanfland, M.; Katrusiak, A.; Zachara, J. Compressed Arsenolite As_4O_6 and Its Helium Clathrate

- As₄O₆·2He. *Cryst. Growth Des.* **2015**, *15* (8), 3740–3745. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.5b00390>.
- (6) Becke, A. D. Density-functional Thermochemistry. III. The Role of Exact Exchange. *The Journal of Chemical Physics* **1993**, *98* (7), 5648–5652. <https://doi.org/10.1063/1.464913>.
- (7) Grimme, S. Semiempirical GGA-Type Density Functional Constructed with a Long-Range Dispersion Correction. *J. Comput. Chem.* **2006**, *27* (15), 1787–1799. <https://doi.org/10.1002/jcc.20495>.
- (8) Civalleri, B.; Zicovich-Wilson, C. M.; Valenzano, L.; Ugliengo, P. B3LYP Augmented with an Empirical Dispersion Term (B3LYP-D*) as Applied to Molecular Crystals. *Cry-
stEngComm* **2008**, *10* (4), 405–410. <https://doi.org/10.1039/B715018K>.
- (9) Woińska, M.; Grabowsky, S.; Dominiak, P. M.; Woźniak, K.; Jayatilaka, D. Hydrogen Atoms Can Be Located Accurately and Precisely by X-Ray Crystallography. *Sci. Adv.* **2016**, *2* (5), e1600192. <https://doi.org/10.1126/sciadv.1600192>.
- (10) Fugel, M.; Jayatilaka, D.; Hupf, E.; Overgaard, J.; Hathwar, V. R.; Macchi, P.; Turner, M. J.; Howard, J. a. K.; Dolomanov, O. V.; Puschmann, H.; Iversen, B. B.; Bürgi, H.-B.; Grabowsky, S. Probing the Accuracy and Precision of Hirshfeld Atom Refinement with HART Interfaced with Olex2. *IUCrJ* **2018**, *5* (1), 32–44. <https://doi.org/10.1107/S2052252517015548>.
- (11) Dolomanov, O. V.; Bourhis, L. J.; Gildea, R. J.; Howard, J. A. K.; Puschmann, H. OLEX2: A Complete Structure Solution, Refinement and Analysis Program. *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, *42* (2), 339–341. <https://doi.org/10.1107/S0021889808042726>.
- (12) Binns, J.; Kamenev, K. V.; McIntyre, G. J.; Moggach, S. A.; Parsons, S. Use of a Miniature Diamond-Anvil Cell in High-Pressure Single-Crystal Neutron Laue Diffraction. *IUCrJ* **2016**, *3* (3), 168–179. <https://doi.org/10.1107/S2052252516000725>.
- (13) Guńka, P. A.; Dranka, M.; Hanfland, M.; Dziubek, K. F.; Katrusiak, A.; Zachara, J. Cascade of High-Pressure Transitions of Claudetite II and the First Polar Phase of Arsenic(III) Oxide. *Cryst. Growth Des.* **2015**, *15* (8), 3950–3954. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.5b00567>.
- (14) van Laar, B.; Schenk, H. The Development of Powder Profile Refinement at the Reactor Centre Netherlands at Petten. *Acta Crystallogr. Sect. C* **2018**, *74* (2), 88–92. <https://doi.org/10.1107/S2053273317018435>.
- (15) Carter, F. L. Quantifying the Concept of Coordination Number. *Acta Crystallogr. Sect. B* **1978**, *34* (10), 2962–2966. <https://doi.org/10.1107/S0567740878009838>.

- (16) Zachara, J. Novel Approach to the Concept of Bond-Valence Vectors. *Inorg. Chem.* **2007**, *46* (23), 9760–9767. <https://doi.org/10.1021/ic7011809>.
- (17) *IUPAC Compendium of Chemical Terminology: Gold Book*, 3.0.1.; Nič, M., Jiráť, J., Košata, B., Jenkins, A., McNaught, A., Eds.; IUPAC: Research Triangle Park, NC, 2009. <https://doi.org/10.1351/goldbook>.
- (18) Safari, F.; Tkacz, M.; Katrusiak, A. High-Pressure Sorption of Hydrogen in Urea. *J. Phys. Chem. C* **2021**, *125* (14), 7756–7762. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c00138>.
- (19) Holland, P. L.; Smith, M. E.; Andersen, R. A.; Bergman, R. G. X-Ray Crystal Structures of Cp*Ni(PEt₃)X [X = Br, O(*p*-C₆H₄Me), NH(*p*-C₆H₄Me), S(*p*-C₆H₄Me), OCH₃, CH₂C₆H₅, Me, H, PEt₃⁺). Understanding Distortions and *Trans* Influences in Cyclopentadienyl Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119* (52), 12815–12823. <https://doi.org/10.1021/ja971830o>.
- (20) Sørensen, H. O.; Schmidt, S.; Wright, J. P.; Vaughan, G. B. M.; Techert, S.; Garman, E. F.; Oddershede, J.; Davaasambuu, J.; Paithankar, K. S.; Gundlach, C.; Poulsen, H. F. Multigrain Crystallography. *Z. Kristallogr.* **2011**, *227* (1), 63–78. <https://doi.org/10.1524/zkri.2012.1438>.
- (21) Zhang, L.; Yuan, H.; Meng, Y.; Mao, H.-K. Development of High-Pressure Multigrain X-Ray Diffraction for Exploring the Earth's Interior. *Engineering* **2019**, *5* (3), 441–447. <https://doi.org/10.1016/j.eng.2019.02.004>.

5. Informacja o wykazywaniu się istotną aktywnością naukową albo artystyczną realizowaną w więcej niż jednej uczelni, instytucji naukowej lub instytucji kultury, w szczególności zagranicznej.

Moja aktywność naukowa nie ogranicza się do badań realizowanych tylko na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej. W czasie swojej kariery naukowej odbyłem dotychczas **dwa staże badawcze zagranicą**. Pierwszy z nich odbył się przed uzyskaniem stopnia doktora w grupie prof. Kazimierza Condera w Paul Scherrer Institut w Villigen, w Szwajcarii **od 1 lipca do 30 września 2012**. Obecnie grupa ta jest kierowane przez Dr. Ekaterinę Pomjakushinę. Po uzyskaniu stopnia doktora odbyłem **staż podoktorski** w grupie dr. Timotheo A. Strobel w Earth & Planets Laboratory (wtedy Geophysical Laboratory), Carnegie Institution for Science, w Waszyngtonie, DC, w Stanach Zjednoczonych **od 1 marca 2019 do 29 lutego 2020**. Mój pobyt w Stanach Zjednoczonych został sfinansowany ze stypendium, które

zostało mi przyznane w konkursie Narodowej Agencji Wymiany Akademickiej w ramach programu im. Mieczysława Bekkera. Potwierdzenia odbycia staży zagranicznych umieszczone są w załączniku nr 7.

Poza tym od kilku lat współpracuję naukowo z badaczami polskimi i zagranicznymi. Od 2014 roku współpracuję z dr. Michaelem Hanflandem pracującym na synchrotronie ESRF w Grenoble, we Francji w obszarze związków inkluzyjnych arsenolitu z helem i wodorem, co zaowocowało opublikowaniem prac **D1**, **D2**, **H1**, **H2** i **H5**. W obszarze tym współpracuję również z prof. Andrzejem Katrusiakiem z Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu (prace **D1** i **D2**). Od kilku lat rozwijam również owocną współpracę z dr. Kamilem F. Dziubkiem w dziedzinie wysokociśnieniowej chemii strukturalnej. W wyniku tej współpracy powstały prace **D1**, **D2** oraz **H6**. Po zakończeniu stażu podoktorskiego kontynuuję współpracę z dr. Timothy A. Strobele, w ramach której dzielę się swoim doświadczeniem w wyznaczaniu struktur krystalicznych związków chemicznych w na podstawie danych dyfrakcyjnych. Współpraca ta zaowocowała opublikowaniem prac **H4**, **PH1** i **PH2**. Oświadczenia potwierdzające współpracę naukową znajdują się w załączniku nr 8.

6. Informacja o osiągnięciach dydaktycznych, organizacyjnych oraz popularyzujących naukę lub sztukę.

Moja aktywność i osiągnięcia dydaktyczne związane są z moją pracą na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej. Prowadzę zajęcia dydaktyczne dla studentów od 2010 roku głównie w obszarze chemii ogólnej i nieorganicznej oraz krystalografii w języku polskim, a także jeden przedmiot w języku angielskim (patrz Tabela 1). Poza tym pełniłem rolę kierownika czterech prac dyplomowych na stopień inżyniera i dwóch na stopień magistra (patrz Tabela 2).

Tabela 1. Wykaz zajęć dydaktycznych prowadzonych dla studentów Politechniki Warszawskiej.

Nazwa przedmiotu	Rodzaj zajęć	Funkcja	Kierunek i stopień studiów	Okres
Laboratorium Chemii Nieorganicznej i Analitycznej	laboratorium	prowadzący	inżynieria biomedyczna, I	2010-2014, 2017
Chemia – Laboratorium	laboratorium	prowadzący	technologia chemiczna, inżynieria chemiczna, inżynieria materiałowa, I	2011-obecnie
Chemia Ogólna i Nieorganiczna	ćwiczenia audytoryjne	prowadzący	biotechnologia, I	2011-2018

Podstawy Krystalografii Rentgenowskiej	ćwiczenia audytoryjne	prowadzący	technologia chemiczna, I	2011-obecnie
Polymer Electrolytes	laboratorium	prowadzący	Materials for Energy Storage and Conversion, Erasmus Mundus, II	2011-2018
Chemia Nieorganiczna	ćwiczenia audytoryjne	prowadzący	technologia chemiczna, I	2017-obecnie
Chemia	ćwiczenia audytoryjne	prowadzący	technologia chemiczna, I	2018-obecnie

Tabela 2. Wykaz kierowanych przeze mnie prac dyplomowych studentów Politechniki Warszawskiej.

Typ dyplomu	Dane studenta	Tytuł pracy	Kierunek studiów	Data obrony	Uwagi
inżynierski	Aleksander Senderowski	Otrzymywanie, analiza strukturalna i charakteryzacja związków interkalowanych tlenku arsenu(III) z halogenkami litowców	technologia chemiczna (profil praktyczny)	02.02.2022	-
magisterski	Piotr Szkudlarek	Badania zmian stabilności i ścieżek reaktywności związków lantanowców na +5 stopniu utlenienia w funkcji zmian składu chemicznego	technologia chemiczna	10.09.2021	dyplom zewn.
inżynierski	Piotr Michalak	Otrzymywanie i analiza strukturalna związków interkalowanych tlenku arsenu(III)	technologia chemiczna	29.01.2021	-
magisterski	Jakub Czajka	Synteza i właściwości fizykochemiczne nowych, wysoce reaktywnych soli chromu, manganu i niklu z anionami słabo koordynującymi	technologia chemiczna	19.10.2018	dyplom zewn.
inżynierski	Tomasz Kaczorowski	Otrzymywanie, krystalizacja i charakteryzacja strukturalna związków tlenowych antymonu(III)	technologia chemiczna	08.02.2018	-
inżynierski	Mateusz Domański	Krystalizacja i badania strukturalne związków interkalowanych tlenku arsenu(III) z chlorkiem potasu	technologia chemiczna	01.02.2018	-

Moja aktywność dydaktyczna oprócz obowiązków wynikających z pensum obejmowała również pomoc p. Michałowi Fabiańskiemu w przygotowaniach do udziału w IV Ogólnopolskiej Olimpiady Krystalograficznej, który zajął w zawodach 2. miejsce (patrz załącznik nr 11). Poza tym na jesień 2011 roku wygłosiłem wykład pt. „Atom – budowa materii” na Uniwersytecie Trzeciego Wieku Politechniki Warszawskiej oraz poprowadziłem zajęcia pt. „Akademia atomu” na Uniwersytecie Dzieci. W ramach działalności dydaktyczno-popularyzatorskiej prowadziłem również indywidualne zajęcia laboratoryjne dla uczniów warszawskich szkół średnich w latach szkolnych 2015/2016 (Adam Prystupiuk) i 2016/2017 (Hubert Krzyżanowski) w ramach stażów Krajowego Naukowego Ośrodka Wiodącego pt. „Uniwersytet i Politechnika dla Młodego Chemika”. W 2016 roku prowadziłem zajęcia laboratoryjne na Chemicznym Obozie Naukowym dla zdolnej młodzieży licealnej. W roku akademickim 2016/2017

byłem opiekunem studenta (Tomasz Kaczorowski) prowadzącego badania laboratoryjne w ramach Wolontariatu Naukowego Wydziału Chemicznego Politechniki Warszawskiej, a w 2018 roku byłem członkiem komisji oceniającej plakaty studentów na III Sesji Posterowej Wolontariatu Naukowego, na której studenci prowadzący badania naukowe w ramach Wolontariatu przedstawiali wyniki swojej pracy.

Ponadto w latach 2009-2014 byłem recenzentem zadań na Olimpiadę Chemiczną organizowaną przez Komitet Główny Olimpiady Chemicznej działający przy Polskim Towarzystwie Chemicznym oraz tłumaczyłem treść finałowych zadań laboratoryjnych na język angielski. Od 2016 roku pracuję w Kolegium Redakcyjnym przy Komitecie Głównym Olimpiady Chemicznej i układam zadania na Olimpiadę. Do tej pory ułożyłem 11 zadań, w tym zadania na III etap (finałowy). Od roku 2020 prowadzę także zajęcia z chemii ogólnej i nieorganicznej oraz krystalografii na kursie przygotowawczym do Międzynarodowej Olimpiady Chemicznej organizowanym przez Komitet Główny Olimpiady Chemicznej

7. Oprócz kwestii wymienionych w pkt. 1-6, wnioskodawca może podać inne informacje, ważne z jego punktu widzenia, dotyczące jego kariery zawodowej.

Dotychczas otrzymałem następujące prestiżowe stypendia i nagrody:

- 2021 Nagroda zespołowa I stopnia JM Rektora Politechniki Warszawskiej za osiągnięcia naukowe (zespół w składzie prof. Janusz Zachara i dr inż. Piotr A. Guńka)
- 2017 Nagroda zespołowa I stopnia JM Rektora Politechniki Warszawskiej za osiągnięcia naukowe (zespół w składzie prof. Janusz Zachara, dr hab. inż. Maciej Dranka i dr inż. Piotr A. Guńka)
- 2016 Nagroda im. Wojciecha Świątosławskiego III stopnia przyznawana przez Warszawski Oddział Polskiego Towarzystwa Chemicznego dla młodych naukowców do 30. roku życia
- 2016 Stypendium dla Młodych Naukowców START Fundacji na Rzecz Nauki Polskiej
- 2016 *Summa cum laude* – obrona rozprawy doktorskiej z wyróżnieniem
- 2015 Nagroda zespołowa I stopnia JM Rektora Politechniki Warszawskiej za osiągnięcia naukowe (zespół w składzie prof. Janusz Zachara, dr hab. inż. Maciej Dranka i dr inż. Piotr A. Guńka)
- 2012 Stypendium National Centre for Competence in Research MaNEP (Materials with Novel Electronic Properties) w Szwajcarii na staż badawczy
- 2011 Nagroda im. Janiny Janikowej Polskiego Towarzystwa Chemicznego za najlepszą pracę magisterską w dziedzinie chemii
- 2010 *Summa cum laude* – obrona pracy magisterskiej z wyróżnieniem (ukończenie jednolitych studiów 5-letnich w 4 lata)
- 2009 Stypendium Ministra Szkolnictwa Wyższego i Nauki dla studentów

- 2006 Złoty medal (21. miejsce) na 38. Międzynarodowej Olimpiadzie Chemicznej w Korei Południowej
- 2006 Stypendium Ministra Edukacji Narodowej dla uczniów szkół średnich
- 2005 Stypendium Krajowego Funduszu na Rzecz Dzieci
- 2005 Stypendium Ministra Edukacji Narodowej dla uczniów szkół średnich
- 2004 Stypendium Prezesa Rady Ministrów dla uczniów szkół średnich

Piotr Guńka

(Podpis Wnioskodawcy)