Autoreferat

"Kontrolowanie Procesów Chemicznych przez Zewnętrzne Pola Elektryczne: od Podstaw do Elektroniki Molekularnej"

Cina Foroutan-Nejad

Spis treści

1. Curriculum Vitae

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

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

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 osiągnieć, 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.

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

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

.....

(podpis wnioskodawcy)

1. Curriculum Vitae

Imię i nazwisko:

Cina Foroutan-Nejad

Stopień:

Doktorat: Computational Organic Chemistry

Wykształcenie:

2005–2011	**Doktorat: Computational Organic Chemistry** **Promotorzy: Prof. Parviz Rashidi-Ranjbar i Dr. Shant Shahbazian** **University of Tehran** **Tytuł pracy: Magnetic aromaticity: from NICS to bond magnetizability** **Specjalizacja: Theoretical and Computational Chemistry**
2002–2005	**Magisterium: Physical Organic Chemistry** **Promotorzy: Prof. Parviz Rashidi-Ranjbar i Dr. Ebrahim Kianmehr** **University of Tehran** **Tytuł pracy: Ring expansion reaction of 9,9-dichloro-9,9 a- dihydro-cyclopropa [e] pyrene: a mechanistic study** **Specjalizacja: Reaction Mechanisms and Computational Chemistry**
1998–2002	**Licencjat (B.Sc.) Applied Chemistry** **Azad University, Tehran, Central Branch**

Doświadczenie zawodowe:

Grudzień 2020 – Obecnie:

Adiunkt

Instytut Chemii Organicznej PAN

Kasprzaka 44/52 01-224, Warszawa

Styczeń 2020 – Grudzień 2020:

Samodzielny kierownik badań (Principal Investigator)

Department of Chemistry, Faculty of Science, Masaryk University

i

National Centre for Biomolecular Research, Faculty of Science, Masaryk University, 625 00 Brno, Republika Czeska

Grudzień 2014 – Grudzień 2019:

Samodzielny kierownik badań (Principal Investigator)

CEITEC – Central European Institute of Technology, Masaryk University, Kamenice 5/A4, CZ-625 00, Brno, Republika Czeska

Październik 2012 – Listopad 2014:

Staż podoktorski

National Centre for Biomolecular Research, Faculty of Science, Masaryk University, 625 00 Brno, Republika Czeska

Wrzesień 2008 – Październik 2012

Wykładowca

School of Chemistry, College of Science, University of Tehran, Tehran, Iran

4. Opis osiągnięcia naukowego

Wyniki opisane poniżej zawarte były w siedmiu artykułach opublikowanych w recenzowanych czasopismach, które są na liście Journal Citation Report (JCR). Ich tematyka jest związana z głównym przedmiotem badań, które chcę kontynuować w przyszłości w Polskiej Akademii Nauk.

4.1. Tytuł osiągnięcia naukowego

Kontrolowanie Procesów Chemicznych przez Zewnętrzne Pola Elektryczne: od Podstaw do Elektroniki Molekularnej

4.2. Cykl powiązanych tematycznie artykułów naukowych

(* - autor korespondencyjny)

Impact factor (IF) czasopisma i liczba cytowań (C) podane w każdym przypadku według Journal Citation Report.

Sumaryczny impact factor dla H1-H7: 40.255 (Max IF: 15.419 Min IF: 3.676)

Liczba cytowań dla H1-H7 według WoS: 157 (Max C: 34 Min C: 10)

Publikacja H1

Al_4^{2-}; The anion-π interactions and aromaticity in the presence of counter ions

Foroutan-Nejad, C.*

Physical Chemistry Chemical Physics, 2012, 14(27), pp.9738-9748 (**IF: 3.676, C: 12**)

Jest to jedna z czterech publikacji, w których jestem jedynym autorem.

Publikacja H2

Potential energy surface and binding energy in the presence of an external electric field: Modulation of anion-π interactions for graphene-based receptors

Foroutan-Nejad, C.*, Marek, R.

Physical Chemistry Chemical Physics, 2014, 16(6), pp.2508-2514 (**IF: 3.676, C: 34**)

Mój wkład w powstanie tej publikacji polegał na rozwinięciu głównej idei, wykonaniu obliczeń, napisaniu i wysłaniu do druku podstawowego manuskryptu; prowadziłem także korespondencję z recenzentami. Manuskrypt następnie redagował R. M. Celem tej pracy była ocena wpływu zewnętrznego pola elektrycznego na budowę i wiązania układów naładowanych (kompleksy anion-π). Dwa istotne rezultaty tej publikacji są obszerniej omówione poniżej.
Oceniam, że w tej publikacji wykonałem 75% pracy.

Publikacja H3

Comment on some unexpected behavior of the adsorption of alkali metal ions onto the graphene surface under the effect of external electric Field

Foroutan-Nejad, C.,* Novák, M., Marek, R.

Journal of Physical Chemistry C, 2015, 119(10), pp.5752-5754 (**IF: 4.126, C: 13**)

Moja rola w tej publikacji polegała na nadzorowaniu Martina Nováka, który wykonywał obliczenia, a następnie opisał wyniki jako manuskrypt na podstawie sprawozdania, które od niego otrzymałem. Prowadziłem korespondencję z autorami komentowanej pracy, redakcją i odpowiadałem recenzentom. Publikacja ta była częścią pracy doktorskiej M. Nováka. Mój udział szacuję na 50%.

Publikacja H4

Dipolar molecules inside C70: An electric field-driven room-temperature single-molecule switch

Foroutan-Nejad, C.,* Andrushchenko, V., Straka, M.

Physical Chemistry Chemical Physics, 2016, 18(48), pp.32673-32677 (**IF: 3.676, C: 32**)

Praca ta była częścią moich projektów - Marie Curie i podoktorskiego. Mój wkład w tej publikacji polegał na dostrojeniu urządzenia przez znalezienie endohedralnych cząsteczek odpowiadających na zewnętrzne pole elektryczne, które byłyby racjonalnym celem syntetycznym. Ponadto, wykonałem dokładną analizę obliczeniową, aby znaleźć najlepsze łączniki, które przymocują molekularny przełącznik do elektrod obwodu w warunkach umożliwiających działanie przełącznika. Brałem udział w pisaniu manuskryptu, przygotowaniu odpowiedzi recenzentom i prowadziłem korespondencję z redakcją. Mój udział szacuję na 50%.

Publikacja H5

Solvent effects on ion-receptor interactions in the presence of an external electric field

Novák, M., Foroutan-Nejad, C.,* Marek, R.

Physical Chemistry Chemical Physics, 2016, 18(44), pp.30754-30760 (**IF: 3.676, C: 10**)

Publikacja ta była częścią pracy doktorskiej M. Nováka i mojego projektu podoktorskiego nt. oddziaływania jonów z arkuszami grafenu w zewnętrznym polu elektrycznym. Analizowaliśmy wpływ modeli (implicite i explicite) rozpuszczalnika na zakres oddziaływań jon-π dla anionów i kationów. Badaliśmy serię rozpuszczalników, od bardzo polarnych do niepolarnych. Mój wkład w tej publikacji polegał na nadzorowaniu go, gdy wykonywał obliczenia; ja interpretowałem wyniki, pisałem i wysyłałem manuskrypt, a także odpowiadałem recenzentom. Mój udział szacuję na 50%.

Publikacja H6

Modulating Electron Sharing in Ion-π-Receptors via Substitution and External Electric Field: A Route toward Bond Strengthening

Novák, M., Foroutan-Nejad, C.*, Marek, R.

Journal of Chemical Theory and Computation, 2016, 12(8), pp.3788-3795 (**IF: 6.006, C: 28**)

Celem tych badań było wykazanie, że mechanizm oddziaływań jon-π, kontrolowanych przez zewnętrzne pole elektryczne, jest identyczny do podstawienia π-systemu grupą elektrono-akceptorową/donorową.. Publikacja ta była częścią pracy doktorskiej M. Nováka i mojego projektu podoktorskiego. Mój wkład w tej publikacji polegał na rozwinięciu idei, interpretacji wyników,

napisaniu manuskryptu i prowadzeniu korespondencji z redakcją i recenzentami. Mój udział szacuję na 50%.

Publikacja H7

Fullerene-based switching molecular diodes controlled by oriented external electric fields

Jaroš, A., Bonab, E.F., Straka, M., Foroutan-Nejad, C.*

Journal of the American Chemical Society, 2020, 141(50), pp.19644-19654 (**IF: 15.419, C: 28**)

Celem tej pracy była ocena pomysłu, by używać endohedralnych fullerenów jako jednocząsteczkowych memrystorów, i.e. przełączających diod molekularnych. Mój wkład w powstanie tej publikacji polegał na rozwinięciu idei jednocząsteczkowego memrystora, nadzorowaniu E. F. Bonaba, który wykonywał obliczenia, interpretacji wyników, napisaniu manuskryptu oraz prowadzeniu korespondencji z redakcją i recenzentami.
Publikacja ta była częścią prac doktorskich moich doktorantów A. Jaroša i E.F. Bonaba. Mój udział szacuję na 40%.

4.3. Omówienie osiągnięcia naukowego

4.3.1. Wprowadzenie

W lutym 1960 r. słynny fizyk Richard Feynman w futurystycznym wykładzie zatytułowanym "There is plenty of room at the bottom" zaproponował nową dziedzinę nauki, obecnie znaną jako nanotechnologia. Część tego wykładu poświęcona była miniaturyzacji komputerów do skali molekularnej. Aby zminiaturyzować komputer, każda część obwodu elektrycznego w komputerze musi być zminiaturyzowana do skali molekularnej. Pierwszym przykładem molekularnego urządzenia, które hipotetycznie mogłoby działać jako aktywny elektroniczny element była wprowadzona dekadę później przez Avirama i Ratnera dioda molekularna.[1] Od tego czasu ta dziedzina rozwijała się skokowo. "Złoty wiek" elektroniki molekularnej zaczął się na przełomie XX i XXI wieku, gdy przemysłowi partnerzy, tacy jak Hewlett-Packard (HP), zaczęli inwestycje w tym obszarze, konkretnie w bramki logiczne na bazie rotaksanów.[2] Jednakże początkowe oczekiwania co do wdrożenia w praktyce urządzeń elektroniki molekularnej nie sprawdziły się, bowiem wkrótce stwierdzono, że liczne obserwowane we wstępnych badaniach efekty wynikały z zastosowania w eksperymencie elektrod z tlenków metali a nie cząsteczek organicznych.[3] Niemniej jednak, ta porażka doprowadziła następnie do zastosowania **memrystorów** na bazie tlenków metali; elektronicznych urządzeń, których przewodność w danym momencie zależy od historii prądu, który przepłynął przez nie uprzednio.[4]

Do chwili obecnej zaproponowano już aktywne molekularne elektroniczne urządzenia różnych rodzajów, takich jak druty, tranzystory i przełączniki.[5–11] Elektronika molekularna rozwijała się w ostatnich latach bardzo dynamicznie, zwłaszcza dzięki bliźniaczej dziedzinie – elektronice organicznej.[12–14] Podstawowy problem jednocząsteczkowych elektronicznych urządzeń wiąże się jednak z ich najbardziej korzystną cechą – małym rozmiarem. Aby zrozumieć ten problem,

powinniśmy przyjrzeć się trzem **głównym** kategoriom molekularnych bramek logicznych: (1) kontrolowanym światłem bramkom molekularnym,[12,15,16] które często budowano na podstawie starego prototypu Jean-Marie Lehna,[17] (2) kontrolowanym przez zmiany pH molekularnym przełącznikom,[18,19] oraz (3) elektrochemicznym (redoks) przełącznikom.[2,20–24] W praktyce nie da się światłem UV/widzialnym o długości fali rzędu 300 do 700 nm skutecznie kontrolować konformacji pojedynczej molekuły, która ma 1 do 2 nm i jest umieszczona między dwiema elektrodami. W rzeczywistości większość padającego światła zostaje rozproszona, a nie oddziałuje z cząsteczką. Dlatego fotoprzełączniki mają zwykle długi czas przełączania, rzędu 100 s lub więcej.[12,16] Podobnie, zależne od zmian pH przełączniki wymagają kontroli pH in situ, co nie jest praktyczne dla urządzeń w skali nano. Elektrochemiczne przełączniki nie mają tego typu wad i były przez lata w centrum uwagi, pomimo nieudanych wcześniejszych eksperymentów HP.[21–24] Czas życia związków po redukcji/utlenionych, tworzących się podczas działania tych układów w braku jonów kompensujących ładunek, nie jest jednak dostatecznie długi by ich używać do długotrwałego przechowywania danych w sposób porównywalny z twardym dyskiem/pamięcią przenośną. Dodatkowo, w niskowymiarowych molekularnych układach redoks, wykazano, że stochastyczny charakter stanów redoks w praktyce przysparza trudności w ścisłym przewidywaniu zachowania urządzenia.[25,26] Ponadto, ryzyko reakcji w elektrodach, a nie w cząsteczce organicznej, powoduje, że pomysł budowy bramek logicznych na bazie układów redoks został potraktowany z rezerwą przez partnerów przemysłowych i wielu specjalistów zajmujących się elektroniką molekularną.[27] Warto dodać, że innego rodzaju układy molekularne, kompleksy funkcjonujące dzięki przecinaniu stanów spinowych (spin crossover), są niestety niestabilne w temperaturze pokojowej i wyższej.[28]

Najnowsze osiągnięcia w pozornie niepowiązanej dziedzinie – kontroli reakcji chemicznych przez zewnętrzne pola elektryczne (EEF, external electric field) – umożliwiają projektowanie urządzeń

molekularnych nowej kategorii.[**H**2-**H**4,**H**6][29–35] Poniżej opiszę swoje prace w tej dziedzinie i rozwinę temat, by wyjaśnić moje podejście do tych problemów - propozycję nowej kategorii molekularnych memrystorów (organiczne memrystory), które mogą być używane do przetwarzania w pamięci, tak aby **zmniejszyć zużycie energii** (**von Neumann bottleneck**[i]) i **zwiększyć szybkość przetwarzania** przyszłych komputerów.

4.3.2. Wiązania chemiczne w obecności zewnętrznych pól elektrycznych

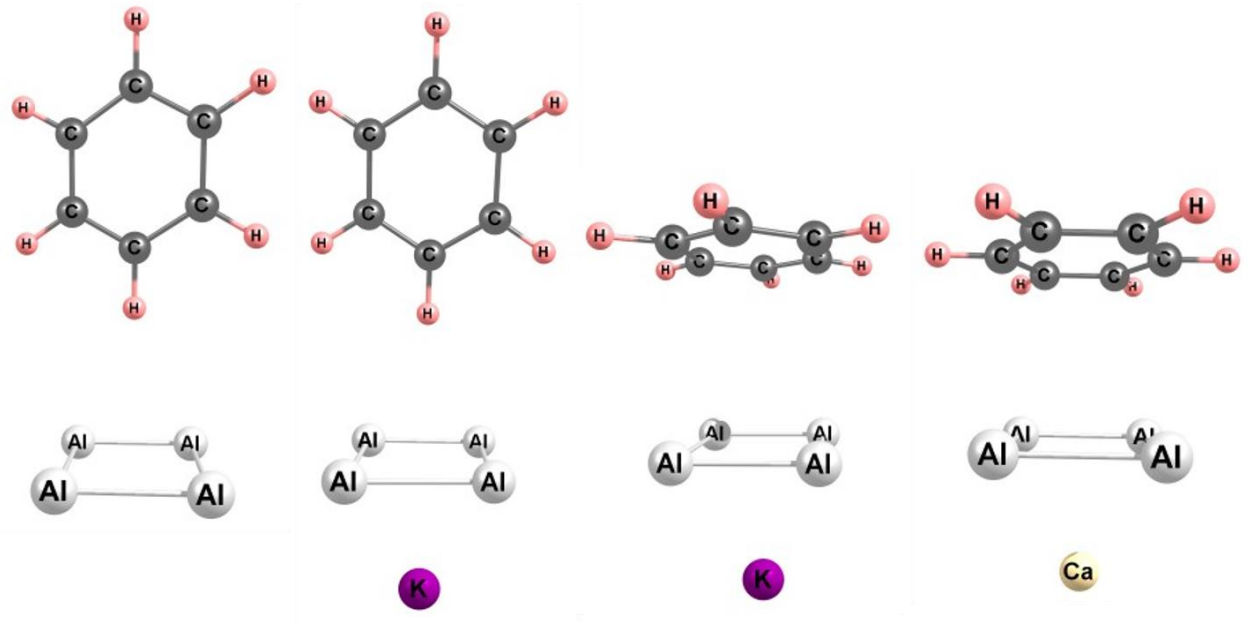
4.3.2.1. Od aromatyczności do urządzeń molekularnych

W swojej pracy doktorskiej zajmowałem się zagadnieniem aromatyczności, w szczególności aromatycznością magnetyczną. Znając własności magnetyczne charakteryzujące odpowiedź cząsteczki, postanowiłem zbadać nowy projekt urządzeń molekularnych. Idea była prosta: trzeba znaleźć wysoce magnetyzowalne, ale nie-magnetyczne cząsteczki, które mogą oddziaływać bez tworzenia/zrywania wiązania kowalencyjnego i mają więcej niż jedną konformację. Następnie należy zmieniać konformację stosując zewnętrzne pole magnetyczne (EMF, external magnetic field). Mając uporządkowaną matrycę takich cząsteczek, można wykonać małe nano-motory napędzane EMF. Podobne nano-motory stworzono na bazie indukowanych światłem procesów, np. zmian konformacji diazo związków.[36]

By zbadać możliwość wpływu na nie-magnetyczne cząsteczki przez EMF wybrałem kompleks dwóch małych magnetyzowalnych molekuł, benzenu i Al_4^{2-}, podwójnie aromatyczny klaster nieorganiczny.[**H**1][37]. Te dwie cząsteczki były dostatecznie małe, by wykonać obliczenia na

[i]Jako architekturę von Neumanna określa się aktualną architekturę komputerów, w której jednostki pamięci i przechowywania danych są rozdzielone. "Wąskie gardło" von Neumanna to ograniczenie szybkości komputera przez tę architekturę. Dodatkowo, w wyniku transferu danych pomiędzy pamięcią i jednostkami obliczeniowymi, istotna część energii jest rozpraszana. Połączenie jednostek pamięci i przechowywania danych w urządzeniach takich jak memrystory może rozwiązać problemy związane z architekturą von Neumanna..

domowym komputerze. W obliczeniach na poziomie M06/6-311++G(3d2f,2df,2p) pojawiają się dwa rodzaje lokalnych minimów między benzenem, Al_4^{2-}, i ich solami z litem, sodem, potasem, magnezem i wapniem. **Rysunek 1** przedstawia te dwa typy kompleksów.



Rysunek 1. Dwa typy kompleksów między benzenem i klastrem Al_4^{2-}.

Znaleziono tylko jeden rodzaj kompleksu między benzenem i wolnym Al_4^{2-}, w którym proton benzenu oddziałuje z układem elektronów π (π-system) ujemnie naładowanego klastra atomów glinu, (dalej nazywany kompleksem T-shaped). W obecności jednododatnich kationów, Li^+, Na^+, i K^+, oprócz T-shaped kompleksów, tworzy się także kompleks o strukturze kanapkowej (dalej sandwich --shaped), w którym π-systemy obu molekuł oddziałują ze sobą,. Finalnie, dla dwudodatnich kationów, Mg^{2+} i Ca^{2+}, tylko sandwich-shaped kompleks jest stabilny.

By ocenić i porównać wpływ EMF na geometrie obu typów kompleksów, energie kompleksów w obecności EMF można obliczyć z **równania (1)**.

$$\Delta E = -\frac{1}{2}\boldsymbol{H}.\chi_H.\boldsymbol{B} = -\frac{1}{2}\boldsymbol{B}.\chi.\boldsymbol{B} \qquad \textbf{(1)}$$

Zmiana energii diamagnetycznej cząsteczki w EMF, ΔE, związana jest z natężeniem, **H**, i indukcją magnetyczną, **B**, pola. Wektor indukcji magnetycznej, **B**, zależy od **H**, a tensor podatności magnetycznej χ od χ_H, według **równań (2)** i **(3)**.

$$\boldsymbol{B} = \mu \boldsymbol{H} \qquad \textbf{(2)}$$

$$\chi_H = \mu \chi \qquad \textbf{(3)}$$

gdzie μ oznacza przenikalność. Zakładając, że μ mało różni się od μ_0, przenikalności próżni, mamy

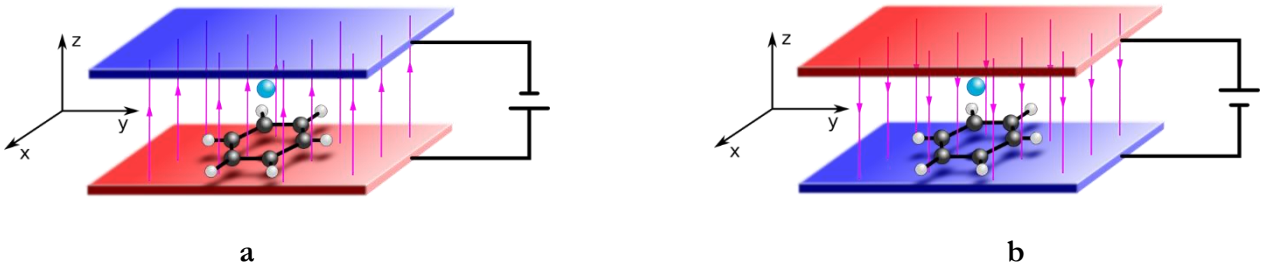
$$\chi_H = \mu_0 \chi \qquad \textbf{(4)}$$

gdzie $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7}\ T^2\ m^3\ J^{-1}$ w jednostkach SI.

Obliczenie zmian energii na podstawie **równania (1)** wykazuje, że w polu magnetycznym tak silnym jak 20 T, osiągalnym i stabilnym w warunkach laboratoryjnych, różnica energii między konformerami T-shaped i sandwich-shaped kompleksu benzen-Al_4^{2-} wynosi zaledwie około 0.05 $kcal.mol^{-1}$. Aby efekt był większy albo cząsteczka musi być ogromna, porównywalna z cząsteczką DNA, albo trzeba zastosować EMF do ciała krystalicznego i zaobserwować znaczący wpływ na geometrię. Alternatywnie, jeśli silniejsze pola magnetyczne byłyby dostępne, ta technika mogłaby działać z małymi nie-magnetycznymi cząsteczkami. Osiąganie stabilnego i silniejszego pola magnetycznego jest jednak jeszcze nierozwiązanym problemem. Ta koncepcja jest zatem błędna. Zauważyłem jednakże bardziej interesujące zjawisko: pełniące rolę przeciwjonów kationy determinują konformację kompleksów.

Położone daleko od benzenu kationy będące przeciwjonami powinny wpływać na konformację jedynie poprzez lokalne pola elektryczne. Aby sprawdzić tę hipotezę i uprościć interpretację wyników, wybrano sześć naładowanych modelowych układów: kompleksów anion-π benzenu i koronenu z trzema anionami halogenkowymi - fluorkami, chlorkami i bromkami.[H2].[32] Aby określić wpływ EEF na oddziaływanie anion-π w wybranych układach modelowych, dla różnych

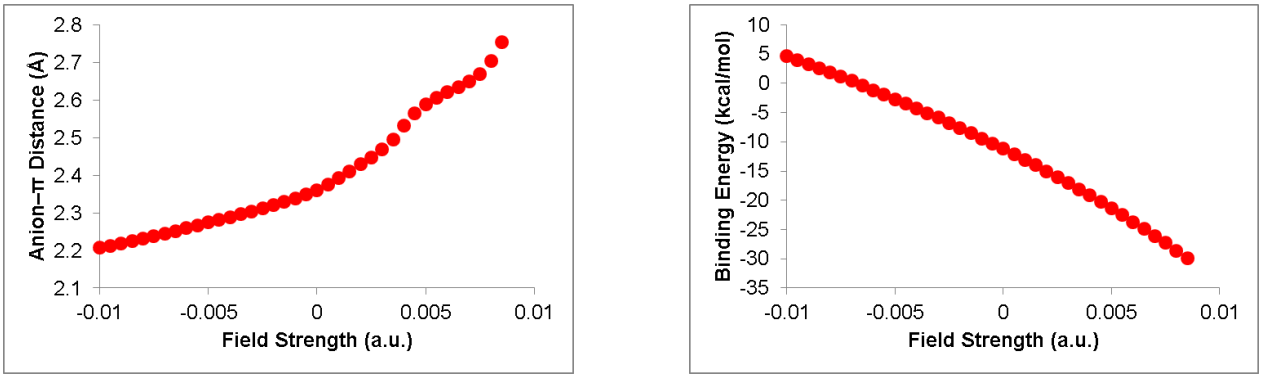
natężeń i kierunków pola obliczony został wpływ EEF na odległość anion–pierścień i energię oddziaływania między jonami i aromatycznymi pierścieniami. Można racjonalnie oczekiwać, że odległość między anionami i pierścieniami maleje gdy kierunek przyłożonego EEF jest przeciwny do kierunku momentu dipolowego. Należy zaznaczyć, że zwyczajowo kierunek EEF i momentu dipolowego są zdefiniowane od dodatniej do ujemnej strony pola/układu, zgodnie z ruchem umieszczonej w polu cząstki o dodatnim ładunku. Energia wiązania powinna rosnąć gdy odległość między anionami i pierścieniem maleje i vice versa (**Rysunek 2)**.



a **b**

Rysunek 2. W (a) odległość anion-π i moment dipolowy maleją przy zwiększaniu natężenia pola, natomiast w (b) sytuacja jest odwrotna. Każdy kompleks jest stabilny aż do pewnego natężenia pola w strukturze (b), lecz następnie anion dysocjuje od π-systemu.

Nieoczekiwanie, obliczone energie wiązania nie spełniały przewidywanego trendu. (**Rysunek 3)**



Rysunek 3. (a) odległość i (b) energia wiązania między anionem chlorkowym i benzenem, obliczone w tym modelu z przybliżenia supermolekularnego; $\boldsymbol{E_{Binding[AB]} = E^{Field}_{[AB]} - (E^{Field}_{[A]} + E^{Field}_{[B]})}$.

Te rezultaty wskazują, że kiedy jony znajdują się w największej odległości od π-systemów w obecności EEF, energia wiązania kompleksu jest największa. Jest to sprzeczne z intuicją, zwykle im krótsze jest wiązanie, tym większa jest jego energia. Co ciekawe, niemal w tym samym czasie, gdy ukazywała się nasza praca, opublikowano wyniki podobnych badań oddziaływania kation-π, stwierdzające takie samo nietypowe zachowanie.[38] Zachowanie jonów w obecności EEF wydawało mi się jednakże nieprawidłowe. Analiza podstaw fizycznych tego nietypowego zachowania uwidoczniła drobny błąd związany z opisem oddziaływania jon-π w obecności EEF, wynikający z zależności obliczanego momentu dipolowego naładowanych cząsteczek od ich położenia w układzie współrzędnych; jest to prosty fakt, który można zrozumieć dzięki następującemu uzasadnieniu.

Aby obliczyć moment dipolowy można zastosować równanie:

$$\boldsymbol{\mu} = \sum_{A=i}^{A=N} Z(A)[\boldsymbol{R}(A) - \boldsymbol{R}_0] - \int \rho(r)(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{R}_0)dr \qquad \textbf{(5)}$$

W tym równaniu *A* oznacza dany atom, *N* liczbę atomów, *Z(A)* liczbę atomową, a R_0 odległość od dowolnie wybranego początku układu współrzędnych, 0. Podobne równanie można podać dla momentu dipolowego względem wybranego innego początku układu, w pozycji 1.

$$\boldsymbol{\mu}_1 = \sum_{A=i}^{A=N} Z(A)[\boldsymbol{R}(A) - \boldsymbol{R}_1] - \int \rho(r)(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{R}_1)dr \qquad \textbf{(6)}$$

Odejmując to równanie od poprzedniego otrzymujemy:

$$\boldsymbol{\mu}_1 - \boldsymbol{\mu} =$$

$$\sum_{A=i}^{A=N} Z(A)[\boldsymbol{R}_0 - \boldsymbol{R}_1] - \int \rho(r)(\boldsymbol{R}_0 - \boldsymbol{R}_1)dr$$

$$= (\boldsymbol{R}_0 - \boldsymbol{R}_1)\{\sum_{A=i}^{A=N} Z(A) - \int \rho(r)dr\} \qquad \textbf{(7)}$$

Po prawej stronie równania mamy ładunek molekuły, Q_{mol}, pomnożony przez odległość między wybranymi początkami układu współrzędnych.

$$(\boldsymbol{R}_0 - \boldsymbol{R}_1)\{\sum_{A=i}^{A=N} Z(A) - \int \rho(r)dr\} = (\boldsymbol{R}_0 - \boldsymbol{R}_1)\, Q_{mol} \qquad \textbf{(8)}$$

Jak widać, momenty dipolowe będą identyczne wtedy, i tylko wtedy, gdy molekuła ma zerowy ładunek; w innym przypadku moment dipolowy zależy od położenia. Ta zależność momentu dipolowego powoduje z kolei zależność całkowitej energii w obecności EEF od położenia. Z **równań (9)** i **(10)** wynika, że zmiana położenia zmienia całkowitą energię

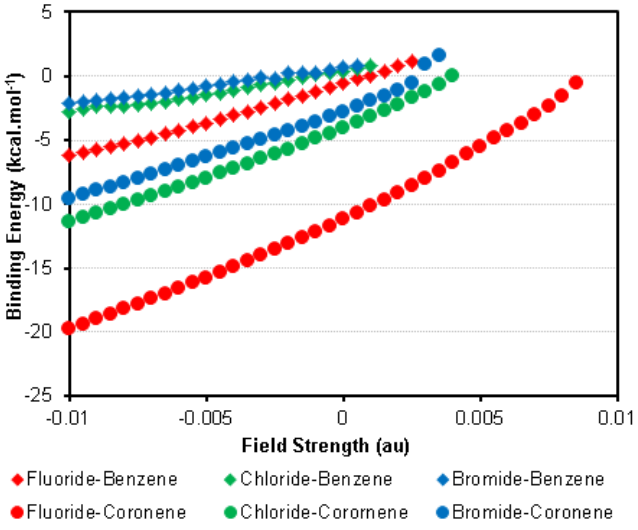
$$\hat{H}_e^{Field} = \hat{H}_0 - \sum_i \hat{\boldsymbol{\mu}}_i \boldsymbol{F}_i \qquad \textbf{(9)}$$

$$\Delta E = (\boldsymbol{R}_0 - \boldsymbol{R}_1)\, Q_{mol}.\boldsymbol{F} \qquad \textbf{(10)}$$

Pomimo takiej zależności energii całkowitej, energia wiązania jako różnica między energią oddziałujących związków i całej supermolekuły może być określona. Jedynym warunkiem obliczeń energii wiązania jest to, że energia wszystkich naładowanych związków musi być obliczana w tej samej pozycji względem początku układu współrzędnych co dla supermolekuły. Inaczej mówiąc, energia wiązania powinna być obliczana z **równania (11)**, w którym ostatni człon po prawej uwzględnia zależność energii od położenia w układzie współrzędnych.

Ponowne obliczenie energii wiązania, uwzględniające zależność całkowitej energii od położenia, wyjaśniło nietypowe zachowanie przedstawione na **Rysunku 3**, co pokazuje **Rysunek 4**.

$$E_{Binding} = E_{Complex}^{Field} - \left(E_{Hal}^{Field} + E_{Ar}^{Field}\right) + \boldsymbol{F}Q(R_1 - R_0) \quad \textbf{(11)}$$



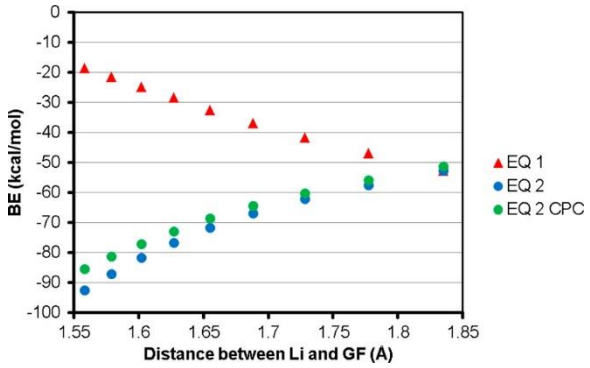
Rysunek 4. Zależność energii wiązania od natężenia pola dla kompleksów halogenek-benzen i halogenek-koronen. Jak widać, przy zwiększaniu wartości bezwzględnej ujemnego pola (i zmniejszaniu odległości między anionem i π-systemem, jak wspomniano w tekście) kompleksy stają się bardziej stabilne. Energie wiązań obliczano z **równania (11)**.

Jak wspomniano powyżej, zespół badaczy studiujących oddziaływania kation-π stwierdził, że zachowanie kationowych systemów w obecności EEF jest nietypowe.[38] Aby upewnić się, że metoda działa poprawnie w przypadku kompleksów kation-π zbadaliśmy opisane systemy i stwierdziliśmy, że **równanie (11)** jest ważne dla każdego naładowanego układu w obecności EEF.[H3].[33] **Rysunek 5** pokazuje, jak poprawka na zależność od położenia zmienia wyniki obliczeń energii wiązania w przypadku oddziaływania kation-π w obecności EEF.

Te dwie pionierskie publikacje o charakterze oddziaływań anion- i kation-π w obecności EEF dały kilka ważnych wniosków i prowadziły do następujących pytań:

– Najważniejszym wynikiem wykonanej analizy było ustalenie, że EEF wpływa istotnie na charakter wiązania jon-π. Ten efekt okazał się wyraźniejszy dla dużych polaryzowalnych układów. Dodatkowo, gdy wielkość π-systemów jest podobna, efekt jest wyraźniejszy dla układów kationowych niż dla anionowych.

– Wykazano, że EEF wzmacnia oddziaływanie jon-π zwiększając stopień kowalencyjności wiązania między jonami i π-systemami. Stopień kowalencyjności wiązania między tymi dwoma układami oceniono analizując podział elektronów między układami w ramach QTAIM (quantum theory of atoms in molecules), jak wyjaśniono poniżej.[39] Te wyniki skłoniły mnie do podjęcia analogicznych badań, w których oceniłem ponownie metody opisu oddziaływań anion-π.[40] Moje przewidywania zostały potwierdzone w eksperymentach dotyczących katalizy anion-π wykonanych w zespole Stefana Matile.[41–43]



Rysunek 5. Energia wiązania, BE, (w kcal/mol) jako funkcja odległości między kationami Li a powierzchnią płatka grafenu, GF, (w Å); czerwone trójkąty wskazujące, że BE maleje z malejącą odległością między Li i GF są obliczone bez poprawki na zależność od położenia. Niebieskie koła przedstawiają wartości BE obliczone z wzoru **(11)**, a zielone to BE z **(11) z** poprawką na błąd superpozycji bazy.

– Zważywszy, że średnie EEF wpływa na oddziaływanie układów jonowych i wysoce polarnych, zaproponowałem kilka aktywnych urządzeń elektronicznych, które mogą być użyte do tworzenia molekularnych obwodów elektronicznych.

W następnej części wyjaśnię rezultaty pogłębienia wszystkich wstępnych obserwacji, które doprowadziły do **zrozumienia wpływu zewnętrznych pól elektrycznych na oddziaływania chemiczne** i projektowania **nowych urządzeń dla elektroniki molekularnej**.

4.3.2.2 Zrozumienie wpływu zewnętrznych pól elektrycznych na wiązania chemiczne

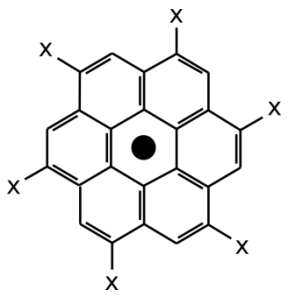
Jak już opisano w poprzedniej części, EEF zwiększa energię oddziaływania między jonami i π-systemami. Zrozumienie wpływu EEF na mechanizm wiązania jest kluczowe dla zastosowania EEF w procesach chemicznych. Liczne czynniki wskazują, że EEF zwiększa kowalencyjny charakter pozornie niekowalencyjnych oddziaływań jon-π. Pierwszym czynnikiem wskazującym na to są wielkości zmian energii wiązania jon-π, które nie są takie same dla wszystkich jonów i wszystkich

receptorów (π-systemów), co widać wyraźnie na **Rysunku 4**. W rzeczywistości większe receptory i cięższe jony oddziałują silniej gdy natężenie EEF rośnie. Gdyby efekt był tylko jonowy, wszystkie energie wiązań, niezależnie od charakteru jonu/receptora, rosłyby wraz ze wzrostem natężenia EEF jak $Q_{mol}\boldsymbol{F}$. Ponadto, jak wspomniano uprzednio, ocena w ramach QTAIM indeksu delokalizacji, czyli zakresu wymiany elektronów między dowolną parą lub grupą atomów,[39,44] wskazuje, że kowalencyjność rośnie z rosnącym natężeniem EEF. Indeks delokalizacji opisuje kowariancję wspólnego rozkładu prawdopodobieństwa dla liczby elektronów w basenach atomowych *A* i *B* wedlug wzoru:

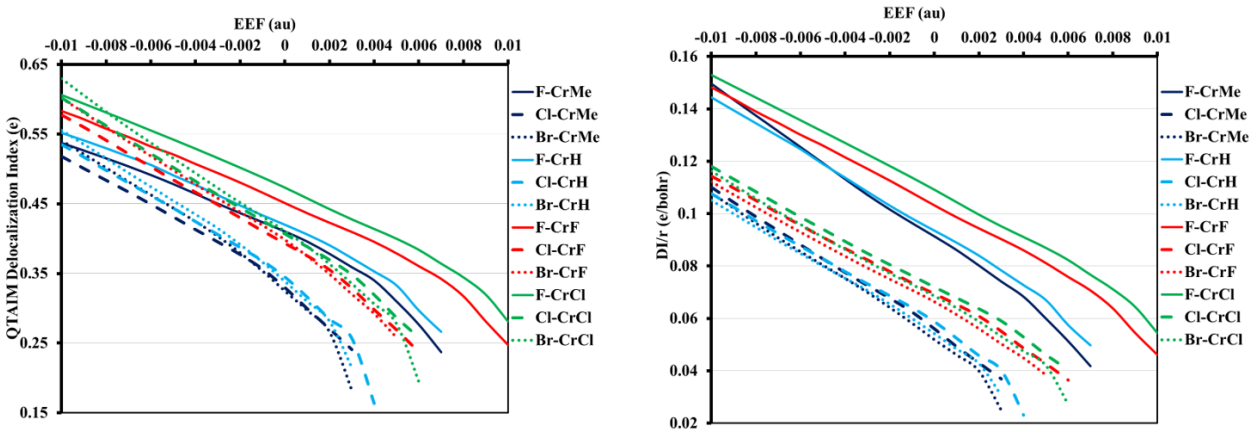
$$\delta(A,B) = -2cov(n_A, n_B) = -2[\langle n_A n_B\rangle - \langle n_A\rangle\langle n_B\rangle] \qquad \textbf{(12)}$$

W **równaniu 12** $\langle n_A n_B\rangle = \sum_{n_A,n_B} n_A n_B\, p(n_A,n_B)$ i $\langle n_A\rangle = \sum_{n_A} n_A\, p(n_A)$ gdzie $p(n_A,n_B)$ i $p(n_A)$ to funkcje wyznaczające rozkład prawdopodobieństwa liczby elektronów. Inaczej mówiąc, indeks delokalizacji dla każdej pary atomów przedstawia liczbę elektronów, które nie należą wyłącznie do jednego z basenów atomowych, lecz są dzielone między nimi. Ten obraz jest zgodny z koncepcją kowalencyjności.

Ponadto, jak wykazano dla serii podstawionych pochodnych koronenu (**Rysunki 6** i **7)**, zmiany energii wiązania jako funkcja EEF różnią się od zmian momentów multipolowych lub polaryzowalności π-systemów (**Rysunek 8)**; są jednak łatwo zrozumiałe, gdy analizujemy zmiany indeksu delokalizacji (**Rysunek 7)**.



Rysunek 6. Pochodne koronenu (Cr-X) z X = CH_3, H, F, i Cl; czarne koło w środku cząsteczki przedstawia optymalne dla oddziaływania z anionami i kationami miejsce w płaszczyźnie pierścienia.



Rysunek 7. Zmiany indeksu delokalizacji (DI) i skalowanego z odległością indeksu delokalizacji (DI/r) jako funkcja zmian EEF.

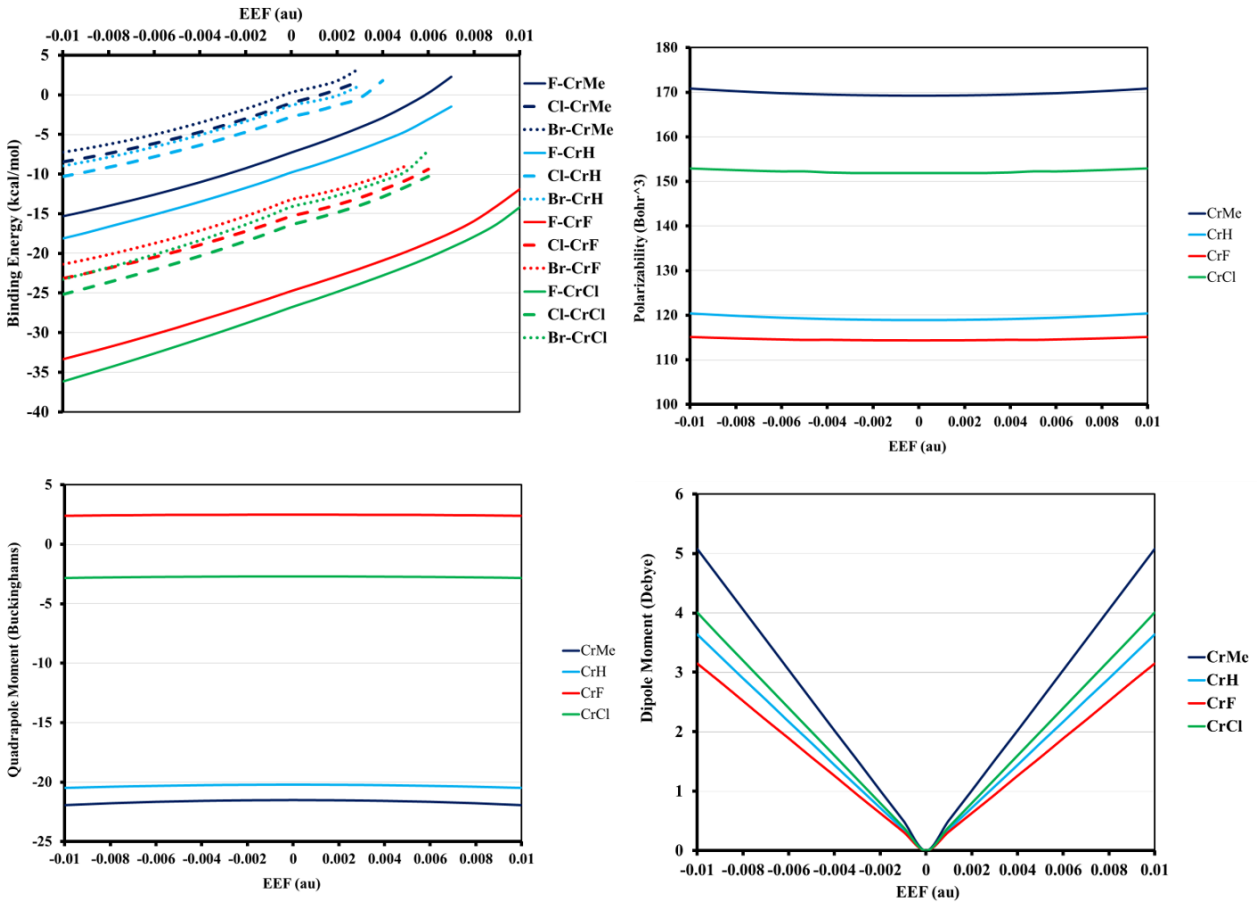
Należy zauważyć, że indeks delokalizacji jest nie tylko miarą podziału elektronów; może być także powiązany z miarą **kowalencyjnego** charakteru wiązań przez **równanie (13)**.[40,45,46]

$$\frac{\delta(\mathrm{A,B})}{R_{AB}} = m\, V_{XC}\,(\mathrm{A,B}) \qquad \textbf{(13)}$$

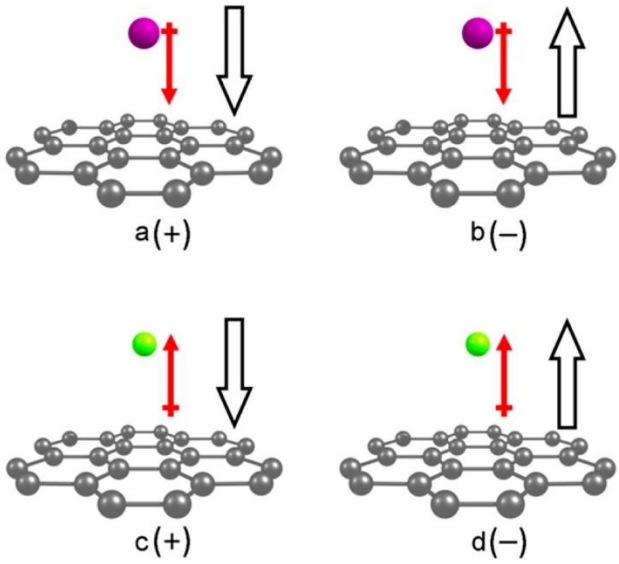
W tym równaniu δ(A, B) jest indeksem delokalizacji między atomami A i B, m jest stałą, a V_{XC}(A, B) oznacza składową wymienno-korelacyjną energii oddziaływania między atomami, zdefiniowaną w ramach teorii IQA - interacting quantum atoms.[46] **Rysunek 7** pokazuje, że ten indeks znacznie lepiej niż polaryzowalność, moment dipolowy lub kwadrupolowy odtwarza zmiany energii wiązania w obecności EEF. Niemniej jednak, można się zastanawiać, jak EEF wpływa na stopień kowalencyjności oddziaływań jon-π. Łatwo to zrozumieć przywołując metodę wiązań walencyjnych (VBT). W ramach VBT dla wszystkich wiązań chemicznych można sformułować funkcje falowe, z różniącymi się składowymi dla oddziaływań anion-π i kation-π (**równania (14), (15)** i **Rysunek 9)**.

$$\Psi_{Cation\ldots\pi} = \varphi_{\pi\ldots y^+} + \varphi_{y\ldots\pi^+} + \varphi_{cov} \qquad \textbf{(14)}$$

$$\Psi_{Anion\ldots\pi} = \varphi_{\pi\ldots x^-} + \varphi_{x\ldots\pi^-} + \varphi_{cov} \qquad \textbf{(15)}$$



Rysunek 8. Zmiany energii wiązania, momentu dipolowego i kwadrupolowego oraz polaryzowalności pochodnych koronenu jako funkcja zmian EEF.



Rysunek 9. Zewnętrzne pole elektryczne prostopadłe do płaszczyzny π-systemu – oznaczone czarną strzałką – może mieć dwie różne orientacje względem prostopadłej do płaszczyzny składowej momentu dipolowego, oznaczonej czerwoną strzałką, którą obliczono wybierając (arbitralnie) środek masy kompleksu jako początek układu współrzędnych. Rysunki (a) i (b) przedstawiają odpowiednio równoległą i antyrównoległą orientację EEF dla kompleksu kation-π, natomiast (c) i (d) pokazują antyrównoległą i równoległą orientację EEF dla kompleksu anion-π. Zauważmy, że zwyczajowo kierunek pola elektrycznego jest zdefiniowany od dodatniej do ujemnej strony pola, czyli w kierunku ruchu cząstki o dodatnim ładunku umieszczonej w polu. Znaki w nawiasach wyjaśniają, która elektroda jest w sąsiedztwie jonów w kompleksie.

Pola elektryczne przyłożone w (a) i (d) stabilizują stany elektronowe opisane drugim członem prawej strony **równań (14)** i **(15)**. Ten człon przedstawia układ, w którym π-system jest naładowany a jon jest neutralny. Połączenie takiego stanu elektronowego i przedstawianego pierwszym członem po prawej stronie równań opisuje funkcja falowa związanego kowalencyjnie systemu z przesunięciem ładunku.[48] Gdy zwiększa się EEF, waga drugiego członu po prawej stronie równań zbliża się do wagi pierwszego członu. W tym procesie rośnie stopień kowalencyjności wiązania. Warto zauważyć, że można to osiągnąć bez pola zewnętrznego zmieniając strukturę elektronową cząsteczek przez podstawienie.[H6].[34,49]

Tabela 1. Prostopadła składowa momentu kwadrupolowego, Q_{zz} (buckingham), prostopadła składowa polaryzowalności, α_{zz} (bohr), wertykalne powinowactwo elektronowe, VEA, i wertykalne energie jonizacji, VIE, w kcal.mol^{-1} , dla pochodnych koronenu pokazanych na **Rysunku 6**. Tabela zawiera także energie wiązania w kcal.mol^{-1} i liczbę urojonych częstości (w nawiasach) dla kompleksów między koronenem i badanymi jonami (dla każdego jonu).

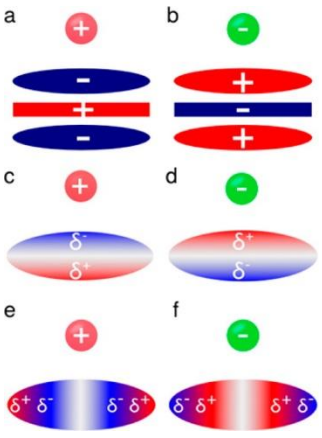
π-Systemy	**Cor-H**	**Cor-CH$_3$**	**Cor-F**	**Cor-Cl**
Q_{zz}	–20.2	–21.5	+2.5	–2.7
α_{zz}	118.9	169.2	114.4	151.9
VEA	–8.5	–7.5	–25.9	–34.23
VIP	173.8	164.2	190.4	188.6
ΔE_{Li}	–45.1 (1)	–52.6 (0)	–29.6 (0)	–31.0 (0)
ΔE_{Na}	–33.0 (0)	–38.8 (0)	–18.7 (0)	–20.0 (0)
ΔE_{K}	–26.8 (0)	–31.8 (0)	–13.7 (0)	–14.9 (0)
ΔE_{F}	–9.8 (1)	–7.3 (1)	–24.7 (0)	–26.8 (0)
ΔE_{Cl}	–2.8 (1)	–1.0 (2)	–15.3 (0)	–16.4 (0)
ΔE_{Br}	–1.3 (0)	+0.3 (0)	–13.2 (0)	–14.1 (0)

Można łatwo sprawdzić, czy transfer elektronu pomiędzy jonami i π-systemami jest istotnym czynnikiem określającym energię oddziaływania, porównując energię wiązania bez EEF dla różnych koronenów z ich momentami multipolowymi i powinowactwem elektronowym. **Tabela 1** wyraźnie pokazuje, że jedyne własności π-systemów, które samoistnie wyjaśniają wielkości energii wiązań, to wertykalne energie jonizacji, VIE, dla kompleksów kation-π, oraz wertykalne powinowactwa elektronowe, VEA, dla kompleksów anion-π.

Mechanizm wiązania między jonami i π-systemami można także wyjaśnić z innego punktu widzenia. Polarne rozpuszczalniki działają lokalnym polem elektrycznym na rozpuszczone związki. Zakres wpływu rozpuszczalnika na rozpuszczony związek zależy od typu wiązania tego związku.[H5].[50]

4.3.2.3 Dlaczego Mechanizm Wiązania Jon-π w Obecności EEF Ma Znaczenie?

W ostatnich latach π-systemy stosowano jako katalizatory w reakcjach, w których biorą udział aniony.[43,51–54] Powszechną opinią o charakterze wiązań anion-π aż do 2015 r. było, że te oddziaływania są głównie natury elektrostatycznej, a inne czynniki, takie jak indukcja i polaryzacja, odgrywają mniejszą rolę w tworzeniu tych wiązań.[55–61]. **Rysunek 10** podsumowuje w pigułce koncepcje wyjaśniające źródła oddziaływań anion-π.



Rysunek 10. Schematyczne przedstawienie mechanizmu wiązania jon-π; zazwyczaj przyjmuje się, że jony albo oddziałują ze sprzyjającym momentem kwadrupolowym π-systemów (a i b) albo indukują dipol w gęstości elektronowej takich polaryzowalnych sprzężonych π-systemów i oddziałują poprzez elektrostatyczny mechanizm jon-dipol indukowany (c i d). Rysunki e i f ilustrują inny mechanizm wiązania, w którym jony oddziałują z lokalnymi momentami dipolowymi podstawników na peryferiach aromatycznego π-systemu.

Najbardziej nietypowy pogląd o charakterze kompleksów anion-π przedstawili Wheeler i Houk,[59] twierdząc, że aniony oddziałują z lokalnymi momentami dipolowymi podstawników przy π-systemach. Autorzy jednakże nie zauważyli, że – jak wynika z fizycznego opisu - łącznym efektem lokalnych momentów dipolowych jest w rezultacie wytworzenie momentu kwadrupolowego cząsteczki.

Tym niemniej, podstawowa strategia w projektowaniu katalizatorów polegała na użyciu π-systemów z podstawnikami o silnych właściwościach elektronoakceptorowych. Ta strategia na ogół się sprawdza, nie z powodu poprawy multipolowych momentów π-systemów, lecz ponieważ powinowactwo elektronowe π-systemu rośnie i drugi człon prawej strony **równania (15)** staje się korzystniejszy. Oddziaływanie między anionami i π-receptorem staje się zatem silniejsze. Inną strategią jest użycie dużych wydłużonych π-systemów lub fullerenów, które mają wysokie powinowactwo elektronowe, a nie mają momentu dipolowego lub kwadrupolowego.[H6].[34,49] Analogicznie, zewnętrzne pole elektryczne może poprawić powinowactwo elektronowe π-systemu.[H6].[34] Te propozycje zostały zbadane przez Matile i współpracowników i uznane za uzasadnione.[41,42]

4.3.3. Przełączające Diody Funkcjonujące jako Molekularne Memrystory

4.3.3.1 Krótki Zarys

Miniaturyzacja elektronicznych urządzeń jest miejscem, w którym spotykają się produkcja półprzewodników i elektronika molekularna. Gdyby przechowywanie i przetwarzanie danych dało się wykonać na poziomie molekularnym, nie tylko wzrosłaby pojemność przyszłych komputerów, lecz

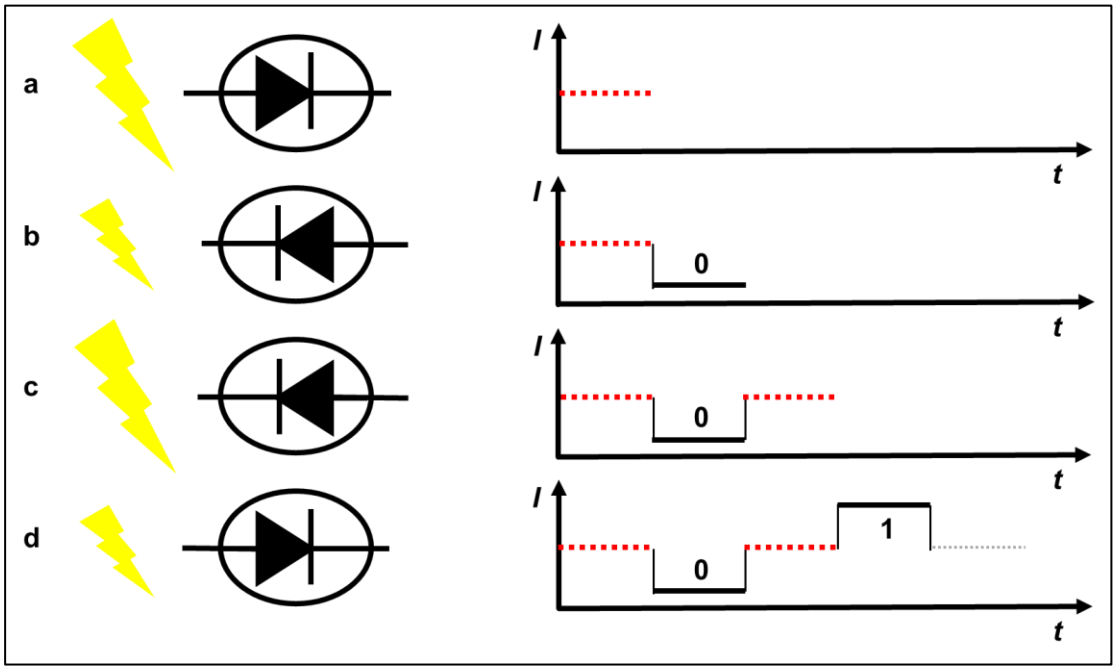
także zmalałoby ich zużycie energii. Ten drugi aspekt jest szczególnie istotny, ponieważ według opracowania SIA (semiconductor association industry) z 2015 r. zapotrzebowanie na energię dla przetwarzania obliczeniowego może już w 2040 r. przekroczyć światową produkcję energii, jeśli tempo globalnej produkcji energii i koszt energetycznego przetwarzania danych nie zmienią się.[ii] Memrystory[4,62] to urządzenia, których przewodność w danej chwili zależy od historii prądu elektrycznego, płynącego przez nie poprzednio, mogące zaoferować rozwiązanie tego problemu. Memrystory można zastosować do przetwarzania w pamięci i w ten sposób ominąć architekturę von Neumanna, co nie tylko obniża koszt energii dla transferu danych pomiędzy pamięcią i jednostkami obliczeniowymi w komputerze, lecz także przyspiesza prędkość przetwarzania. Kilka molekularnych memrystorów już zaprojektowano i wykonano, ale często działają one w niskiej temperaturze lub wymagają do pracy znacznego napięcia zewnętrznego.[13,28,63-65] Mechanizm działania tych systemów bazuje na magnetooporze na poziomie molekularnym, czyli w zasadzie na przełączaniu przez bodźce zewnętrzne stanu spinowego centralnego metalu.[66]

Memrystor można opisać jako kombinację przełącznika i prostownika, dwóch dobrze znanych urządzeń molekularnych. Pojawia się uzasadnione pytanie, czy można zaprojektować cząsteczki o takiej strukturze, by działały jednocześnie jako diody i przełączniki, czyli jako molekularne memrystory. W zintegrowanym urządzeniu przełącznik-prostownik informacje można zapisywać zmieniając polarność urządzenia – a zatem kontrolować kierunek prostowania − przez zorientowany bodziec zewnętrzny, taki jak OEEF (oriented EEF). Następnie, stosując niski potencjał zewnętrzny, można odczytać zapisane dane w postaci wysokiej lub niskiej oporności urządzenia na prąd elektryczny, odpowiadającego zerom lub jedynkom, zależnie od kierunku prostowania, i.e. polarności cząsteczki (**Rysunek 11)**.

[ii] Ten raport już nie jest publicznie dostępny

4.3.3.2 Zespolenie Molekularnego Przełączania i Diod: Memrystor

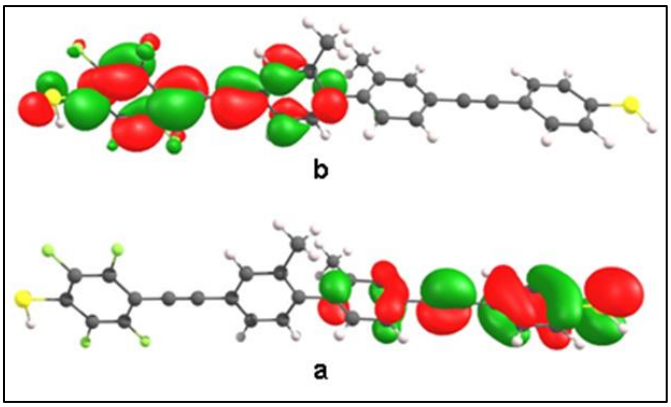
Jak już wspomniano, przełączająca dioda molekularna może być traktowana jak memrystor. W tej części omówię rolę generowanego lokalnego pola elektryczngo (designed local electric field, D-LEF), w modyfikacji struktury cząsteczki, tak aby działała jednocześnie jako dioda i przełącznik. W zintegrowanym urządzeniu typu przełącznik-prostownik informację można zapisać zmieniając polarność urządzenia, kontrolując w ten sposób polarność prostowania, przez bodziec zewnętrzny taki jak EEF.



Rysunek 11. Schematyczne przedstawienie mechanizmu działania przełączających diod molekularnych (molekularnych elektrycznych memrystorów). (a) Wysokie OEEF może zmienić orientację diody. Podczas gdy przyłożone jest wysokie OEEF, prąd (natężenie) płynący przez diodę nie jest zapisywany; czerwona przerywana linia na diagramach pokazujących prąd (I) jako funkcję czasu (t) ilustruje ten okres. (b) Prąd płynący przez urządzenie jest odczytywany bodźcem o niskim-napięciu, niewystarczającym by zmienić orientację diody. Stan niskiej przewodności (wysokiej oporności) przedstawia zero (ciągła czarna pozioma linia). (c) Odwrócone wysokie OEEF zostaje przyłożone aby przywrócić orientację molekularnej diody, tak jak na rysunku (a); na tym etapie nie zapisuje się prądu. (d) Prąd płynący przez urządzenie jest ponownie odczytywany sygnałem o niskim

napięciu. Wysoka przewodność (niska oporność) przedstawia jedynkę. Ten sam cykl może być wielokrotnie powtarzany do zapisywania/przetwarzania danych.

Standardowe diody molekularne, znane jako diody molekularne Avirama-Ratnera,[1] składają się z dwóch części cząsteczki, o nadmiarze i niedoborze elektronów, podobnie do n- i p-typu półprzewodników, oddzielonych barierą, którą jest zwykle wiązanie **σ**. W terminologii MO bariera oznacza, że HOMO i LUMO są rozdzielone i zlokalizowane na różnych częściach molekuły (**Rysunek 12)**.



Rysunek 12. (a) HOMO i (b) LUMO diody molekularnej Avirama-Ratnera. HOMO jest zlokalizowany na części cząsteczki o nadmiarze, a LUMO - na części o niedoborze elektronów.

4.3.3.3. Problem Endohedralnych Fullerenów jako Przełączających Diod

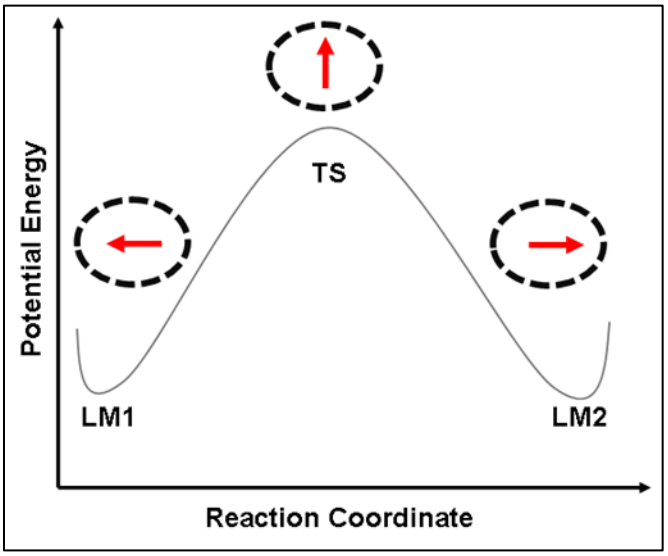
W diodzie Avirama-Ratnera aby odwrócić prostowanie należy zamienić położenie HOMO i LUMO. Mimo, że odwrócenia prostowania w molekularnych diodach dotychczas nie zaobserwowano, opisano już kilka przykładów w pewnym stopniu podobnego zjawiska. W szczególności, wykazano eksperymentalnie, że w molekułach $Tb@C_{82}$[67] i $Sc3N@C_{80}$[68] prąd płynący przez fullereny zmienia się pod wpływem zmian pozycji endohedralnego jonu/klastra, a względna pozycja endohedralnego związku może być kontrolowana przy pomocy OEEF poprzez sondę STM. Niestety, bariera energetyczna na przełączanie tych układów jest wyjątkowo niska i RR diody, dość mały, nie

wystarcza do przechowywania/przetwarzania danych w realnym komputerze. Wraz ze współpracownikami analizowaliśmy **in silico,** jak należy poprawić charakterystykę endohedralnych fullerenów, by zrobić z nich właściwe molekularne memrystory.[H4,H7][35,69] Aby jednocząsteczkowy memrystor był praktyczny wymagane są dwie kluczowe cechy, mianowicie: względnie wysoka bariera energetyczna na przełączanie i wysoki RR diody. W idealnym urządzeniu pamięci bariera energetyczna dla kasowania danych w urządzeniu musi wynosić w określonej temperaturze $50kT_0$, gdzie k to stała Boltzmanna, a T_0 oznacza temperaturę działania w kelwinach. Taka bariera energetyczna gwarantuje, że dane pozostaną nienaruszone przez co najmniej 10 lat w temperaturze równej lub niższej niż T_0. Przy zwykłej temperaturze pracy komputera (T_0 = 70°C do 110°C)[70], 50kT odpowiada barierze energetycznej ~34 do 38 kcal.mol^{-1}. Jeśli bariera energetyczna jest o połowę mniejsza, czas życia pamięci maleje do kilku dni, ponieważ zależność między obiema wielkościami jest wykładnicza. Z drugiej strony, ta bariera energetyczna musi być przekroczona za każdym razem, gdy dane są zapisywane lub planowo usuwane z jednostki pamięci.

Współczynnik prostowania (RR) może być poprawiony przez zwiększenie separacji ładunków w fullerenach, pomimo braku wiązania **σ** dzielącego części klatki fullerenowej o nadmiarze od tej o niedoborze elektronów. Wiadomo, że niektóre fullereny zachowują się jak jednocząsteczkowe diody, chociaż mechanizm prostowania w tych związkach jest inny niż w diodzie Avirama-Ratnera.[71,72] W sferycznych fullerenach, jak C_{60} lub Ih-C_{80} , endohedralne związki nie oddziałują najsilniej z żadną konkretną częścią fullerenu, zatem szybko wirują lub pozostają blisko środka fullerenu.[73] W takim przypadku układ zachowuje wysoką symetrię lub bardzo niską barierę energetyczną dla przemieszczania endohedralnego związku, a HOMO i LUMO nie są rozłożone asymetrycznie w klatce i cząsteczka nie zachowuje się jak dioda. Aby zrobić przełączającą diodę ze sferycznego fullerenu, należy złamać symetrię układu albo zakotwiczając cząsteczkę na powierzchni,[74] przez

asymetryczną funkcjonalizację klatki fullerenu,[75,76] albo stosując EEFs[73] by utrzymać endohedralne związki w zetknięciu z określoną częścią klatki fullerenu. Przykładowy wielostanowy jednocząsteczkowy przełącznik na bazie Li@C_{60} osadzonego na powierzchni (111) złota, działający w temperaturze ciekłego helu, został już opisany.[74]

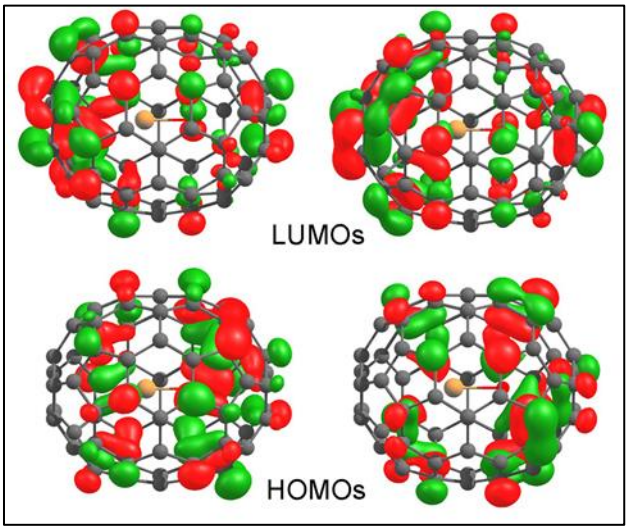
Bariera energetyczna na przełączanie endohedralnego fullerenu może być podwyższona przez zastosowanie elipsoidalnej klatki fullerenu.[H4].[35] Elipsoidalne fullereny mają większą gęstość elektronową w zakrzywionej polarnej części, z którą najczęściej oddziałują jony metaliczne.[67,77–79] Z drugiej strony, jeśli liniowa cząsteczka jest uwięziona wewnątrz eliptycznego fullerenu, układ będzie miał (co najmniej) dwa lokalne minima, odpowiadające konformacjom, w których liniowa molekuła leży niemal wzdłuż najdłuższej lub najkrótszej osi symetrii fullerenu (**Rysunek 13)**.



Rysunek 13. Schematyczne przedstawienie powierzchni energii potencjalnej dla liniowej cząsteczki uwięzionej wewnątrz eliptycznego fullerenu jako funkcji obrotu endohedralnej cząsteczki wewnątrz fullerenu.

Wysokość bariery w tych związkach silnie zależy od wielkości i rodzaju atomów endohedralnej cząsteczki. Jeśli uwięziona cząsteczka jest cząsteczką polarną lub jonem, jej orientacja/pozycja

wewnątrz fullerenu może być kontrolowana przez OEEF.[H4,H7].[35,67-69,73,74] Polarna endohedralna cząsteczka może polaryzować gęstość elektronową klatki fullerenu[80] i praktycznie rozdzielić orbitale HOMO i LUMO, w ten sposób ustalając D-LEF cząsteczki (**Rysunek 14)**. Skupię się tutaj na polarnych endohedralnych związkach typu MX (M=metal, X=niemetal). Pierwsze przykłady endohedralnych fullerenów zawierających bardzo polarne cząsteczki zaobserwowano niedawno w fazie gazowej, stosując spektrometrię mas. Dotychczas nie otrzymano jednak dostatecznych ilości tych związków, by można było je scharakteryzować. Należą do nich $LuCl@C_{90}$,[81] $NaCl@C^{+}_{2n}$ (2n = 120 − 244), $NaBr@C^{+}_{2n}$ (2n = 110 − 240) i $NaI@C^{+}_{2n}$ (2n = 116 − 198)[82]. Spośród tych związków zbadano szczegółowo tylko strukturę $LuCl@C_{90}$, który mógłby posłużyc do produkcji urządzeń, ale odpowiedź na OEEF i właściwości prostownicze wszystkich związków nie były jeszcze badane.



Rysunek 14. $MgO@C_{70}$; zdegenerowane orbitale HOMO i LUMO, skumulowane odpowiednio wokół atomów tlenu i metalu.

Podczas gdy otrzymywanie wykorzystujących EEF molekularnych memrystorów w eksperymencie jest ograniczone i wymaga skomplikowanych metod separacji i oczyszczania badanych cząsteczek, obliczenia metodami "z pierwszych zasad" (dalej first principles) pozwalają przewidywać ich

możliwości jako potencjalnych urządzeń memrystorowych. Badaliśmy w obliczeniach first principles odpowiedź na OEEF różnych cząsteczek uwięzionych wewnątrz C_{70} , modelowego eliptycznego fullerenu, i analizowaliśmy ich właściwości prostownicze w obliczeniach metodą nierównowagowych funkcji Greena (NEGF) [**H**4,**H**7].[35,69]. Wstępna analiza różnych dipolarnych cząsteczek uwięzionych wewnątrz C_{70} wykazała, że EEF może wpływać na energię i orientację tylko dla cząsteczek typu MX (M = metal, X = niemetal). Energia układów zawierających polarne cząsteczki organiczne, takie jak acetonitryl, które mają umiarkowany moment dipolowy, wykazuje słaby wpływ OEEF na zmianę kierunku uwięzionej cząsteczki. Cząsteczki typu MX są często stabilne w wysokiej temperaturze w fazie gazowej, w której wykonuje się syntezę fullerenu; w innym przypadku trzeba wykonywać uciążliwe zabiegi, aby uwięzić w fullerenie pożądany związek[83–85].

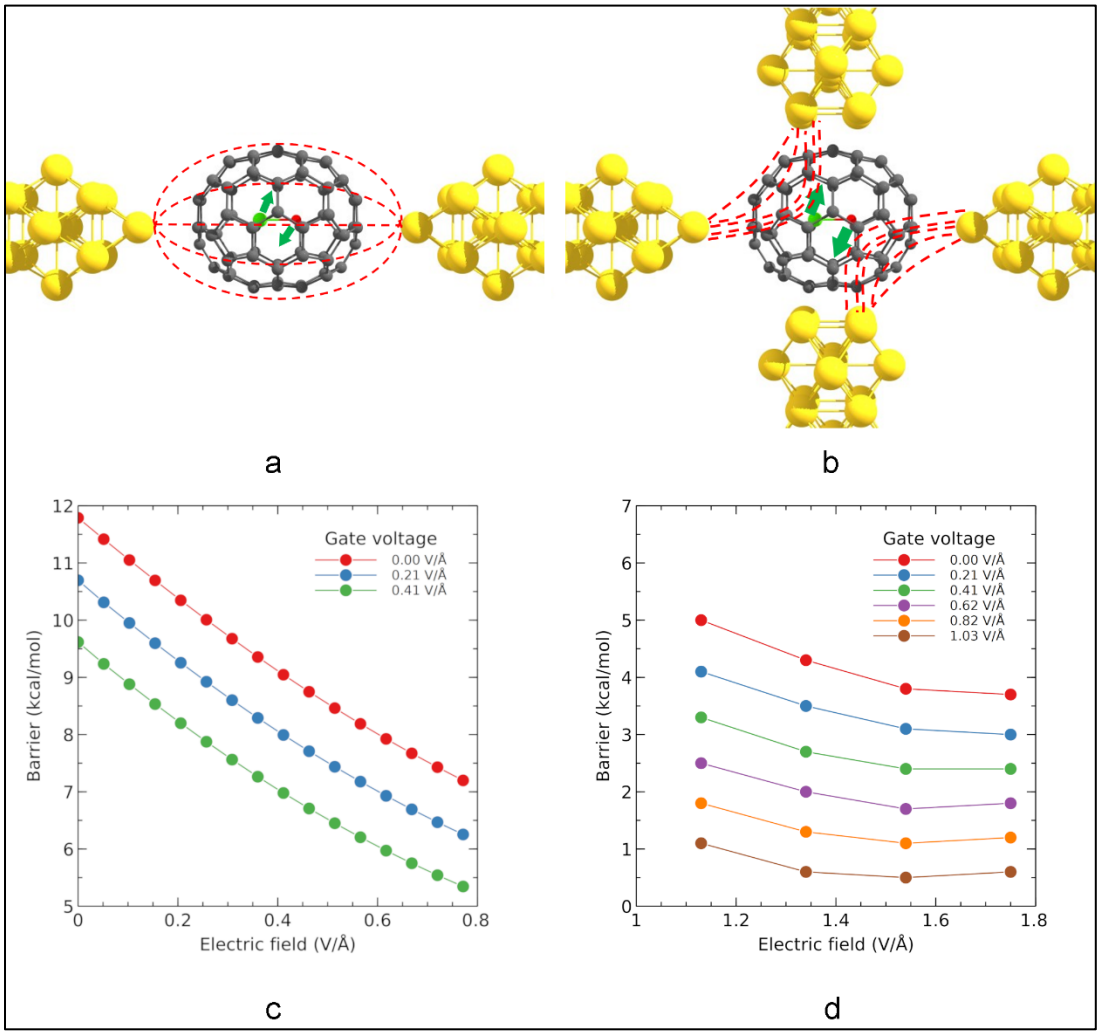
4.3.3.4. Odpowiedź Fullerenowych układów MX@Cn na OEEF

W obecności EEF energia każdej molekuły o założonej i ustalonej geometrii może być przedstawiona w postaci szeregu, wiążącego ją z wielkością przyłożonego EEF i własnościami elektrycznymi charakteryzującymi odpowiedź cząsteczki (D-LEF), czyli momentem dipolowym, polaryzowalnością i hiperpolaryzowalnościami molekuły: [**H**7][69]

$$E = E_0 - \mu_i F_i - \frac{1}{2}\alpha_{ij}F_iF_j - \frac{1}{6}\beta_{ijk}F_iF_jF_k - \frac{1}{24}\gamma_{ijkl}F_iF_jF_kF_l \ldots \qquad \textbf{(16)}$$

E i E_0 oznaczają odpowiednio energię w obecności i bez pola elektrycznego; μ_i oznacza trwały moment dipolowy w kierunku i; α oznacza polaryzowalność, a β i γ to wyższego rzędu hiperpolaryzowalności. $F_{i,j,k,l}$ jest natężeniem pola elektrycznego przyłożonego w kierunkach *i, j, k, l.* Wielkość polaryzowalności i hiperpolaryzowalności wyższego rzędu molekuły określa wielkość indukowanego w cząsteczce momentu dipolowego. Gdy natężenie EEF rośnie, wzrasta także znaczenie trzeciego i dalszych członów w **równaniu (16)**. Im większa jest wartość polaryzowalności i

hiperpolaryzowalności, tym niższe jest pole elektryczne, przy którym indukowany moment dipolowy ma już większe znaczenie od trwałego dipola.



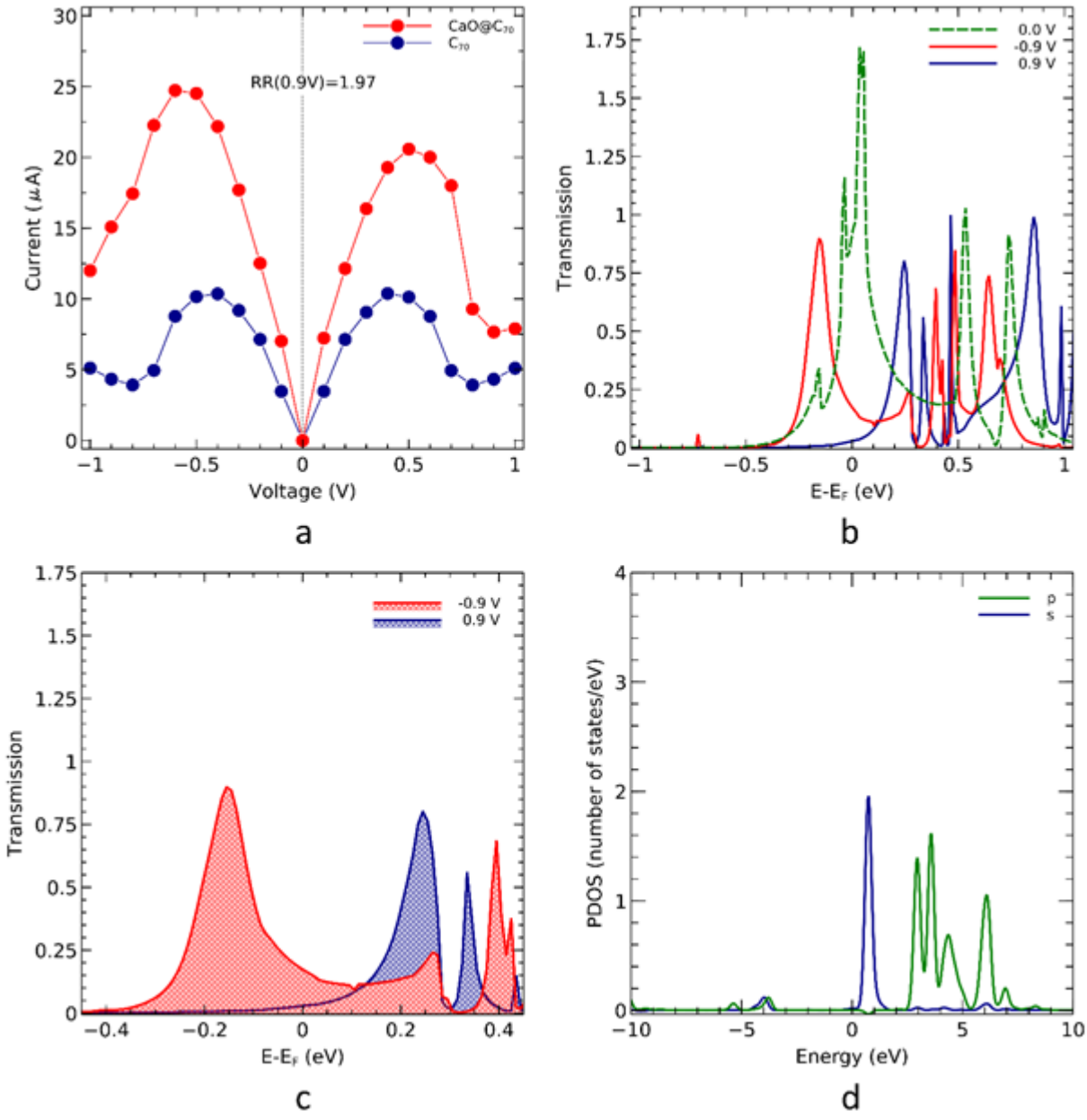
Rysunek 15. Schematyczne przedstawienie dwu-terminalowego (a) i trzy-terminalowego (b) urządzenia na bazie MX@C_{70}. EEF przedstawiają linie przerywane, a moment obrotowy działający na MX ilustrują zielone strzałki. W zakresie niskich EEF przewidywana odpowiedź bariery przełączania na OEEF jest w przybliżeniu liniowa w LiCl@C_{70}, gdyż energia TS maleje szybciej niż energia lokalnego minimum, (c), a gdy EEF staje się silniejsze, wykazuje zachowanie wielomianowe wyższego rzędu (d).

W serii modelowych cząsteczek, MX@C_{70}, energie zmieniają się z OEEF działającym wzdłuż głównej osi symetrii C_{70} w różnym stopniu, zależnie od ułożenia endohedralnego MX względem EEF. Jeśli trwały moment dipolowy MX jest antyrównoległy do polarności OEEF, cząsteczki się stabilizują. Gdy trwały moment dipolowy MX jest równoległy do OEEF, cząsteczki stabilizują się w mniejszym stopniu, ponieważ drugi człon w **równaniu (16),** czyli trwały moment dipolowy, działa niekorzystnie, ale człony determinujące indukowany moment dipolowy zawsze działają korzystnie w dużej cząsteczce jak C_{70}. Struktura TS z MX prawie prostopadłym do kierunku OEEF ma inną szybkość odpowiedzi. Z powodu różnych szybkości zmian energii między różnymi konformacjami MX@C_{70} w obecności OEEF, modelowa bariera energetyczna dla rotacji MX wewnątrz fullerenu powinna znikać. **Rysunek 16** przedstawia zachowanie CaO@C_{70} w obecności OEEF przyłożonego przez dwie elektrody. Niekiedy bariera energetyczna przełączania nie znika tak łatwo [**H**4][35], i by obniżyć bardziej barierę energetyczną na przełączanie, może być przydatne OEEF drugiej bramki w trzy-terminalowym urządzeniu, by stabilizować przełączanie TS (**Rysunek 16**b)[**H**7][69]. **Rysunki 16** c i d pokazują redukcję bariery energetycznej przełączania jako funkcję natężenia OEEF z napięciem bramki i bez.

4.3.3.5. Mechanizm Prostowania

Obliczenia metodą nierównowagowych funkcji Greena na poziomie DFT wskazują, że związki MX@C_{70} działają jako prostownik, chociaż ich budowa różni się od zwykłych diod molekularnych (**Rysunek 16)**. Właściwości prostownicze wynikają z odpowiedzi na OEEF orbitali granicznych endohedralnych fullerenów. Ostatnio zidentyfikowano trzy różne mechanizmy prostowania. [**H**7][69] W grupie fullerenów energia HOMO obniża się w zakresie stosowanego napięcia początkowego. W tych związkach OEEF wpływa na energię wysoce polarnych orbitali HOMO, co z kolei wpływa na

gęstość kanałów przewodzących. W drugiej grupie związków to samo zjawisko zachodzi dla orbitali LUMO; a trzecia grupa endohedralnych fullerenów, które mają względnie niską przerwę energetyczną HOMO-LUMO korzysta z zamiany między przewodnością HOMO a przewodnością LUMO, gdy zmienia się polarność zewnętrznego napięcia. W tej ostatniej grupie obserwujemy najwyższe współczynniki prostowania, między 2 i 2.5. [H7][69]



Rysunek 16. Charakterystyka *I–V* CaO@C70 w porównaniu z C70 (a). Widma transmisyjne CaO@C70 w całym zakresie napięcia wstępnego (b), i dla napięcia wstępnego ±0.45 V, dla którego zaobserwowano najbardziej efektywne prostowanie (c). Wyrażona poprzez orbitale atomowe cząstkowa gęstość stanów dla tego związku wykazuje wyraźnie dominację orbitali 4*s* wapnia przy zerowym napięciu (d).

4.3.3.6. Memrystory Fullerenowe nie są tylko pomysłem

Idea, by użyć endohedralnego fullerenu jako molekularnego memrystora wydawała się raczej niezwykła w 2019 r., gdy przyjęto do druku najważniejszą pracę tego projektu. Główne zastrzeżenia recenzentów dotyczyły praktycznego wykonania takiego urządzenia i tego, czy to urządzenie w ogóle da się wykonać. W nowej publikacji w Nature Nanotechnology[86] opisano urządzenie opierające się na zaproponowanej przez nas architekturze, działające przez zewnętrzne pole elektryczne i kontrolowane przez elektrodę bramki. Główną wadą opisanego urządzenia jest jednak to, że wybrany fulleren, Gd@C_{82}, nie ma właściwej bariery energetycznej na przełączanie. Urządzenie pozostaje zatem aktywne tylko w niskiej temperaturze, T = 1.6 K. Problem niskich temperatur może rozwiązać użycie liniowych dipolarnych molekuł lub konkretnych atomów, co będzie omawiane w najbliższej publikacji.

4.3.4. Perspektywy: czy Endohedralne Fullereny są Najlepsze?

Poza typowymi dla elektroniki molekularnej przeszkodami, zastosowanie układów MX@C_n w praktyce stwarza dodatkowe problemy. Po pierwsze, synteza fullerenów, zwłaszcza MX@C_n , jak też separacja cząsteczek będących celem syntetycznym okazały się trudnym zadaniem.[81,82] Niezależnie od tego problemu, współczynniki prostowania nie są atrakcyjne w ukladach MX@C_{70} oraz w ostatnio

opisanym urządzeniu na bazie $Gd@C_{82}$[86]. Jednakże, to może się zmienić w bardziej polaryzowalnych fullerenach jak C_{90}. Poważniejszym problemem jest jednakże wielkość bariery energetycznej cząsteczek MX wewnątrz C_{70}. Nasze obliczenia first-principles wskazują, że wewnętrzne bariery energetyczne (w nieobecności OEEF) są rzędu 17 kcal/mol. Jeśli bariery są wyższe, bariery nie da się usunąć przez OEEF. Z drugiej strony, 17 kcal/mol wystarczy, aby w temperaturze pracy komputerów utrzymać stan pamięci tylko przez kilka dni. Aby rozwiązać problem bariery energetycznej, można stworzyć podobne układy, w których wiązania kowalencyjne są tworzone/zrywane, poprawiając w ten sposób właściwości molekularnych memrystorów. W swoich szeroko zakrojonych badaniach w ciągu ostatnich kilku lat scharakteryzowałem będące celem syntetycznym cząsteczki o pożądanych właściwościach, stworzone na bazie nienaturalnych aminokwasów. Mam zamiar kontynuować te badania w ramach grantu typu OPUS, który otrzymałem w 2021 r..

4.3.5. Bibliografia

(1) Aviram, A.; Ratner, M. A. Molecular Rectifiers. *Chem. Phys. Lett.* **1974**, *29* (2), 277–283. https://doi.org/10.1016/0009-2614(74)85031-1.

(2) Collier, C. P.; Wong, E. W.; Belohradský, M.; Raymo, F. M.; Stoddart, J. F.; Kuekes, P. J.; Williams, R. S.; Heath, J. R. Electronically Configurable Molecular-Based Logic Gates. *Science* **1999**, *285* (5426), 391–394. https://doi.org/10.1126/science.285.5426.391.

(3) Stewart, D. R.; Ohlberg, D. A. A.; Beck, P. A.; Chen, Y.; Williams, R. S.; Jeppesen, J. O.; Nielsen, K. A.; Stoddart, J. F. Molecule-Independent Electrical Switching in Pt/Organic Monolayer/Ti Devices. *Nano Lett.* **2004**, *4* (1), 133–136. https://doi.org/10.1021/nl034795u.

(4) Strukov, D. B.; Snider, G. S.; Stewart, D. R.; Williams, R. S. The Missing Memristor Found. *Nature* **2008**, *453* (7191), 80–83. https://doi.org/10.1038/nature06932.

(5) Joachim, C.; Gimzewski, J. K.; Aviram, A. Electronics Using Hybrid-Molecular and Mono-Molecular Devices. *Nature* **2000**, *408* (6812), 541–548. https://doi.org/10.1038/35046000.

(6) Nijhuis, C. A.; Reus, W. F.; Barber, J. R.; Dickey, M. D.; Whitesides, G. M. Charge Transport and Rectification in Arrays of SAM-Based Tunneling Junctions. *Nano Lett.* **2010**, *10* (9), 3611–3619. https://doi.org/10.1021/nl101918m.

(7) Aradhya, S. V.; Venkataraman, L. Single-Molecule Junctions beyond Electronic Transport. *Nat. Nanotechnol.* **2013**, *8* (6), 399–410. https://doi.org/10.1038/nnano.2013.91.

(8) Casalini, S.; Bortolotti, C. A.; Leonardi, F.; Biscarini, F. Self-Assembled Monolayers in Organic Electronics. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46* (1), 40–71. https://doi.org/10.1039/C6CS00509H.

(9) Xiang, D.; Wang, X.; Jia, C.; Lee, T.; Guo, X. Molecular-Scale Electronics: From Concept to Function. *Chem. Rev.* **2016**, *116* (7), 4318–4440. https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00680.

(10) Vilan, A.; Aswal, D.; Cahen, D. Large-Area, Ensemble Molecular Electronics: Motivation and Challenges. *Chem. Rev.* **2017**, *117* (5), 4248–4286. https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00595.

(11) Richter, S.; Mentovich, E.; Elnathan, R. Realization of Molecular-Based Transistors. *Adv. Mater.* **2018**, *30* (41), 1706941. https://doi.org/10.1002/adma.201706941.

(12) Jia, C.; Migliore, A.; Xin, N.; Huang, S.; Wang, J.; Yang, Q.; Wang, S.; Chen, H.; Wang, D.; Feng, B.; Liu, Z.; Zhang, G.; Qu, D.-H.; Tian, H.; Ratner, M. A.; Xu, H. Q.; Nitzan, A.; Guo, X. Covalently Bonded Single-Molecule Junctions with Stable and Reversible Photoswitched Conductivity. *Science* **2016**, *352* (6292), 1443–1445. https://doi.org/10.1126/science.aaf6298.

(13) Goswami, S.; Matula, A. J.; Rath, S. P.; Hedström, S.; Saha, S.; Annamalai, M.; Sengupta, D.; Patra, A.; Ghosh, S.; Jani, H.; Sarkar, S.; Motapothula, M. R.; Nijhuis, C. A.; Martin, J.; Goswami, S.; Batista, V. S.; Venkatesan, T. Robust Resistive Memory Devices Using Solution-Processable Metal-Coordinated Azo Aromatics. *Nat. Mater.* **2017**, *16* (12), 1216–1224. https://doi.org/10.1038/nmat5009.

(14) Wang, B.; Huang, W.; Chi, L.; Al-Hashimi, M.; Marks, T. J.; Facchetti, A. High-k Gate Dielectrics for Emerging Flexible and Stretchable Electronics. *Chem. Rev.* **2018**, *118* (11), 5690–5754. https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00045.

(15) Fraysse, S.; Coudret, C.; Launay, J.-P. Synthesis and Properties of Dinuclear Complexes with a Photochromic Bridge: An Intervalence Electron Transfer Switching "On" and "Off." *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, *2000* (7), 1581–1590. https://doi.org/10.1002/1099-0682(200007)2000:7<1581::AID-EJIC1581>3.0.CO;2-2.

(16) Jia, C.; Wang, J.; Yao, C.; Cao, Y.; Zhong, Y.; Liu, Z.; Liu, Z.; Guo, X. Conductance Switching and Mechanisms in Single-Molecule Junctions. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52* (33), 8666–8670. https://doi.org/10.1002/anie.201304301.

(17) Gilat, S. L.; Kawai, S. H.; Lehn, J.-M. Light-Triggered Electrical and Optical Switching Devices. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, *0* (18), 1439–1442. https://doi.org/10.1039/C39930001439.

(18) Leung, K. C.-F.; Chak, C.-P.; Lo, C.-M.; Wong, W.-Y.; Xuan, S.; Cheng, C. H. K. PH-Controllable Supramolecular Systems. *Chem. – Asian J.* **2009**, *4* (3), 364–381. https://doi.org/10.1002/asia.200800320.

(19) Brooke, R. J.; Szumski, D. S.; Vezzoli, A.; Higgins, S. J.; Nichols, R. J.; Schwarzacher, W. Dual Control of Molecular Conductance through PH and Potential in Single-Molecule Devices. *Nano Lett.* **2018**, *18* (2), 1317–1322. https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.7b04995.

(20) Balzani, V.; Gómez-López, M.; Stoddart, J. F. Molecular Machines. *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31* (7), 405–414. https://doi.org/10.1021/ar970340y.

(21) Schwarz, F.; Kastlunger, G.; Lissel, F.; Egler-Lucas, C.; Semenov, S. N.; Venkatesan, K.; Berke, H.; Stadler, R.; Lörtscher, E. Field-Induced Conductance Switching by Charge-State Alternation in Organometallic Single-Molecule Junctions. *Nat. Nanotechnol.* **2016**, *11* (2), 170–176. https://doi.org/10.1038/nnano.2015.255.

(22) Sun, J.; Liu, Z.; Liu, W.-G.; Wu, Y.; Wang, Y.; Barnes, J. C.; Hermann, K. R.; Goddard, W. A.; Wasielewski, M. R.; Stoddart, J. F. Mechanical-Bond-Protected, Air-Stable Radicals. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139* (36), 12704–12709. https://doi.org/10.1021/jacs.7b06857.

(23) Wang, Y.; Frasconi, M.; Stoddart, J. F. Introducing Stable Radicals into Molecular Machines. *ACS Cent. Sci.* **2017**, *3* (9), 927–935. https://doi.org/10.1021/acscentsci.7b00219.

(24) Lipke, M. C.; Wu, Y.; Roy, I.; Wang, Y.; Wasielewski, M. R.; Stoddart, J. F. Shuttling Rates, Electronic States, and Hysteresis in a Ring-in-Ring Rotaxane. *ACS Cent. Sci.* **2018**, *4* (3), 362–371. https://doi.org/10.1021/acscentsci.7b00535.

(25) Artés, J. M.; López-Martínez, M.; Díez-Pérez, I.; Sanz, F.; Gorostiza, P. Conductance Switching in Single Wired Redox Proteins. *Small* **2014**, *10* (13), 2537–2541. https://doi.org/10.1002/smll.201303753.

(26) Li, Y.; Wang, H.; Wang, Z.; Qiao, Y.; Ulstrup, J.; Chen, H.-Y.; Zhou, G.; Tao, N. Transition from Stochastic Events to Deterministic Ensemble Average in Electron Transfer Reactions

Revealed by Single-Molecule Conductance Measurement. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2019**, *116* (9), 3407–3412. https://doi.org/10.1073/pnas.1814825116.

(27) Ambrosi, E.; Bartlett, P.; Berg, A. I.; Brivio, S.; Burr, G.; Deswal, S.; Deuermeier, J.; Haga, M.; Kiazadeh, A.; Kissling, G.; Kozicki, M.; Foroutan-Nejad, C.; Gale, E.; Gonzalez-Velo, Y.; Goossens, A.; Goux, L.; Hasegawa, T.; Hilgenkamp, H.; Huang, R.; Ibrahim, S.; Ielmini, D.; Kenyon, A. J.; Kolosov, V.; Li, Y.; Majumdar, S.; Milano, G.; Prodromakis, T.; Raeishosseini, N.; Rana, V.; Ricciardi, C.; Santamaria, M.; Shluger, A.; Valov, I.; Waser, R.; Williams, R. S.; Wouters, D.; Yang, Y.; Zaffora, A. Electrochemical Metallization ReRAMs (ECM) - Experiments and Modelling: General Discussion. *Faraday Discuss.* **2019**. https://doi.org/10.1039/C8FD90059K.

(28) Miyamachi, T.; Gruber, M.; Davesne, V.; Bowen, M.; Boukari, S.; Joly, L.; Scheurer, F.; Rogez, G.; Yamada, T. K.; Ohresser, P.; Beaurepaire, E.; Wulfhekel, W. Robust Spin Crossover and Memristance across a Single Molecule. *Nat. Commun.* **2012**, *3*, 938. https://doi.org/10.1038/ncomms1940.

(29) Shaik, S.; de Visser, S. P.; Kumar, D. External Electric Field Will Control the Selectivity of Enzymatic-Like Bond Activations. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126* (37), 11746–11749. https://doi.org/10.1021/ja047432k.

(30) Shaik, S.; Mandal, D.; Ramanan, R. Oriented Electric Fields as Future Smart Reagents in Chemistry. *Nat. Chem.* **2016**, *8* (12), 1091–1098. https://doi.org/10.1038/nchem.2651.

(31) Hirao, H.; Chen, H.; Carvajal, M. A.; Wang, Y.; Shaik, S. Effect of External Electric Fields on the C−H Bond Activation Reactivity of Nonheme Iron−Oxo Reagents. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (11), 3319–3327. https://doi.org/10.1021/ja070903t.

(32) Foroutan-Nejad, C.; Marek, R. Potential Energy Surface and Binding Energy in the Presence of an External Electric Field: Modulation of Anion–π Interactions for Graphene-Based Receptors. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16* (6), 2508–2514. https://doi.org/10.1039/C3CP52671B.

ps://doi.org/10.1039/C5SC02563J.

(33) Foroutan-Nejad, C.; Novák, M.; Marek, R. Comment on "Some Unexpected Behavior of the Adsorption of Alkali Metal Ions onto the Graphene Surface under the Effect of External Electric Field." *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119* (10), 5752–5754. https://doi.org/10.1021/jp511541p.

(34) Novák, M.; Foroutan-Nejad, C.; Marek, R. Modulating Electron Sharing in Ion-π-Receptors via Substitution and External Electric Field: A Route toward Bond Strengthening. *J. Chem. Theory Comput.* **2016**, *12* (8), 3788–3795. https://doi.org/10.1021/acs.jctc.6b00586.

(35) Foroutan-Nejad, C.; Andrushchenko, V.; Straka, M. Dipolar Molecules inside C70: An Electric Field-Driven Room-Temperature Single-Molecule Switch. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18* (48), 32673–32677. https://doi.org/10.1039/C6CP06986J.

(36) *Molecular Switches*; Feringa, B. L., Browne, W. R., Eds.; Wiley-VCH, 2011.

(37) Foroutan-Nejad, C. Al42−; the Anion–π Interactions and Aromaticity in the Presence of Counter Ions. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14* (27), 9738–9748. https://doi.org/10.1039/C2CP40511C.

(38) Peles-Lemli, B.; Kánnár, D.; Nie, J. C.; Li, H.; Kunsági-Máté, S. Some Unexpected Behavior of the Adsorption of Alkali Metal Ions onto the Graphene Surface under the Effect of External Electric Field. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117* (41), 21509–21515. https://doi.org/10.1021/jp403856e.

(39) Bader, R. F. W. *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*; Clarendon Press: Oxford; New York, 1990.

(40) Foroutan-Nejad, C.; Badri, Z.; Marek, R. Multi-Center Covalency: Revisiting the Nature of Anion–π Interactions. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17* (45), 30670–30679. https://doi.org/10.1039/C5CP05777A.

(41) Akamatsu, M.; Sakai, N.; Matile, S. Electric-Field-Assisted Anion−π Catalysis. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139* (19), 6558–6561. https://doi.org/10.1021/jacs.7b02421.

(42) López-Andarias, J.; Frontera, A.; Matile, S. Anion−π Catalysis on Fullerenes. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139* (38), 13296–13299. https://doi.org/10.1021/jacs.7b08113.

(43) Cotelle, Y.; Benz, S.; Avestro, A.-J.; Ward, T. R.; Sakai, N.; Matile, S. Anion–π Catalysis of Enolate Chemistry: Rigidified Leonard Turns as a General Motif to Run Reactions on Aromatic Surfaces. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55* (13), 4275–4279. https://doi.org/10.1002/anie.201600831.

(44) Bader, R. F. W.; Stephens, M. E. Spatial Localization of the Electronic Pair and Number Distributions in Molecules. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97* (26), 7391–7399. https://doi.org/10.1021/ja00859a001.

(45) Badri, Z.; Foroutan-Nejad, C. Unification of Ground-State Aromaticity Criteria – Structure, Electron Delocalization, and Energy – in Light of the Quantum Chemical Topology. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18* (17), 11693–11699. https://doi.org/10.1039/C5CP05222J.

(46) Francisco, E.; Menéndez Crespo, D.; Costales, A.; Martín-Pendás, Á. A Multipolar Approach to the Interatomic Covalent Interaction Energy. *J. Comput. Chem.* **2017**, *38* (11), 816–829. https://doi.org/10.1002/jcc.24758.

(47) Blanco, M. A.; Martín Pendás, A.; Francisco, E. Interacting Quantum Atoms: A Correlated Energy Decomposition Scheme Based on the Quantum Theory of Atoms in Molecules. *J. Chem. Theory Comput.* **2005**, *1* (6), 1096–1109. https://doi.org/10.1021/ct0501093.

(48) Shaik, S.; Danovich, D.; Wu, W.; Hiberty, P. C. Charge-Shift Bonding and Its Manifestations in Chemistry. *Nat. Chem.* **2009**, *1* (6), 443–449. https://doi.org/10.1038/nchem.327.

(49) Novák, M.; Marek, R.; Foroutan-Nejad, C. Anti-Electrostatic CH–Ion Bonding in Decorated Graphanes. *Chem. – Eur. J.* **2017**, *23* (59), 14931–14936. https://doi.org/10.1002/chem.201703459.

(50) Novák, M.; Foroutan-Nejad, C.; Marek, R. Solvent Effects on Ion–Receptor Interactions in the Presence of an External Electric Field. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18* (44), 30754–30760. https://doi.org/10.1039/C6CP05781K.

(51) Zhao, Y.; Cotelle, Y.; Avestro, A.-J.; Sakai, N.; Matile, S. Asymmetric Anion-π Catalysis: Enamine Addition to Nitroolefins on π-Acidic Surfaces. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (36), 11582–11585. https://doi.org/10.1021/jacs.5b07382.

(52) Zhao, Y.; Benz, S.; Sakai, N.; Matile, S. Selective Acceleration of Disfavored Enolate Addition Reactions by Anion–π Interactions. *Chem. Sci.* **2015**, *6* (11), 6219–6223. https://doi.org/10.1039/C5SC02563J.

(53) Wang, C.; Miros, F. N.; Mareda, J.; Sakai, N.; Matile, S. Asymmetric Anion–π Catalysis on Perylenediimides. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55* (46), 14422–14426. https://doi.org/10.1002/anie.201608842.

(54) Liu, L.; Cotelle, Y.; Avestro, A.-J.; Sakai, N.; Matile, S. Asymmetric Anion−π Catalysis of Iminium/Nitroaldol Cascades To Form Cyclohexane Rings with Five Stereogenic Centers

Directly on π-Acidic Surfaces. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138* (25), 7876–7879. https://doi.org/10.1021/jacs.6b04936.

(55) Kim, D.; Tarakeshwar, P.; Kim, K. S. Theoretical Investigations of Anion−π Interactions: The Role of Anions and the Nature of π Systems. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108* (7), 1250–1258. https://doi.org/10.1021/jp037631a.

(56) Kim, D.; Lee, E. C.; Kim, K. S.; Tarakeshwar, P. Cation−π−Anion Interaction: A Theoretical Investigation of the Role of Induction Energies. *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111* (32), 7980–7986. https://doi.org/10.1021/jp073337x.

(57) Kim, D. Y.; Singh, N. J.; Kim, K. S. Cyameluric Acid as Anion-π Type Receptor for ClO4− and NO3−: π-Stacked and Edge-to-Face Structures. *J. Chem. Theory Comput.* **2008**, *4* (8), 1401–1407. https://doi.org/10.1021/ct8001255.

(58) Alonso, M.; Pinter, B.; Woller, T.; Geerlings, P.; De Proft, F. Scrutinizing Ion-π and Ion-σ Interactions Using the Noncovalent Index and Energy Decomposition Analysis. *Comput. Theor. Chem.* **2015**, *1053*, 150–164. https://doi.org/10.1016/j.comptc.2014.09.033.

(59) Wheeler, S. E.; Houk, K. N. Are Anion/π Interactions Actually a Case of Simple Charge−Dipole Interactions? *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114* (33), 8658–8664. https://doi.org/10.1021/jp1010549.

(60) Wheeler, S. E.; Bloom, J. W. G. Anion–π Interactions and Positive Electrostatic Potentials of N-Heterocycles Arise from the Positions of the Nuclei, Not Changes in the π-Electron Distribution. *Chem. Commun.* **2014**, *50* (76), 11118–11121. https://doi.org/10.1039/C4CC05304D.

(61) Wheeler, S. E.; Bloom, J. W. G. Toward a More Complete Understanding of Noncovalent Interactions Involving Aromatic Rings. *J. Phys. Chem. A* **2014**, *118* (32), 6133–6147. https://doi.org/10.1021/jp504415p.

(62) Chua, L. O.; Kang, S. M. Memristive Devices and Systems. *Proc. IEEE* **1976**, *64* (2), 209–223. https://doi.org/10.1109/PROC.1976.10092.

(63) Paul, N. D.; Rana, U.; Goswami, S.; Mondal, T. K.; Goswami, S. Azo Anion Radical Complex of Rhodium as a Molecular Memory Switching Device: Isolation, Characterization, and Evaluation of Current–Voltage Characteristics. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (15), 6520–6523. https://doi.org/10.1021/ja212197s.

(64) Toshio, M.; Manuel, G.; Vincent, D.; Martin, B.; Samy, B.; Loïc, J.; Fabrice, S.; Guillaume, R.; Toyo Kazu, Y.; Philippe, O.; Eric, B.; Wulf, W.; Miyamachi, T.; Gruber, M.; Davesne, V.; Bowen, M.; Boukari, S.; Joly, L.; Scheurer, F.; Rogez, G.; Yamada, T. K.; Ohresser, P.; Beaurepaire, E.; Wulfhekel, W. Robust Spin Crossover and Memristance across a Single Molecule. *Nat Commun* **2012**, *3*, 938. https://doi.org/10.1038/ncomms1940.

(65) Goswami, S.; Matula, A. J.; Rath, S. P.; Hedström, S.; Saha, S.; Annamalai, M.; Sengupta, D.; Patra, A.; Ghosh, S.; Jani, H.; Sarkar, S.; Motapothula, M. R.; Nijhuis, C. A.; Martin, J.; Goswami, S.; Batista, V. S.; Venkatesan, T. Robust Resistive Memory Devices Using Solution-Processable Metal-Coordinated Azo Aromatics. *Nat. Mater.* **2017**, *16* (12), 1216–1224. https://doi.org/10.1038/nmat5009.

(66) Schmaus, S.; Bagrets, A.; Nahas, Y.; Yamada, T. K.; Bork, A.; Bowen, M.; Beaurepaire, E.; Evers, F.; Wulfhekel, W. Giant Magnetoresistance through a Single Molecule. *Nat. Nanotechnol.* **2011**, *6* (3), 185–189. https://doi.org/10.1038/nnano.2011.11.

(67) Yasutake, Y.; Shi, Z.; Okazaki, T.; Shinohara, H.; Majima, Y. Single Molecular Orientation Switching of an Endohedral Metallofullerene. *Nano Lett.* **2005**, *5* (6), 1057–1060. https://doi.org/10.1021/nl050490z.

(68) Huang, T.; Zhao, J.; Feng, M.; Popov, A. A.; Yang, S.; Dunsch, L.; Petek, H. A Molecular Switch Based on Current-Driven Rotation of an Encapsulated Cluster within a Fullerene Cage. *Nano Lett.* **2011**, *11* (12), 5327–5332. https://doi.org/10.1021/nl2028409.

(69) Jaroš, A.; Bonab, E. F.; Straka, M.; Foroutan-Nejad, C. Fullerene-Based Switching Molecular Diodes Controlled by Oriented External Electric Fields. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141* (50), 19644–19654. https://doi.org/10.1021/jacs.9b07215.

(70) Williams, R. S. Summary of the Faraday Discussion on New Memory Paradigms: Memristive Phenomena and Neuromorphic Applications. *Faraday Discuss.* **2019**, *213*, 579–587. https://doi.org/10.1039/C8FD90061B.

(71) Zhao, J.; Zeng, C.; Cheng, X.; Wang, K.; Wang, G.; Yang, J.; Hou, J. G.; Zhu, Q. Single C59N Molecule as a Molecular Rectifier. *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *95* (4), 45502. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.95.045502.

(72) Zhong, X.; Pandey, R.; Rocha, A. R.; Karna, S. P. Can Single-Atom Change Affect Electron Transport Properties of Molecular Nanostructures Such as C60 Fullerene? *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1* (10), 1584–1589. https://doi.org/10.1021/jz100360t.

(73) Delaney, P.; Greer, J. C. C60 as a Faraday Cage. *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *84* (3), 431. https://doi.org/10.1063/1.1640783.

(74) Chandler, H. J.; Stefanou, M.; Campbell, E. E. B.; Schaub, R. Li@C 60 as a Multi-State Molecular Switch. *Nat. Commun.* **2019**, *10* (1), 2283. https://doi.org/10.1038/s41467-019-10300-2.

(75) Raggi, G.; Besley, E.; Stace, A. J. The Influence of Hydrogen Atom Addition Has on Charge Switching during Motion of the Metal Atom in Endohedral Ca@C60H4 Isomers. *Phil Trans R Soc A* **2016**, *374* (2076), 20150319. https://doi.org/10.1098/rsta.2015.0319.

(76) Raggi, G.; Stace, A. J.; Bichoutskaia, E. Polarisation Charge Switching through the Motion of Metal Atoms Trapped in Fullerene Cages. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16* (43), 23869–23873. https://doi.org/10.1039/C4CP02672A.

(77) Kaminský, J.; Vícha, J.; Bouř, P.; Straka, M. Properties of the Only Thorium Fullerene, Th@C84, Uncovered. *J. Phys. Chem. A* **2017**, *121* (16), 3128–3135. https://doi.org/10.1021/acs.jpca.7b00346.

(78) Wang, Y.; Morales-Martínez, R.; Zhang, X.; Yang, W.; Wang, Y.; Rodríguez-Fortea, A.; Poblet, J. M.; Feng, L.; Wang, S.; Chen, N. Unique Four-Electron Metal-to-Cage Charge Transfer of Th to a C82 Fullerene Cage: Complete Structural Characterization of Th@C3v(8)-C82. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139* (14), 5110–5116. https://doi.org/10.1021/jacs.6b13383.

(79) Jin, P.; Liu, C.; Li, Y.; Li, L.; Zhao, Y. Th@C76. Computational Characterization of Larger Actinide Endohedral Fullerenes. *Int. J. Quantum Chem.* **2018**, *118* (5), e25501. https://doi.org/10.1002/qua.25501.

(80) Jaroš, A.; Badri, Z.; Lochan Bora, P.; Farajpour Bonab, E.; Marek, R.; Straka, M.; Foroutan-Nejad, C. How Does a Container Affect Acidity of Its Content: Charge-Depletion Bonding Inside Fullerenes. *Chem. – Eur. J.* **2018**, *24* (17), 4245–4249. https://doi.org/10.1002/chem.201706017.

(81) Wang, Y.; Shi, Y.; Fan, X.; Ren, J.; Kong, X. Encapsulation of an Ionic Bond in Fullerenes: What Is the Difference? *Inorg. Chem.* **2019**, *58* (6), 3601–3605. https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b00296.

(82) Fan, X.; Wang, Y.; Kong, X. Generation of Sodium Halide Endohedral Metallofullerenes in the Gas Phase. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **2020**, *n/a* (n/a), e8826. https://doi.org/10.1002/rcm.8826.

(83) Komatsu, K.; Murata, M.; Murata, Y. Encapsulation of Molecular Hydrogen in Fullerene C60 by Organic Synthesis. *Science* **2005**, *307* (5707), 238–240. https://doi.org/10.1126/science.1106185.

(84) Zhang, R.; Murata, M.; Aharen, T.; Wakamiya, A.; Shimoaka, T.; Hasegawa, T.; Murata, Y. Synthesis of a Distinct Water Dimer inside Fullerene C70. *Nat. Chem.* **2016**, *8* (5), 435–441. https://doi.org/10.1038/nchem.2464.

(85) Kurotobi, K.; Murata, Y. A Single Molecule of Water Encapsulated in Fullerene C60. *Science* **2011**, *333* (6042), 613–616. https://doi.org/10.1126/science.1206376.

(86) Zhang, K.; Wang, C.; Zhang, M.; Bai, Z.; Xie, F.-F.; Tan, Y.-Z.; Guo, Y.; Hu, K.-J.; Cao, L.; Zhang, S.; Tu, X.; Pan, D.; Kang, L.; Chen, J.; Wu, P.; Wang, X.; Wang, J.; Liu, J.; Song, Y.; Wang, G.; Song, F.; Ji, W.; Xie, S.-Y.; Shi, S.-F.; Reed, M. A.; Wang, B. A Gd@C 82 Single-Molecule Electret. *Nat. Nanotechnol.* **2020**, 1–6. https://doi.org/10.1038/s41565-020-00778-z.

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

5.1. Kierowanie krajowymi i międzynarodowymi projektami badawczymi oraz udział w takich projektach.

- **2021-2024** 2,200,600 PLN OPUS (48 miesięcy) "Design of Functional Organic Memristors (DOOM)"
- **2020-2023** jeden z Głównych Wykonawców 5,400,000 CZK, Ministry of Education, Republika Czeska (GACR) (36 miesięcy) "Fullerene-based molecular memristors"
- **2018-2019** Główny Wykonawca 420,000 CZK, GAMU E, Prize for excellent results "A unique endohedral fullerene with a negative core and a positive shell"
- **2017-2020** jeden z Głównych Wykonawców 3,615,000 CZK, Ministry of Education, Republika Czeska (GACR) (36 miesięcy) "Novel single-molecule switches based on endohedral fullerenes"
- **Wrzesień 2014** Główny Wykonawca 2,000 € Award from Center of Theoretical and Computational Chemistry (CTCC), Norway, for covering research stay in Norway "Can we recognize a chemical bond on the bases of magnetic response properties"
- **2014-2017** Główny Wykonawca 129,558 € Marie Curie Fellowship (26 miesięcy) "Towards the graphene selective receptors: the role of electric field in non-covalent interactions"

5.2. Staże w zagranicznych instytucjach naukowych

Listopad 2013 i **Wrzesień 2014**
Visiting Researcher, zespół: **Kenneth Ruud**, UiT The Arctic University of Norway, Tromso, Norwegia

Maj - Lipiec 2014:
Visiting Researcher, zespół: **Petr Bouř**, Institute of Organic Chemistry and Biochemistry of the Academy of Sciences, Republika Czeska

Październik 2012 – Listopad 2014:

Staż podoktorski, zespół: **Radek Marek**, National Centre for Biomolecular Research, Faculty of Science, Masaryk University, 625 00 Brno, Republika Czeska

Marzec 2011– Październik 2012

Visiting Researcher, zespół: **Shant Shahbazian**, Shahid Beheshti University, Tehran, Iran Tehran, Iran

5.3. Współpraca z jednostkami naukowymi

5.3.1. Bieżąca współpraca

Prof. **Abhik Ghosh** (Arctic University of Norway-University of Tromsø, Tromsø, Norwegia) **Magnetic Response Properties, Aromaticity, and Chemical Bond Theory**

Prof. **Miquel Solà** (University of Girona, Girona, Hiszpania) **Chemical Bond Theory and Magnetic Response Properties**

Prof. **Ismael Diez-Perez** (Kings College London, W. Brytania) **Molecular Electronics**

Doc. **Michal Straka** (IOCB, Prague, Republika Czeska) **Molecular Electronics**

Prof. **Diego Andrada** (Saarland University, Niemcy) **Chemical Bond Theory**

5.3.2. Uprzednia współpraca

Prof. **Sason Shaik** (Hebrew University of Jerusalem, Jerusalem, Izrael) Chemical Bond Theory

Prof. **Gernot Frenking** (Philipps-Universitat Marburg, Marburg, Niemcy) Chemical Bond Theory

Prof. **Kenneth Ruud** (Arctic University of Norway-University of Tromsø, Tromsø, Norwegia) Magnetic Response Properties

5.3. Nagrody i wyróżnienia

2003-2010 Czołowy student, University of Tehran

2012 2-letnie honorowe czzłonkostwo Royal Society of Chemistry za wkład do chemii fizycznej, jako młody naukowiec

5. 4. Recenzowanie publikacji

Review Editor w **Frontiers of Chemistry**, Nature Publishing Group

Recenzent 270 manuskryptów w Journal of the American Chemical Society, Angewandte Chemie, Nature Communications, Inorganic Chemistry, Chemistry-A European Journal, ACS Applied Nano Materials, The Journal of Organic Chemistry, Journal of Materials Chemistry C, Scientific Reports, i wielu innych.

Pełna lista recenzji jest dostępna przez Publons:

https://publons.com/author/906865/cina-foroutan-nejad#profile

Distinguished Reviewer w latach 2016, 2017 i 2018 wedługPublons Statistics

6. Informacja o osiągnięciach dydaktycznych.

6.1. Promotorstwo

Promotor pracy doktorskiej Martina Nováka

Temat: Effect of external electric fields on chemical bonding (Publikacje 24, 25, 31, 32, 35, i 36)

Promotor pracy doktorskiej Esmaeila F. Bonaba

Temat: Designing molecular devices based on endohedral fullerenes (Publikacje. 38 i 49)

Promotor pomocniczy pracy doktorskiej Pankaj L. Bory

Temat: The effect of intermolecular interactions on magnetic properties of molecules (Publikacja 38)

Promotor pracy magisterskiej Tomaša Jandy

Temat: Surveying energetic and magnetic properties of C_6H_6 isomers (Publikacja 39)

6.2. Wykłady uniwersyteckie

Wykładowca: An Introduction to Quantum and Computational Chemistry, 2014-2020, Masaryk University

Wykładowca: Chemical Bond Theory, 2012-2020, Masaryk University

Wykładowca: Organic Chemistry, 2006-2010 Shahed University, 2010-2012, University of Tehran

Wykładowca: General Chemistry, 2005-2007 Shahed University, 2007-2012, University of Tehran