

Autoreferat pracy doktorskiej zatytułowanej:

**Application of quantum crystallography methods for the detection of relativistic effects and description of aurophilic interactions for model crystal structures with heavy atoms.**

Tytuł w języku polskim:

**Zastosowanie metod krystalografii kwantowej do detekcji efektów relatywistycznych oraz opisu oddziaływań aurofilowych dla modelowych struktur kryształów z ciężkimi atomami.**

Promotor: prof. dr hab. Krzysztof Woźniak

Promotor pomocniczy: dr hab. Anna Makal

Wyznaczanie struktury kryształów metodą dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego oraz chemia kwantowa to dwie wysoko rozwinięte dziedziny chemii, które są obecnie istotną częścią pracy każdego chemika i materiałoznawcy, niezależnie od obszaru ich specjalizacji. Wyznaczanie struktury krystalicznej i obliczenia kwantowo-chemiczne są często warunkiem koniecznym dla publikacji wyników dotyczących nowych związków chemicznych, materiałów, leków lub minerałów. Jednak naukowcy używają zazwyczaj tych technik przeważnie oddzielnie i rzadko w sposób zintegrowany.

W krystalografii kwantowej (ang. *quantum crystallography*) oba te pola są ściśle ze sobą powiązane w celu zwiększenia: (a) bogactwa informacji otrzymanych z funkcji falowej uzyskanej z tradycyjnych obliczeń kwantowo-chemicznych oraz (b) dokładności i precyzji informacji o pozycjach atomowych i drganiach termicznych atomów oraz o rozkładach gęstości elektronowej w kryształach wyznaczonych za pomocą eksperymentalnych metod rentgenowskich. Tak bliski związek między eksperymentem a teorią sprawia, że krystalografia kwantowa staje się obecnie kluczową metodą używaną w eksperymentalnych badaniach wiązań chemicznych i oddziaływań międzycząsteczkowych, a także – co udowodniam w niniejszej rozprawie – nawet bardziej subtelnych efektów takich jak efekty relatywistyczne, czy korelacja elektronowa.

O efektach relatywistycznym mówimy wtedy, gdy prędkość elektronów zbliża się do prędkości światła i wzrasta proporcjonalnie do wzrostu liczby atomowej  $Z$ . Efekty relatywistyczne są więc szczególnie istotne w chemii ciężkich atomów. Najpopularniejszymi przykładami nieoczekiwanych właściwości chemicznych związków, wynikających z efektów relatywistycznych, jest żółty kolor złota i ciekły stan skupienia rtęci. Efekty relatywistyczne odgrywają również kluczową rolę w wielomiliardowym, rosnącym przemyśle skupionym wokół GPS. Stwierdzono również, że 80% napięcia akumulatora samochodowego (ołowiowo-

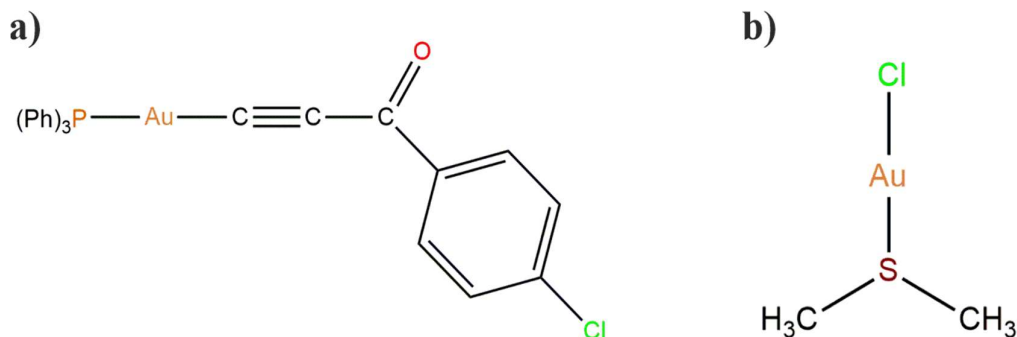
kwasowego) zależy od efektów relatywistycznych. Z kolei w starych telewizorach kineskopowych, dzięki tym efektom, utrzymywany był wyraźny obraz na ekranie. Efekty relatywistyczne są zwykle bardzo dobrze opisane z punktu widzenia czysto teoretycznego i spektroskopowego, a mniej z punktu widzenia krystalografii rentgenowskiej. Efekty relatywistyczne wpływają silnie na właściwości chemiczne i fizyczne pierwiastków znajdujących się w dolnym obszarze układu okresowego. Bezpośrednią konsekwencją występowania efektów relatywistycznych są zmiany w strukturze elektronowej atomów. Wiążą się one między innymi ze skróceniem promieni wewnętrznych i zewnętrznych powłok orbitalnych  $s$  i  $p$  i zwiększeniem ich odpowiednich energii orbitalnych. Kontrakcja powłok elektronowych  $s$  i  $p$  prowadzi zaś do destabilizacji i ekspansji orbitali  $d$  i  $f$ .

Opis ciężkich atomów w oparciu o eksperymentalne rentgenowskie dane dyfrakcyjne stanowi bardzo interesujące wyzwanie naukowe z powodu trudności teoretycznych i eksperymentalnych. Jest to związane ze złożoną naturą związków zawierających ciężkie atomy, które nadal stanowią wyzwanie dla chemików i krystalografów. Takie badania muszą przekraczać granice nowoczesnej krystalografii ze względu na używane metody teoretyczne i eksperymentalne.

Opis związków z ciężkimi atomami, w tym efektów relatywistycznych, w oparciu o dane rentgenowskie wychodzi szeroko poza metody standardowej krystalografii rentgenowskiej, w której atomy opisywane są jako sferyczne i symetryczne rozkłady gęstości elektronowej, które są skupione w pobliżu rdzeni atomowych (jest to tak zwany model IAM, ang. *Independent Atom Model*). Przede wszystkim model ten nie pozwala na opis gęstości elektronowej występującej na wiązaniu chemicznym lub w obszarze wolnych par elektronowych, a tym bardziej nie może być on stosowany w odniesieniu do opisu ciężkich atomów, które mają asferyczny kształt w cząsteczkach. Dlatego w swojej pracy zastosowałam metodę zakładającą opis asferycznego rozkładu gęstości elektronowej, która jest połączeniem podejścia kwantowo-mechanicznego i udokładnienia względem eksperymentalnych danych rentgenowskich, mianowicie udokładnianie atomów Hirshfelda (HAR, ang. *Hirshfeld Atom Refinement*).

Moja praca badawcza koncentrowała się na weryfikacji, czy możliwe jest wyznaczenie efektów relatywistycznych z danych dyfrakcji rentgenowskiej (XRD, ang. *X-ray diffraction data*) dla związków z metalami ciężkimi przy użyciu technik krystalograficznych i metod krystalografii kwantowej. Aby osiągnąć ten cel, zebrałam dane dyfrakcyjne o najwyższej jakości, w jak największym zakresie rozdzielczości i zastosowałam poprawki na absorpcję. Przeprowadziłam udokładnienia HAR na podstawie uzyskanych danych XRD, aby sprawdzić przydatność metody HAR do opisu atomów ciężkich pierwiastków. Projekt ten pomógł lepiej zrozumieć właściwości chemiczne i fizyczne ciężkich atomów, w tym ocenić wpływ efektów relatywistycznych na wiązania chemiczne w cząsteczkach i interakcje zachodzące między centrami metalicznymi.

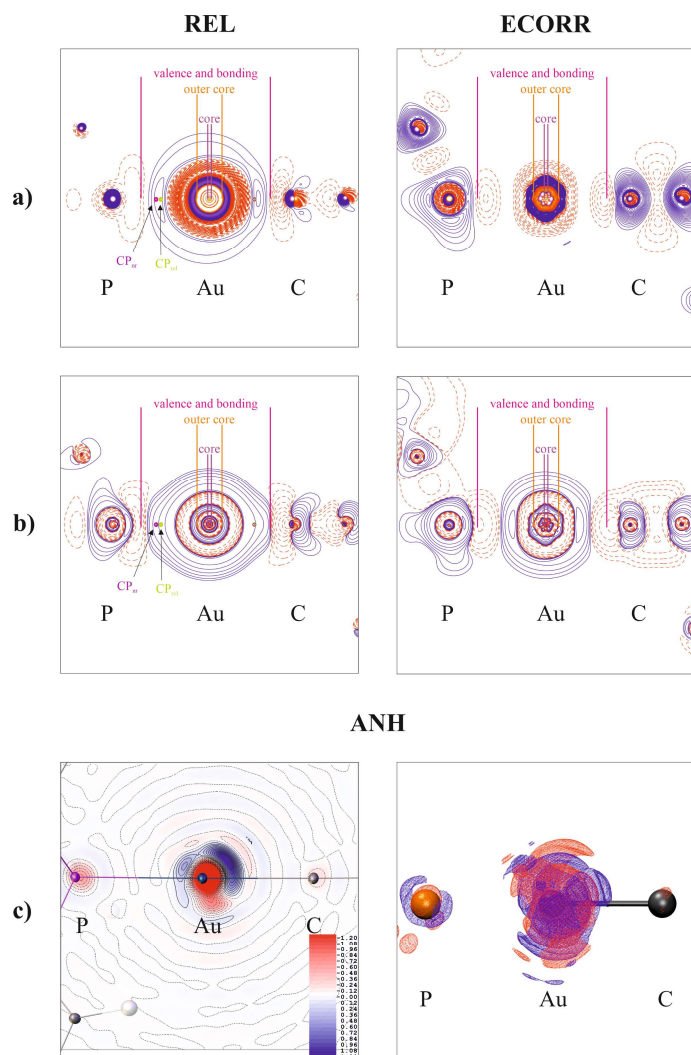
W pierwszej części mojego projektu doktorskiego zebrałam *state-of-the-art* dane dyfrakcyjne o wysokiej rozdzielczości dla dwóch próbek zawierających atomy złota (rys. 1).



**Rysunek 1.** Wzory strukturalne badanych układów.

Wysoka rozdzielczość i wysoka jakość danych są niezbędne do opisu ciężkich atomów metodami krystalografii kwantowej, zwłaszcza gdy brane są pod uwagę, tak subtelne efekty, jak relatywistyczne. Eksperymenty XRD dla związków metaloorganicznych są obciążone takimi efektami jak absorpcja promieniowania rentgenowskiego, anharmoniczne drgania atomów czy anomalna dyspersja. Efekty relatywistyczne są niestety znacznie bardziej subtelnymi zjawiskami w porównaniu z wyżej wymienionymi efektami eksperymentalnymi. Opis tych systematycznych efektów eksperymentalnych również może mieć wpływ na opis efektów relatywistycznych, a tym samym również na uzyskiwane finalne właściwości gęstości elektronowej. Dlatego kluczowym krokiem w moim projekcie doktorskim było zebranie danych XRD w taki sposób, aby maksymalnie zminimalizować niepożądane efekty systematyczne wspomniane powyżej. W tym celu przeprowadziłam eksperymenty w niskich temperaturach (80 – 100 K) z wykorzystaniem różnych źródeł promieniowania rentgenowskiego (Ag, Mo, synchrotron) oraz używałam szybkich detektorów. Następnie przetestowałam różne metody przetwarzania danych, m.in. różne metody redukcji danych, różne poprawki na absorpcję lub model rozkładu błędu pomiarowego w celu uzyskania najlepszej możliwej początkowej gęstości elektronowej, która jest dalej wykorzystywana w udokładnieniu HAR. Jest to istotny krok, ponieważ opis efektów relatywistycznych jest możliwy tylko wtedy, gdy inne przeszkadzające efekty systematyczne obecne w danych dyfrakcyjnych są poprawnie opisane. Na podstawie tej części badań doszłam do wniosku, że rodzaj stosowanej poprawki na absorpcji i błąd modelu są bardzo istotne. Zależą one od rodzaju badanej próbki, użytej długości fali promieniowania podczas eksperymentu oraz rodzaju zastosowanego detektora. Dlatego w przypadku związków metaloorganicznych podczas przetwarzania danych należy przeprowadzać staranne testowanie wyżej wymienionych poprawek, aby znaleźć najlepszy początkowy model gęstości elektronowej.

Druga część mojego projektu doktorskiego miała na celu walidację metody HAR dla badanych związków metaloorganicznych wykonaną względem eksperymentalnie otrzymanych czynników struktury. Obejmowało to liczne udokładnienia, które przeprowadziłam tak aby funkcje falowe zostały obliczone na różnych poziomach teorii przy użyciu ograniczonej metody Hartree-Focka (rhf) i ograniczonej metody Kohn'a-Sham'a (rks).



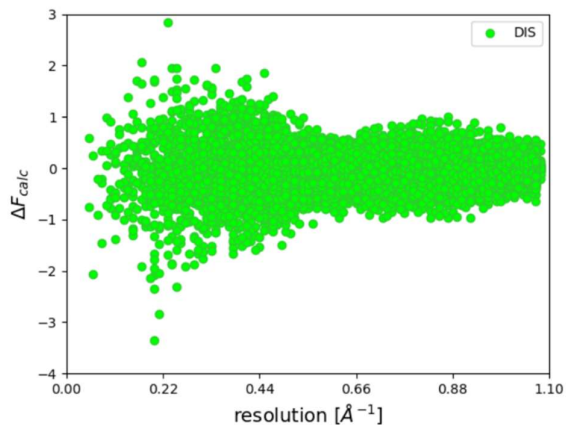
**Rysunek 2.** Mapy różnicowe (a) statycznej gęstości elektronowej i (b) ujemnego laplasjanu pokazujące efekty relatywistyczne (REL) oraz korelację elektronową (ECORR). Mapy różnicowe (c) dynamicznej gęstości elektronowej w projekcji 2D (lewa mapa) i 3D (prawa mapa) reprezentujące anharmoniczność (ANH). Wartości dodatnich i ujemnych różnic gęstości oznaczono odpowiednio niebieskimi i czerwonymi kolorami.

Obliczenia rks przeprowadziłam przy użyciu funkcjonału hybrydowego Becke-3-Lee-Yang-Parr (B3LYP). W obliczeniach relatywistycznych wykorzystałam dwukomponentowy Hamiltonian teorii IOTC (ang. *infinite-order two-component*). W niektórych przypadkach wprowadziłam poprawkę na drgania anharmoniczne atomu złota.). Obliczenia te pomogły mi określić i zweryfikować wpływ anharmoniczności, efektów relatywistycznych i korelacji elektronowej na końcowe wyniki udokładnień HAR i uzyskane modele gęstości elektronowej. Przeanalizowałam wpływ uwzględnienia efektów relatywistycznych na parametry statystyczne, geometrię i właściwości gęstości elektronowej i porównałam je z wpływem korelacji elektronowej i anharmonicznych ruchów termicznych atomów w obszarach wiązań kowalencyjnych dla (3-(4-chlorofenylo)-3-oksoprop-1-yn-1-yl)(trifenylfosfina) złota(I).

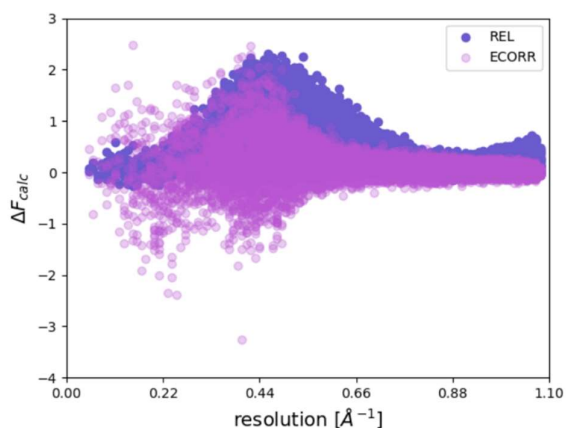
Ostatnie prace badawcze z zakresu chemii teoretycznej pokazały, że efekty relatywistyczne i korelacja elektronowa istotnie wpływają na rozkład gęstości elektronowej związków metaloorganicznych. W swojej pracy potwierdziłam, że różnice w gęstości elektronowej i jej pochodnych, np. w laplasjanach, wynikające z efektów relatywistycznych i korelacji elektronowej dla danych eksperymentalnych są takie same jak w pracach teoretycznych (zgadza się skala efektów i ich kierunek). Pokazałam również, że efekty relatywistyczne dominują nie tylko w obszarze rdzenia atomowego metalu, ale także wpływają na gęstość elektronową w obszarze walencyjnym i w obszarze wiązania chemicznego (rys. 2). Z kolei korelacja elektronowa wpływa na zmiany gęstości elektronowej całej cząsteczki (rys. 2). Ponadto pokazałam po raz pierwszy w literaturze zmiany w gęstości elektronowej wynikające z użytej poprawki na drgania anharmoniczne. W tym celu skonstruowałam dynamiczną gęstość elektronową, obliczoną przez odwrotną transformatę Fouriera obliczonych czynników struktury. Tym samym wykazałam, że

efekt pochodzący od drgań anharmonicznych wpływa na rozkład gęstości elektronowej w obszarze atomu metalu (rys. 2). Zaobserwowałam również różnice wynikające z badanych efektów zarówno w gęstości elektronowej jak i ujemnym laplasjanie w punktach krytycznych wiązań Au–P lub Au–C. W przypadku obu wiązań, gęstość elektronowa w punktach krytycznych

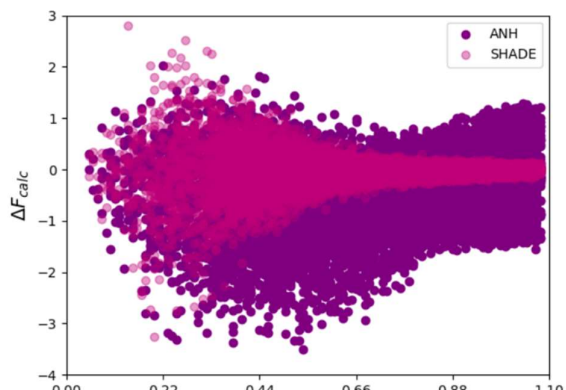
a)



b)



c)



**Rysunek 3.** Różnice w odpowiednich dynamicznych czynnikach struktury pokazujące efekty (a) nieporządku (DIS), (b) relatywistyki (REL) i korelacji elektronowej (ECORR) oraz (c) anharmoniczności (ANH) i różnego traktowania wartości ADP (SHADE). Na osi x znajdują się wartości rozdzielczości eksperymentalnej, a na osi y znajduje się różnica obliczonych czynników struktury w skali bezwzględnej ( $\Delta F_{\text{calc}}$ ).

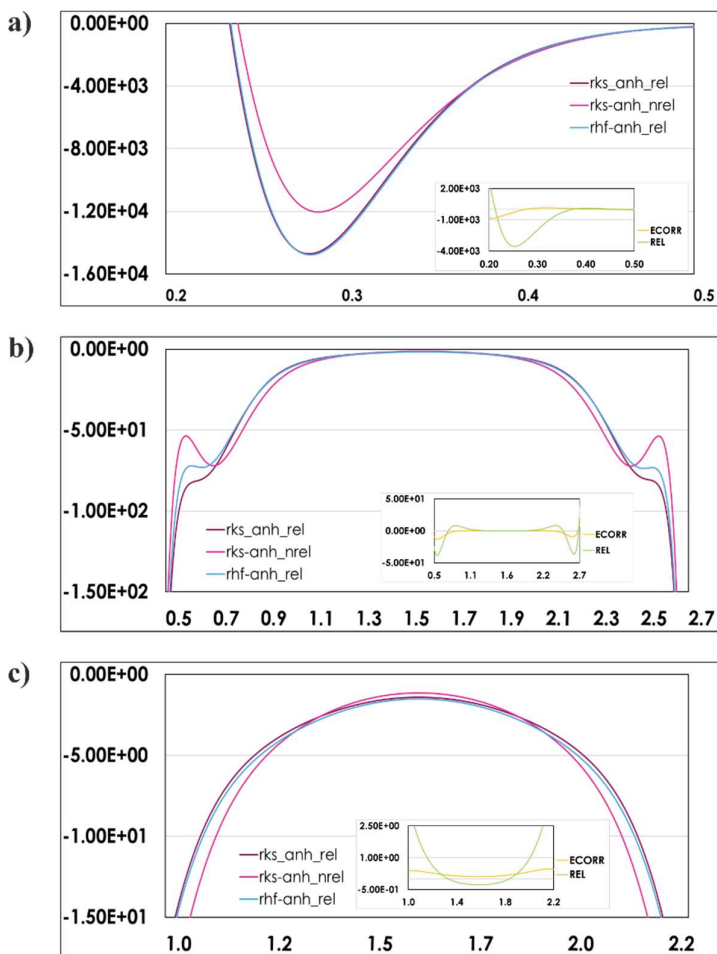
wiązań wzrasta po uwzględnieniu efektów relatywistycznych, zmniejsza się, gdy uwzględniona jest korelacja elektronowa i nie zmienia się wraz z anharmonicznością. Wpływ korelacji elektronowej na topologię gęstości elektronowej jest porównywalny pod względem wielkości do efektów relatywistycznych. Rozważane różnice są znacznie większe w wartościach ujemnego laplasjanu w punktach krytycznych wiązania, co pokazuje użyteczność jego stosowania w wykrywaniu subtelnych zmian gęstości elektronowej, jakimi są efekty relatywistyczne czy korelacja elektronowa. Wyniki te są zgodne z wcześniejszymi doniesieniami literaturowymi z zakresu chemii teoretycznej.

Badanie to dodatkowo rozszerzyłam o modelowanie nieporządku za pomocą metody HAR. Przeanalizowałam wpływ modelowania nieporządku na wyniki HAR pod kątem różnic w dynamicznych czynnikach struktury (rys. 3), które obliczyłam na podstawie uzyskanej gęstości elektronowej uśrednionej po ruchach termicznych na podstawie funkcji falowych, które zostały obliczone z lub bez korelacji elektronowej i efektów relatywistycznych. Porównałam również rolę modelowania nieporządku z efektem różnego traktowania wartości ADP atomów

wodoru, które uzyskałam z serwera SHADE i jak również z udokładnień HAR, oraz z efektem modelowania anharmonicznych drgań atomowych dla atomu złota. Wśród wszystkich efektów przedstawionych na rys. 3, nieporządek ma największy wpływ na otrzymany rozkład czynników struktury w regionie rozdzielczości dla danych nisko kątowych. Patrząc na dane wysoko kątowe wydaje się, że udokładnienie nieporządku wpływa najbardziej na czynniki struktury w regionie od 0,80 do 0,96  $\text{\AA}^{-1}$ . Na rys. 3 widać, że sposób traktowania atomów wodoru (SHADE) również wpływa na rozkład czynników struktury dla danych nisko kątowych, ponieważ atomy wodoru rozpraszają się przy niskim  $\sin\theta/\lambda$ . Kształt rozkładu otrzymanych różnic w dynamicznych czynnikach struktury ze względu na różny sposób traktowania atomów wodoru (SHADE) (rys. 3c) jest podobny do kształtu otrzymanego ze względu na efekt pochodzący od korelacji elektronowej (ECORR) (rys. 3b), chociaż efekt ECORR skłania się bardziej w kierunku dodatnich wartości  $F$ , natomiast efekt SHADE jest mniej więcej symetryczny wokół osi  $x$ . Sprawdzając wpływ uwzględnienia anharmoniczności w udokładnieniu na otrzymane czynniki struktury, nasuwają się dwie obserwacje (rys. 3c). Po pierwsze, w porównaniu ze wszystkimi innymi badanymi efektami, anharmoniczność przebiega w odwrotnym kierunku, zwłaszcza patrząc w zakresie rozdzielczości od 0 do 0,60  $\text{\AA}^{-1}$  i zmienia najbardziej rozkład czynników struktury w zakresie wysokiej rozdzielczości. Po drugie, kształt rozkładu ANH uzupełnia kształt rozkładu wynikający z REL patrząc na zakres od małych kątów do 0,80  $\text{\AA}^{-1}$ , co jest interesujące, ponieważ te dwa efekty mają bezpośredni wpływ na atom złota. Z uzyskanych wyników można wyciągnąć kilka ważnych wniosków:

- modelowanie nieporządku wpływa na otrzymane moduły dynamicznych czynników struktury. Różnice te są różnie wyrażone w otrzymanych sygnaturach pochodzących od efektów relatywistycznych (REL) i korelacji elektronowej (ECORR). Jednak zmiany w przypadku ECORR są większe i zlokalizowane głównie w regionie danych nisko-kątowych.
- sposób traktowania wartości ADP atomów wodoru (udokładnienie HAR vs. obliczone z SHADE) wpływa tylko na rozkład różnic w obliczonych modułach dynamicznych czynników struktury dla danych o niskiej rozdzielczości. Sposób traktowania ADP atomów wodoru istotnie wpływa na kształt rozkładu związany z korelacją elektronową, natomiast w przypadku efektów relatywistycznych wydaje się nieistotny.
- udokładnienie anharmonicznego ruchu termicznego dla Au ma istotny wpływ na otrzymany rozkład różnic w obliczonych modułach dynamicznych czynników struktury związany z efektami relatywistycznymi i jest trzykrotnie większy niż dla korelacji elektronowej

Na koniec zastosowałam również metodę HAR do scharakteryzowania oddziaływań aurofilowych. Zbadałam po raz pierwszy znaczenie efektów relatywistycznych i oddziaływań dyspersyjnych w zakresie właściwości energii dimerów i gęstości elektronowej dla struktury polimerowej z pierwiastkiem ciężkim używając metod krystalograficznych opartych na wykorzystaniu funkcji falowej. Poprawki ECORR i REL wpływają na kształty negatywnych



**Rysunek 4.** Wykresy 1D ujemnego Laplasjanu (oś  $y$  w  $e/\text{Å}^5$ ) jako funkcja odległości kontaktu Au...Au (oś  $x$  w  $\text{Å}$ ) dla teoretycznej gęstości elektronowej otrzymanej z modeli HAR, pokazujące najciekawsze zmiany w ich przebiegu wynikające z efektów relatywistycznych (REL) i korelacji elektronowej (ECORR).

profilu Laplasjanu również dla oddziaływań niekowalencyjnych (rys. 4). Pierwsza widoczna różnica obejmuje rejon lokalnego zubożenia ładunku w zakresie 0.25–0.35  $\text{Å}$ . W porównaniu z wiązaniami kowalencyjnymi wielkości tego minima odbiegają o ok. 300 i 250  $e/\text{Å}^5$  dla REL i ECORR, odpowiednio, z przesunięciem tego minimum ze względu na relatywistyczną kontrakcję o 0,01  $\text{Å}$ . Ponadto lokalna koncentracja ładunku w rejonie 0.5 – 0.7  $\text{Å}$  jest najwyższa dla modelu rks\_anh\_nrel (rys. 4). Oznacza to, że zmniejszenie koncentracji gęstości elektronowej w tym regionie jest spowodowana głównie efektami relatywistycznymi, podobnie jak w przypadku wiązań kowalencyjnych (pod wykresy na rys. 4a). Wielkość lokalnego maksima dla interakcji Au...Au w tym regionie wynosi połowę wielkości maksimum

zaobserwowanego w moich poprzednich badaniach dla wiązań kowalencyjnych Au–P i Au–C. Z drugiej strony, w przeciwieństwie do wiązań kowalencyjnych, przebieg krzywej ujemnego Laplasjanu w funkcji odległości oddziaływania Au...Au w obszarze wiążącym (1,2 – 2.0  $\text{Å}$ ) jest jeszcze bardziej zależny od REL (wykresy podrzędne na rysunku 4c) niż przez ECORR.

Podsumowując, wyniki mojego projektu doktorskiego sugerują, że efekty relatywistyczne są w zasięgu eksperymentalnych badań rentgenowskich. Potwierdzeniem tego byłoby dopasowanie eksperymentalnej funkcji falowej (XCW fitting, ang. *X-ray constrained wavefunction fitting*) do rentgenowskich danych dyfrakcyjnych, co nie jest jeszcze możliwe w przypadku struktur nieuporządkowanych lub gdy trzeba uwzględnić anharmoniczne ruchy termiczne. Ale mimo tego, opierając się na wynikach HAR, wykazałam, że możliwe jest odróżnienie efektów relatywistycznych od innych efektów, takich jak korelacja elektronowa czy drgania anharmoniczne oraz oszacowałam ich wielkość. Mój projekt ujawnił ograniczenia nowoczesnych metod krystalografii kwantowej stosowanych w udoładnieniach względem danych XRD o wysokiej rozdzielczości, a wyniki uzyskane przeze mnie zostały

niedawno opublikowane w czasopiśmie krystalograficznym *IUCrJ* i popularnym czasopiśmie chemicznym *Inorganic Chemistry*. Projekt uzyskał wsparcie finansowe Narodowego Centrum Nauki w ramach grantu PRELUDIUM.

Spis publikacji, które posłużyły do napisania tej rozprawy doktorskiej:

1. S. Pawłędzio, M. Malinska, M. Woińska, J. Wojciechowski, L. A. Malaspina, F. Kleemiss, S. Grabowsky, K. Woźniak, Relativistic Hirshfeld atom refinement of an organo-gold (I) compound, *IUCrJ* 2021, 8, 4, 608–620.
2. S. Pawłędzio, M. Malinska, F. Kleemiss, S. Grabowsky, K. Woźniak, Influence of modelling of disorder on results of Hirshfeld atom refinement of an organogold(I) compound, *IUCrJ* 2022, 9, 4, 497–507.
3. S. Pawłędzio, M. Malinska, F. Kleemiss, S. Grabowsky, K. Woźniak, Auophilic Interactions Studied by Quantum Crystallography, *Inorg. Chem.* 2022, 61, 10, 4235–4239.