

Autoreferat rozprawy doktorskiej pt.:
**Expanding the predictive power of DFT:
modelling of gold complexes
and noncovalent open-shell interactions**

tytuł w języku polskim:
Poszerzając możliwości DFT:
Modelowanie kompleksów złota oraz oddziaływań
niekowalencyjnych w układach otwartopowłokowych

Promotorzy:

prof. dr hab. Grzegorz Chałasiński, prof. nzw. dr hab. Janusz Zachara

Teoria funkcjonału gęstości elektronowej (DFT, od ang. *density functional theory*) należy do najbardziej popularnych teorii współczesnej chemii kwantowej. W szczególności sukces odniosła metoda Kohna-Shama będąca praktycznym sformułowaniem DFT. Umożliwia ona wykonanie obliczeń uwzględniających korelację elektronową, oferując jednocześnie korzystne skalowanie z wielkością układu. Aczkolwiek podejście Kohna-Shama znalazło dotychczas olbrzymi zakres zastosowań, jego kluczowe wyzwanie - opracowanie uniwersalnych przybliżeń funkcjonału gęstości elektronowej - wciąż stanowi obszar intensywnych badań.

Jedną z motywacji do dalszego rozwoju DFT jest intensywny postęp w dziedzinach nanotechnologii oraz chemii supramolekularnej. Projektowanie nowych materiałów pociąga ze sobą konieczność podejścia teoretycznego zdolnego do opisu wieloatomowych układów zawierających pierwiastki wykraczające poza drugi okres układu okresowego. Niestety większość dotychczasowych zastosowań DFT w tej dziedzinie opiera się na przeszukaniu dostępnych funkcjonałów korelacyjno-wymiennych i doborze takiego, który odtwarza znane parametry eksperymentalne badanego układu. Istnieje potrzeba lepszego zrozumienia związku pomiędzy własnościami funkcjonału a możliwością jego zastosowań.

Aktywnym kierunkiem na tym polu jest rozwój metod DFT, które są w stanie poprawnie uwzględnić zarówno efekty korelacji ruchu elektronów, jak również ich przestrzennej delokalizacji. Celem przedstawionej rozprawy doktorskiej było podjęcie tego wyzwania w dwóch obszarach: 1) opisu oddziaływań niekowalencyjnych z uwzględnieniem układów otwartopowłokowych,

2) opisu oddziaływań międzycząsteczkowych oraz własności optycznych kompleksów złota. W obu przypadkach szczególną uwagę zwrócono na zastosowanie funkcjonałów korelacyjno-wymiennych o poprawnej asymptotyce (LRC, od ang. *long-range corrected*). Ta klasa funkcjonałów została wprowadzona z myślą o minimalizacji tzw. błędu delokalizacji, co pozwoliło na skuteczne zastosowanie DFT w elektronice organicznej i optyce nieliniowej.

W pierwszej części rozprawy zaprezentowano rozwój teorii rachunku zaburzeń o adaptowanej symetrii opartej o opis oddziałujących monomerów przy pomocy DFT – DFT-SAPT (od ang. *symmetry-adapted perturbation theory*). DFT-SAPT należy do metod z powodzeniem stosowanych do opisu oddziaływań niekowalencyjnych. W pracy przedstawiono dwa nowe sformułowania tej metody. Pierwsze z nich wykorzystuje opis monomerów przy pomocy funkcjonałów LRC. Wykazano, że opis własności monomerów w podejściu LRC-SAPT jest kluczowy dla jakości energii oddziaływań w układach charakteryzujących się istotnym błędem delokalizacji. Jako przykłady zbadano łańcuchy poliacetylenów o rosnącej długości, dimer *para*-nitroaniliny oraz model rozciągniętej cząsteczki He_3^+ . Dodatkowo dokonano kompleksowego porównania wariantów DFT-SAPT opartych o metody Kohna-Shama wykorzystując referencyjne bazy kompleksów van der Waalsa. Uzyskane wyniki wskazują, że LRC-SAPT prowadzi do porównywalnych lub lepszych energii oddziaływań niż DFT-SAPT oparty o funkcjonały z tzw. poprawką asymptotyczną. Drugi z wprowadzonych formalizmów, SAPT(UKS), umożliwia obliczenia energii oddziaływań niekowalencyjnie związanych wysokospinowych dimerów o charakterze otwartopowłokowym w oparciu o opis monomerów przy pomocy nieograniczonej metody Kohna-Shama (UKS, od ang. *unrestricted Kohn-Sham*). Wykazano, że dokładność zaproponowanego wariantu SAPT jest niemal identyczna ze sformułowaniem uprzednio przez Żuchowskiego i wsp. podejściem opartym na ograniczonej spinowo metodzie Kohna-Shama, SAPT(ROKS). Dla dotychczas przebadanych układów SAPT(UKS) pozwoliła na obliczenia energii oddziaływań z dokładnością zbliżoną do referencyjnych wyników CCSD(T).

W drugiej części przedstawiono badania skupione na wykorzystaniu metody Kohna-Shama w opisie wybranych aspektów chemii związków złota. Kompleksy złota stanowią doskonały przykład układów, których modelowanie oparte jest niemal wyłącznie na metodach funkcjonału gęstości elektronowej. Jednocześnie ich opis teoretyczny wciąż stanowi wyzwanie ze względu na rozmiar, wysoką gęstość stanów elektronowych oraz konieczność uwzględnienia efektów relatywistycznych.

Pierwszym z aspektów chemii złota poruszonym w przedstawionej rozprawie było opracowanie metodologii obliczania energii oddziaływań w kompleksach klastrów złota stabilizowanych ligandami. Oddziaływania te mają charakter donorowo-akceptorowy, w związku z czym ich opis

w ramach DFT powinien odtwarzać fizyczny przepływ ładunku, a co za tym idzie wartości potencjału jonizacji donora oraz powinowactwa elektronowego akceptora. Warunek ten spełniony jest w uogólnionym formalizmie Kohna-Shama w szczególności w przypadku funkcjonałów typu LRC. Istotą zaproponowanej w rozprawie metody jest minimalizacja błędu delokalizacji poprzez zastosowanie funkcjonałów LRC z optymalną wartością parametru podziału zasięgu oraz uwzględnienie oddziaływań dyspersyjnych np. poprzez zastosowanie poprawki DFT-D3. Uzyskane wyniki wykazują doskonałą zgodność z referencyjnymi wartościami obliczonymi metodą CCSD(T).

Kolejnym z podjętych problemów badawczych były obliczenia absorpcyjnych widm UV klastrow złota Au_n ($n = 4, 6, 8, 12, 20$) w ramach zależnej od czasu metody funkcjonału gęstości elektronowej, TD-DFT. Dzięki wykorzystaniu funkcjonałów gęstości elektronowej o poprawnej asymptotyce z optymalną wartością parametru podziału zasięgu uzyskano, po raz pierwszy, doskonałą zgodność z referencyjnymi wynikami metody równań ruchu sprzężonych klastrow, EOM-CCSD, dla klastrow Au_4 oraz Au_8 . Ponadto przedyskutowano przyczyny niepowodzeń konwencjonalnych funkcjonałów korelacyjno-wymiennych w obliczeniach widm Au_n . Uzyskane wyniki pozwoliły na identyfikację przejść zaobserwowanych w eksperymentalnych widmach Au_4 oraz Au_8 zarejestrowanych w matrycy Ne w temperaturze 7 K.

Ostatnim projektem badawczym zrealizowanym w ramach prezentowanej rozprawy była synteza oraz charakterystyka szeregu kompleksów złota wykazujących tzw. bezmostkowe oddziaływania aurofilowe. Uzyskano trzy nowe sole: $[Au(H_2\text{-mmta})_2]Cl \cdot 3H_2O$ (1), $Na_3[Au(mmta)_2] \cdot 6H_2O$ (2) oraz $Na_3[Au(mmta)_2] \cdot 10.5 H_2O$ (3), ($H_2\text{-mmta}$ = kwas 2-merkpto-4-metylo-5-tiazolowy). Struktury otrzymanych związków określone na podstawie analizy krystalograficznej pozwoliły zidentyfikować obecność aurofilowych dimerów $[Au_2(H_2\text{-mmta})_4]^{2+}$ w przypadku 1 oraz $[Au_2(mmta)_4]^{6-}$ w przypadku struktur 2 oraz 3. Analiza z wykorzystaniem szeregu metod DFT umożliwiła charakterystykę słabych oddziaływań stabilizujących konformacje otrzymanych związków.

Rozprawa napisana jest w języku angielskim. Każdy rozdział zawiera zwięzłe wprowadzenie do poruszanej tematyki, przedstawienie motywacji podjętych badań oraz omówienie najważniejszych wyników. W rozprawie zamieszczono również kopie czterech oryginalnych artykułów naukowych zawierających szczegółowy opis przeprowadzonych badań.