

Popularyzacja naukowa streszczenie projektu

Jony metali przejściowych (np. żelaza, manganu czy kobaltu) skoordynowane przez odpowiednie ligandy w kompleksach, a także w centrach aktywnych enzymów lub innych układach katalitycznych (zeolity, sieci metalo-organiczne), mogą wykazywać interesujące zjawisko izomerii spinowej. Polega ono na istnieniu blisko leżących stanów spinowych (tzn. stanów elektronowych różniących się liczbą niesparowanych elektronów). Okazuje się, że stan spinowy centrum metalicznego wpływa nie tylko na jego własności fizyczne (np. magnetyczne), ale i na reaktywność chemiczną oraz zdolność do aktywacji zadsorbowanych ligandów. Gdy w trakcie reakcji dochodzi do zmiany stanu spinowego, może to mieć istotne konsekwencje dla kinetyki i termodynamiki oraz selektywności takich procesów. W teoretycznym opisie szczególnie istotna jest *energetyka stanów spinowych* (tj. różnice energii między alternatywnymi stanami spinowymi; determinują one preferowany stan spinowy i możliwość jego zmiany w trakcie przemian chemicznych).

Okazuje się, że prawidłowe przewidywanie energetyki stanów spinowych stanowi duże wyzwanie dla metod obliczeniowych chemii kwantowej, obecnie szeroko stosowanych na polu modelowania molekularnego. Wyniki uzyskiwane popularnymi metodami DFT (teoria funkcjonału gęstości) są zwykle silnie zależne od wyboru tzw. funkcjonału korelacyjno-wymennego, przez co mogą być niekonkluzywne. Dużą nadzieję budzi zastosowanie zaawansowanych (i przez to potencjalnie bardziej wiarygodnych) metod obliczeniowych opartych na funkcji falowej, jak np. wieloreferencyjna metoda CASPT2 lub metoda sprzężonych klastrów CCSD(T). Metody te charakteryzują się jednak znacznie większym kosztem obliczeniowym niż w przypadku DFT, a ponadto stosunkowo niewiele wiadomo o ich realnej dokładności w predykcji energetyki stanów spinowych dla kompleksów metali. Dużym problemem jest brak dostatecznie wiarygodnych i rzetelnych porównań z danymi eksperymentalnymi. Ponadto w wielu dotychczasowych badaniach nie uwzględniono poprawnie wpływu otoczenia (roztwór, faza krystaliczna) na energetykę stanów spinowych. Wstępne badania pokazują, że oddziaływania międzycząsteczkowe z otoczeniem mogą niekiedy znacząco zmienić względne energie stanów spinowych, a zatem efekt ten musi być uwzględniony przy porównywaniu teorii z eksperymentem. Ponadto wydaje się, że analogiczne efekty otoczenia te mogą odgrywać istotną rolę w układach biologicznych oraz materiałach wykazujących zjawisko przecinania stanów spinowych (*spin-crossover*).

Głównym celem projektu będzie dogłębne przebadanie dokładności różnych metod chemii kwantowej pod kątem predykcji energetyki stanów spinowych dla kompleksów metali przejściowych. Podejmiemy próbę określenia prawdopodobnych „słupków błędów” charakteryzujących wyniki otrzymywane różnymi metodami. W celu systematycznego testowania metod obliczeniowych zostanie opracowana baza zawierająca wiarygodne i ilościowe dane eksperymentalne dot. energetyki stanów spinowych dla reprezentatywnej próbki kompleksów. Dane eksperymentalne do porównań zostaną skorygowane o wpływ otoczenia. Przeprowadzone zostaną również badania dla uproszczonych układów modelowych, których mały rozmiar umożliwi porównanie z wynikami wyjątkowo dokładnych obliczeń, co pozwoli na lepsze zrozumienie zjawiska korelacji elektronowej w kompleksach metali.

Projekt ma charakter badań teoretycznych osadzonych na styku chemii (bio)nieorganicznej i kwantowej. Jego realizacja przyczyni się do poznania podstawowych zagadnień istotnych dla kwantowo-mechanicznego opisu kompleksów metali przejściowych, a także do opracowania nowych i bardziej wiarygodnych protokołów obliczeniowych, które mogą znaleźć zastosowanie w przyszłych badaniach nad modelowaniem centrów aktywnych enzymów i innych układów katalitycznych. Ważnym efektem projektu będzie również pełniejsze zrozumienie wpływu oddziaływań międzycząsteczkowych na selektywną stabilizację stanów spinowych w fazie skondensowanej.