

Celem projektu jest ocena stosowalności najnowszych metod udokładnienia danych stosowanych w krystalografii kwantowej (model multipolowy i udokładnienie funkcji falowej) do opisu wybranych ciężkich atomów (Au, Bi, Hg) występujących w strukturach metaloorganicznych w oparciu o wyniki dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego na kryształach modelowych związków.

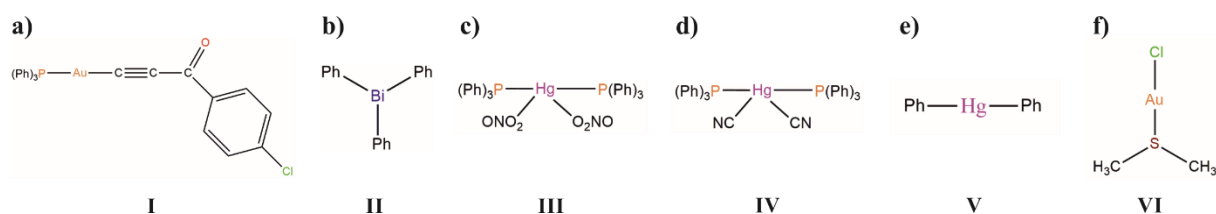
Chemia ciężkich atomów jest skoncentrowana na opisie efektów relatywistycznych i ich wpływu na właściwości chemiczne i fizyczne atomów i cząsteczek. W bardzo dużym uproszczeniu atom można rozważać jako model układu słonecznego. Słońce – jądro znajduje się w jego centrum, a najbliższe planety – elektrony, krążą wokół niego z prędkością połowy prędkości światła, aby uniknąć "wpadnięcia" na jądro. W związku z tym, masa elektronu zwiększa się o około 20%. Opisane zjawisko nazywa się efektem relatywistycznym. Najpopularniejszymi przykładami nieoczekiwanych właściwości chemicznych związków wynikających z istnienia efektu relatywistycznego są: żółty kolor złota i ciekły stan skupienia rtęci. Relatywistyka odgrywa także kluczową rolę w przemyśle o wartości wielu miliardów dolarów, skoncentrowanym wokół nadajników GPS. Dowiedziono również, że ~ 80% napięcia akumulatora samochodowego (kwasowo-olowiowego) zależy od efektu relatywistycznego występującego w atomie ołowiu. Natomiast, w telewizorach kineskopowych zastosowanie poprawki relatywistycznej zapewniało wyraźny obraz ekranu. W literaturze można znaleźć dużo więcej tego typu przykładów. Efekty relatywistyczne są zwykle bardzo dobrze opisane z czysto teoretycznego i spektroskopowego punktu widzenia. Dopiero od niedawna efekty te mogą być przedmiotem badań za pomocą najnowszych metod rentgenowskiej krystalografii kwantowej.

W 1895 roku prof. Wilhelm Röntgen dokonał odkrycia promieniowania X i od tego czasu jest ono szeroko zastosowane zarówno w radiologii jak również w nauce, w tym w krystalografii rentgenowskiej. Obecny stan wiedzy pokazuje, że możliwe jest "obserwowanie" efektu relatywistycznego, podobnie jak lekarz ogląda nasze kości – za pomocą promieni X.

Do opisu ciężkiego jądra atomu wymagane są eksperymentalne dane pochodzące z dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego, które muszą posiadać tak zwaną wysoką rozdzielczość i jakość oraz muszą zostać zastosowane odpowiednie modele gęstości elektronowej.

Obecnie najpopularniejszym i standardowym modelem gęstości elektronowej w krystalografii służącym do rozwiązywania i udokładniania struktury jest Model Niezależnych Atomów (IAM, z ang: *Independent Atom Model*). Zakłada on sferyczny i symetryczny rozkład gęstości elektronowej skupionej na jądrach atomowych. Jednak ze względu na asferyczne rozmieszczenie gęstości elektronowej w kryształach (gęstość elektronowa zlokalizowana w obrębie: wiązań chemicznych, wolnych par elektronowych lub ciężkich atomów) model ten jest niewystarczający. Dotychczasowymi, alternatywnymi metodami opisu asferycznego rozkładu gęstości elektronowej są: model multipolowy Hansena-Coppensa i udokładnienie struktury Metodą Atomów Hirshfelda (HAR, z ang. *Hirshfeld Atom Refinement*). Ostatnie doniesienia literatury sugerują, że model multipolowy jest wciąż niewystarczający do opisu związków metaloorganicznych, podczas gdy HAR wymaga nadal dalszej oceny jego przydatności w tym obszarze.

Pierwszy etap tego projektu obejmuje serię pomiarów dyfrakcyjnych wykorzystujących różne źródła promieniowania rentgenowskiego (*Mo*, *Ag* i promieniowanie synchrotronowe) wykonanych dla modelowych kryształów związków zawierających ciężkie atomy. Bezpośrednim celem jest zminimalizowanie efektów związanych z absorpcją oraz anomalną dyspersją, które wpływają niekorzystnie na model gęstości elektronowej. Z tego powodu zestawy danych, które będą używane podczas udokładniania dla sześciu wybranych związków (rysunek 1) muszą być wysokiej jakości. Ponadto, innym celem projektu jest znalezienie odpowiedzi na pytanie, jak istotne są i jaki mają wpływ dodatkowe, zarówno teoretyczne, jak i eksperymentalne efekty w procedurze opisu ciężkich jąder.



Rysunek 1. Badane związki.

Drugi etap projektu zakłada serie udokładnień asferycznej gęstości elektronowej w oparciu o dwie powszechnie stosowane metody: model Hansena-Coppensa i udokładnienie funkcji falowej (XWR), który obejmuje również metodę HAR.

W ramach proponowanych badań zostanie ocenione czy dostępne metody współczesnej krystalografii są wystarczające do opisu ciężkich jąder w oparciu o wysokiej jakości eksperymentalne dane dyfrakcyjne. Pomimo tego, że metoda XWR nie jest szeroko stosowana w opisie ciężkich jąder, obecne publikacje naukowe pokazują duży potencjał tej metody w opisie asferycznego rozkładu gęstości. W odniesieniu do wszystkich tych faktów projekt ma bardzo innowacyjny charakter.