

1 IMIĘ, NAZWISKO

Anna Makal

2 STOPNIE I TYTUŁY NAUKOWE

24 luty 2010 Doktor nauk chemicznych w zakresie chemii, stopień uzyskany na Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego, Promotor: Prof. dr hab. Krzysztof Woźniak; tytuł rozprawy: „The structural and charge density analysis of selected iron and ruthenium compounds in the solid state”, tytuł polski: „Analiza struktury i gęstości elektronowej wybranych związków żelaza i rutenu”

21 czerwiec 2004 Magister nauk chemicznych, stopień uzyskany na Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego, Promotor: Prof. dr hab. Krzysztof Woźniak; tytuł pracy: „Structure determination and refinement of the human dihydrolipoamide dehydrogenase (E3) enzyme complexed with its binding protein (E3BP)”, tytuł polski: „Wyznaczenie struktury enzymu ludzkiej dehydrogenazy dihydrolipoamidu (E3) w kompleksie z białkiem wiążącym ten enzym (E3BP)”

29 wrzesień 2003 licencjat w dziedzinie biologii, specjalność: biologia molekularna; stopień uzyskany w Zakładzie Mikrobiologii Wydziału Biologii Uniwersytetu Warszawskiego, Promotor: prof. dr hab. Katarzyna Jagusztyn-Krynicka; tytuł rozprawy: „Zastosowanie metod krystalograficznych w badaniach oddziaływań białko-białko – analiza struktury białka opiekuńczego SecB”, tytuł angielski: „Application of crystallography in analysis of protein-protein interactions – the structure of chaperon protein SecB”

3 DOTYCHCZASOWE ZATRUDNIENIE

w instytucjach naukowych

1 października 2013 – obecnie Adiunkt, Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego, Warszawa, Polska Prowadzę badania m. in. w dziedzinie rentgenowskiej analizy strukturalnej, eksperymentalnej analizy rozkładu gęstości elektronowej, oraz zależności między strukturą krystaliczną a właściwościami fotofizycznymi materiałów.

28 stycznia 2013 – 30 września 2013 Pracownik inżynierjno-techniczny, Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego, Warszawa, Polska

1 lipca 2010 – 20 października 2012 Pracownik naukowy: badania w dziedzinie fotokrytalografii, Department of Chemistry at SUNY at Buffalo, NY, USA

1 marca – 1 czerwca 2010 Samodzielny pracownik naukowo-techniczny, Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego, Warszawa, Polska

10 lipca – 29 sierpnia 2005 Pracownik naukowy: Badania w dziedzinie analizy eksperymentalnego rozkładu gęstości elektronowej, Department of Molecular Physiology and Biological Physics at the University of Virginia, Charlottesville AL, USA

9 lutego – 15 września 2003 Pracownik naukowy: badania w dziedzinie krystalografii białek, Marshall Space Flight Center, Huntsville, Alabama, USA

4 WSKAZANIE OSIĄGNIĘCIA NAUKOWEGO

4.1 TYTUŁ

Ocena i wykorzystanie wpływu otoczenia w sieci krystalicznej na właściwości fizykochemiczne materiałów z wykorzystaniem niestandardowych metod krystalograficznych

4.2 CYKL PUBLIKACJI NAUKOWYCH

- [H1] Jason B. Benedict, **Anna Makal**, Jesse D. Sokolow, Elzbieta Trzop, Stephan Scheins, Robert Henning, Timothy Graber, and Philip Coppens*. Time-resolved Laue diffraction of excited species at atomic resolution: 100 ps single-pulse diffraction of the excited state of the organometallic complex $\text{Rh}_2(\mu\text{-PNP})_2(\text{PNP})_2\cdot\text{BPh}_4$. *Chemical Communications*, 47(6):1704–1706, January 2011. IF = 6.1, cytowania 55
Mój wkład: współuczestnictwo w rejestracji danych eksperymentalnych i ich przetwarzaniu, testowanie modeli stanu wzbudzonego i procedur udokładnienia, zaproponowanie nowej metody obliczania mapy fotoróżnicowej typu II, zaproponowanie nowej metody skalowania danych z kilku eksperymentów, wybór ostatecznego modelu stanu wzbudzonego, napisanie części manuskryptu. Około 30%
- [H2] **Anna Makal**, Elzbieta Trzop, Jesse Sokolow, Jarosław Kalinowski, Jason Benedict, and Philip Coppens*. The development of Laue techniques for single-pulse diffraction of chemical complexes: time-resolved Laue diffraction on a binuclear rhodium metal-organic complex. *Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography*, 67(4):319–326, July 2011. IF = 4.2, cytowania 26
Mój wkład: współuczestnictwo w gromadzeniu danych eksperymentalnych i ich przetwarzaniu, testowanie modeli stanu wzbudzonego i procedur udokładnienia, zaproponowanie nowej metody obliczania mapy fotoróżnicowej typu II, zaproponowanie nowej metody skalowania danych z kilku eksperymentów, wybór ostatecznego modelu stanu wzbudzonego, napisanie części manuskryptu. Około 40%
- [H3] Jarosław A. Kalinowski*, **Anna Makal**, and Philip Coppens. The LaueUtil toolkit for Laue photocrystallography. I. Rapid orientation matrix determination for intermediate-size-unit-cell Laue data. *Journal of Applied Crystallography*, 44(6):1182–1189, December 2011. IF = 4.3, cytowania 9
Mój wkład: dostarczenie danych eksperymentalnych, zainspirowanie nowej metody indeksowania danych dyfrakcyjnych w metodzie Lauego, wykonanie testów i krytyczna ocena nowo-zastosowanej metody indeksowania, napisanie części manuskryptu. Około 40%
- [H4] Jarosław A. Kalinowski*, Bertrand Fournier, **Anna Makal***, and Philip Coppens. The LaueUtil toolkit for Laue photocrystallography. II. Spot finding and integration.

Journal of Synchrotron Radiation, 19(4):637–646, July 2012.

IF = 3.0, cytowania 8

Mój wkład: wybór i dostarczenie danych eksperymentalnych, przetestowanie i porównanie wyników dla kilku metod integracji danych. Około 30%

- [H5] **Anna Makal**, Jason Benedict, Elzbieta Trzop, Jesse Sokolow, Bertrand Fournier, Yang Chen, Jarosław A. Kalinowski, Tim Graber, Robert Henning, and Philip Coppens*.

Restricted Photochemistry in the Molecular Solid State: Structural Changes on Photoexcitation of Cu(I) Phenanthroline Metal-to-Ligand Charge Transfer (MLCT) Complexes by Time-Resolved Diffraction.

The Journal of Physical Chemistry A, 116(13):3359–3365, April 2012.

IF = 2.6, cytowania 8

Mój wkład: współudział w rejestracji danych eksperymentalnych i procesowaniu danych, przetestowanie kilku modeli stanu wzbudzonego i kilku procedur udokładnienia, zaproponowanie ostatecznego modelu stanu wzbudzonego dla dwóch niezależnych cząsteczek badanego związku, napisanie dużej części tekstu pracy. Około 45%

- [H6] Philip Coppens*, Jesse Sokolow, Elzbieta Trzop, **Anna Makal**, and Yang Chen. On the Biexponential Decay of the Photoluminescence of the Two Crystallographically-Independent Molecules in Crystals of [Cu(I)(phen)(PPh₃)₂][BF₄].

The Journal of Physical Chemistry Letters, 4(4):579–582, February 2013.

IF = 8.5, cytowania 18

Mój wkład: współudział w rejestracji danych eksperymentalnych i procesowaniu danych, przetestowanie kilku modeli stanu wzbudzonego i kilku procedur udokładnienia, zaproponowanie ostatecznego modelu stanu wzbudzonego dla dwóch niezależnych cząsteczek testowanego związku, napisanie części manuskryptu. Około 30%

- [H7] Daniel Tchoń, and **Anna Makal***.

Structure and piezochromism of pyrene-1-aldehyde at high pressure.

Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials, Accepted, March 2019.

IF = 4.2, cytowania 0

Mój wkład: zaproponowanie problemu badawczego i planu eksperymentów, współudział w rejestracji danych eksperymentalnych i ich procesowaniu, interpretacja wyników, napisanie ostatecznej wersji manuskryptu. Około 55%

- [H8] **Anna Makal***, Joanna Krzeszczakowska, and Roman Gajda Pressure-Dependent Structural and Luminescence Properties of 1-(pyren-1-yl)but-2-yn-1-one.

Molecules, 24, 1107; doi:10.3390/molecules24061107, March 2019.

IF = 3.2, cytowania 0

Mój wkład: zaproponowanie problemu badawczego i planu eksperymentów, współudział w rejestracji danych eksperymentalnych i ich procesowaniu, wykonanie obliczeń teoretycznych, interpretacja wyników, napisanie ostatecznej wersji manuskryptu. Około 75%

- [H9] Roman Gajda, Mateusz A. Domański, Maura Malinska, and **Anna Makal***.
Crystal morphology fixed by interplay of pi-stacking and hydrogen bonds – the case of 1-hydroxypyrene.

CrystEngComm, 21:1701–1717, March 2019.

IF = 3.2, cytowania 0

Mój wkład: zaproponowanie problemu badawczego i planu eksperymentów, współudział w rejestracji danych eksperymentalnych i ich procesowaniu, interpretacja wyników, napisanie ostatecznej wersji manuskryptu. Około 60%

- [H10] **Anna Makal***.

Triethylphosphine as a molecular gear – phase transitions in ferrocenyl-acetylide-gold(I).

Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials, 74(5):427–435, October 2018.

IF = 4.2, cytowania 0

Mój wkład: Praca przygotowana w całości przeze mnie. 100%

Wskaźnik cytowań oraz liczba cytowań według Web of Science (30 stycznia 2019).

* – autor korespondencyjny

4.3 OMÓWIENIE CELU NAUKOWEGO i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania

4.3.1 Wprowadzenie

Krystalografia od samego początku była bardzo ważną techniką analityczną w chemii. Począwszy od rozwiązania struktury diamentu [1], poprzez rozstrzygnięcie wieloletnich kontrowersji wokół rzeczywistej struktury ferrocenu [2, 3, 4] i rozwiązanie skomplikowanych struktur cząsteczek witamin [5] i białek [6, 7], czy określenie właściwego eneciomeru w przypadku substancji chiralnych [8] stanowiła ona ważne narzędzie służące rozstrzygnięciu wielu problemów chemicznych. Jest to technika kluczowa dla ustalenia dokładnej konformacji analizowanej cząsteczki w kryształach. Obecnie może jednak wykroczać daleko poza określenie położenia atomów i przeciętnych długości wiązań chemicznych (t.j. uśrednionych w skali czasu i w obrębie kryształu).

Eksperymentalna analiza rozkładu gęstości elektronowej daje wgląd w rozkład ładunku w kryształach i charakter wiązań chemicznych, czasami prowadząc do re-definicji przyjętych pojęć i łącząc eksperyment z koncepcjami chemii kwantowej (np. „Quantum Theory of Atoms In Molecules”).

Badanie zmian występujących w strukturach krystalicznych pod wpływem ciśnienia może prowadzić do określenia wzajemnej hierarchii oddziaływań międzycząsteczkowych i ich znaczenia dla trwałości materiałów [61, 59, 60].

Analiza rozpraszania dyfuzyjnego promieniowania rentgenowskiego pozwala charakteryzować lokalne odchylenia od uśrednionej struktury kryształu, tak zwane „uporządkowanie lokalne”, którego istnienie często wiąże się z ważnymi fizycznymi właściwościami materiałów takimi jak ferromagnetyzm [9] czy ferroelektryczność [10].

Wreszcie fotokrystalografia wykrocza poza ustalanie statycznej struktury w stronę badania procesów dynamicznych. Pozwala śledzić reakcje chemiczne w stanie stałym i określić struktury cząsteczek w stanie wzbudzonym, o czasie życia nawet rzędu ns. [11]

W trakcie mojej kariery naukowej przed uzyskaniem stopnia doktora miałam szczęście uczestniczyć w badaniach reprezentujących wiele z powyższych wyzwań współczesnej krystalografii, od określenia struktury kompleksu białka [B5], poprzez rentgenowską analizę strukturalną licznych związków organicznych (np.: [B11, B13]), metaloorganicznych (np.: [B12, B17]) czy nieorganicznych (np.: [B10]) oraz analizę eksperymentalnego rozkładu gęstości elektronowej w kryształach molekularnych [B6, A2, A3].

Przedstawiony poniżej cykl publikacji naukowych dotyczy innych wyzwań współczesnej krystalografii, takich jak fotokrystalografia, krystalografia wysokociśnieniowa czy śledzenie mechanizmu przejścia fazowego z monokryształu do monokryształu („Single Crystal to Single Crystal phase transition”). Trzy aspekty łączące powyższe prace to:

- wszystkie wykroczały poza opis struktury cząsteczki w kryształach; ich wyniki podkreślają konieczność uwzględnienia otoczenia krystalicznego i jego wpływ na właściwości cząsteczki i kryształu,
- wszystkie mają na celu wyjaśnienie makroskopowych właściwości fizykochemicznych analizowanych materiałów na podstawie struktury krystalicznej (i wynikającej z niej struktury elektronowej),
- w pewien sposób wszystkie wymagały prowadzenia eksperymentów w warunkach niestandardowych: pod wpływem wzbudzenia światłem UV, pod wysokim ciśnieniem lub w pobliżu przejść fazowych i użycia niestandardowych metod.

4.3.2 Fotokrytalografia rozdzielcza w czasie z wykorzystaniem metody dyfrakcji Lauego

Fotokrytalografię najlepiej określił nieżyjący już prof. Philip Coppens jako naukę, która „łączy dyfrakcję rentgenowską z zewnętrznym wzbudzeniem próbki przez światło; wykorzystywaną do badania procesów nierównowagowych w kryształach, tj. procesów relaksacji, długotrwałych stanów metastabilnych, krótkotrwałych stanów wzbudzonych lub reakcji fotochemicznych w stanie stałym ” (przekład ze wstępu do warsztatów „Dynamic Structural Photocrystallography in Chemistry & Materials Science” w Buffalo, NY, USA, czerwiec 2013).

Obejmuje ona szeroki zakres procesów fizykochemicznych, które występują w różnych skalach czasowych, począwszy od reakcji fotochemicznych, które mogą przebiegać godzinami, aż do wzbudzania elektronowego wywołanego światłem UV, gdy czasy życia stanów wzbudzonych są rzędu mikrosekund lub nanosekund. W ostatnim przypadku stosuje się termin „fotokrytalografia rozdzielcza w czasie” („Time Resolved”). Fotokrytalografia rozdzielcza w czasie znajduje zastosowanie w fotowoltaice, optoelektronice, biosensorach i ogólniej przy projektowaniu funkcjonalnych materiałów poprzez monitorowanie:

- propagacji zmian w ciele stałym (np.: pojawianie się, zanik i przemieszczanie defektów w sieci krystalicznej, odkrywanie mechanizmów i propagacji przejść fazowych),
- zmian zachodzących w strukturze cząsteczki na skutek wzbudzenia elektronowego w związkach światłoczułych i komponentach optoelektronicznych,
- efektów fotomagnetycznych (przełączanie spinów, projektowanie pamięci molekularnych),
- przebiegu procesów biochemicznych i reakcji enzymatycznych.

Zarazem obserwacja krótkotrwałych stanów wzbudzonych bądź szybko zachodzących procesów stawia szczególne wyzwania:

- transformacja powinna być indukowana w jak największej części badanej próbki; wymaga to na przykład dostępu do silnego i przestrajalnego źródła światła (lasera) dla wywołania wzbudzenia,
- próbkujące promieniowanie rentgenowskie (sonda) musi być zsynchronizowane z czynnikiem wzbudzającym zmianę (np. pulsem lasera UV) w celu zaobserwowania struktury, zanim stan wzbudzony ulegnie relaksacji lub badany proces transformacji przebiegnie do końca,
- jednocześnie promieniowanie rentgenowskie musi być wystarczająco silne, aby zaobserwować dyfrakcję nawet w sytuacji, gdy wzbudzenie następuje tylko w niewielkiej części próbki i sygnał pochodzący od stanu wzbudzonego jest słaby,
- pod wpływem intensywnego promieniowania wzbudzającego i próbkującego istnieje znaczne ryzyko zniszczenia próbki więc eksperymenty muszą być przeprowadzane tak, by zebrać jak najwięcej danych w jak najkrótszym czasie (przed nieodwracalnym uszkodzeniem próbki).

Wynika z tego, iż fotokrytalografia rozdzielcza w czasie wymaga dedykowanego sprzętu, w tym „pompy” inicjującej badaną przemianę (np.: lasery impulsowe dużej mocy),

najnowocześniejszych źródeł promieniowania rentgenowskiego oraz czułych i szybkich urządzeń rejestrujących rozproszone promieniowanie rentgenowskie. Pewne eksperymenty fotokrystalograficzne można przeprowadzić tylko na dedykowanych stacjach synchrotronowych, które oferują bardzo intensywne i bardzo krótkie impulsy promieniowania rentgenowskiego. Eksperymenty są w każdym przypadku unikalne i wymagają wielu prób dla określenia optymalnych warunków i protokołów postępowania. Wreszcie, dane eksperymentalne zarejestrowane w niestandardowych warunkach wymagają specjalnych sposobów przetwarzania i często dedykowanego oprogramowania.

Ogólne podsumowanie stanu rozwoju fotokrystalografii w roku 2017 zostało opublikowane przez prof. Coppensa [11], w którego grupie metody fotokrystalografii rozdzielczej w czasie były rozwijane przez wiele lat.

W 2010 roku, na początku mojego stażu podoktorskiego w grupie prof. Coppensa, omawiane były przykłady badań fotokrystalograficznych, w których atomowa rozdzielczość danych i rozsądna precyzja wyników zostały osiągnięte przy użyciu monochromatycznego promieniowania rentgenowskiego [12, 13]. Jednakże tylko bardzo mała część fotonów w wiązce synchrotronowej mogła być produktywnie wykorzystywana w przypadku eksperymentu z użyciem jednej długości fali. Monochromatyzacja osłabiała efektywną intensywność promieniowania rentgenowskiego i stwarzała konieczność użycia większej liczby impulsów, prowadząc do wydłużenia czasów ekspozycji próbki i ograniczenia osiągalnej rozdzielczości czasowej. Ponadto dłuższy czas ekspozycji próbki oznaczał dłuższą ekspozycję na działanie promieniowania próbkującego, prowadząc do podniesienia temperatury kryształu i zwiększając ryzyko zniszczenia próbki w wyniku nagrzewania i uruchomienia niepożądanych przemian.

Dla prof. Coppensa było jasne, że do celów badań procesów w skali czasowej mikrosekund czy nanosekund konieczne było zastosowanie promieniowania polichromatycznego (technika Lauego). Umożliwiłoby to bardziej wydajne wykorzystanie wiązki rentgenowskiej, dzięki jednoczesnej rejestracji sygnałów dyfrakcyjnych uzyskanych dla różnych długości fali. Brak monochromatyzacji spowodowałaby, że wiązka promieniowania rentgenowskiego byłaby o kilka rzędów wielkości silniejsza, prowadząc do krótszego czasu eksperymentu i zmniejszając ryzyko zniszczenia próbki.

Z drugiej strony należało opracować nowe metody, aby rozwiązać problemy związane z zależnościami natężeń promieniowania rozproszonego i odpowiedzi detektora od długości fali promieniowania rentgenowskiego. Metody zaproponowane w grupie prof. Coppensa obejmowały:

- metodę RATIO [14] w której korzysta się ze stosunków R intensywności promieniowania rentgenowskiego I^{ON}/I^{OFF} uzyskanych podczas eksperymentu synchrotronowego oraz z referencyjnego zestawu danych zebranego z użyciem promieniowania monochromatycznego w takiej samej temperaturze (I^{ON}/I^{OFF} oznaczają intensywności promieniowania rentgenowskiego zaobserwowane odpowiednio podczas działania źródła wzbudzenia i w braku wzbudzenia). Intensywności I^{ON} konieczne dla rozwiązania struktury są uzyskiwane poprzez pomnożenie intensywności uzyskanych w referencyjnym eksperymencie monochromatycznym (REF) przez wartości R uzyskane z eksperymentów Lauego:

$$I^{ON} = I^{REF} R$$

W niektórych sytuacjach wygodniej jest stosować miarę odpowiedzi próbki η

$$\eta = R - 1$$

- definicję krystalograficznych współczynników rozbieżności dostosowanych do potrzeb fotokrystalografii z użyciem metody RATIO [15],
- stworzenie dedykowanego oprogramowania LASER2010 wykorzystującego metodę RATIO do bezpośredniego udokładnienia struktury [16],
- zaproponowanie metody „photo-Wilson plot” do szacowania wzrostu temperatury próbki w wyniku ekspozycji na promieniowanie [11],
- zaproponowanie sposobu szacowania intensywności danych dyfrakcyjnych uzyskanych metodą Lauego z użyciem metody „seed-skeweness” [12, 17].

Wyzwania, które pozostały w momencie, gdy dołączyłam do grupy prof. Coppensa w 2010 roku obejmowały:

- brak skutecznej i efektywnej metody indeksowania danych z pomiarów metodą Lauego; dostępne algorytmy i oprogramowanie były rozwijane pod kątem kryształów białek, w których pojedynczy obraz dyfrakcyjny zawierał przeciętnie od 10 do 100-krotnie więcej refleksów,
- potrzeba szybkiej metody zbierania (integracji) intensywności refleksów która pozwoliłaby jeszcze podczas trwania eksperymentów określić, czy próbka wykazuje odpowiedź na czynnik wzbudzający (zmiany intensywności),
- fakt, iż próbki poddawane działaniu światła wciąż miały tendencję do rozpadu podczas eksperymentu zanim udało się zebrać zadowalająco kompletne dane; w efekcie informację trzeba było pozyskać z szeregu cząstkowych zestawów danych.

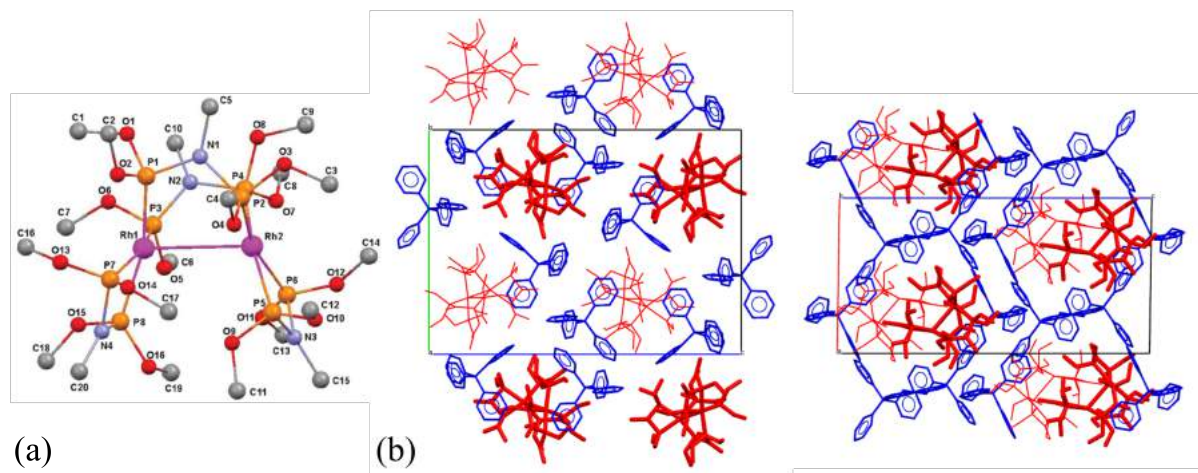
Ponadto należało dokonać właściwego wyboru badanego materiału. Liczne publikacje z grupy prof. Coppensa pokazywały jak np.: zamknięcie cząsteczek luminoforów w supramolekularnych „klatkach” wpływało na ich aktywność [18, 19], czasem skutkując wygaszeniem luminescencji [20].

Struktura stanu wzbudzonego dla metaloorganicznego kompleksu izolowanego w sieci krystalicznej.

Celem badań opisanych w publikacjach [H1] i [H2] było przeprowadzenie analizy fotokrystalograficznej, w atomowej rozdzielczości, stosując promieniowanie synchrotronowe i technikę Lauego, w miarę możliwości uzyskując lepszą dokładność i rozdzielczość czasową w porównaniu z eksperymentami fotokrystalograficznymi z użyciem promieniowania monochromatycznego

Badany związek (RhPNP) to $\text{Rh}_2(\mu\text{-PNP})_2(\text{PNP})_2\cdot\text{BPh}_4$ (PNP = $\text{CH}_3\text{N}(\text{P}(\text{OCH}_3)_2)_2$ a Ph = fenyl, Rysunek 1a). Jego wybór był podyktowany kilkoma czynnikami. Po pierwsze, był on podobny do związków, na których przeprowadzono udane badania fotokrystalograficzne z użyciem monochromatycznego promieniowania rentgenowskiego [21, 22]. Po drugie, fotochemia tego związku i pokrewnych soli została już szczegółowo zbadana przez Mague i współpracowników [23, 24]; czasy życia stanów wzbudzonych były znane, rzędu μs w temperaturze wrzenia ciekłego azotu. Po trzecie, struktura krystaliczna odmiany polimorficznej α RhPNP gwarantowała, że poszczególne kationy metaloorganiczne będą odseparowane od siebie, bo otoczone pierścieniami fenyłowymi anionów BPh_4 (Rysunek 1). Zmiany strukturalne w kationie RhPNP wynikające ze wzbudzeń elektronowych nie

powinny więc wywoływać dużych naprężeń w strukturze kryształu ani powodować zmian parametrów komórki elementarnej po wzbudzeniu. To pozwoliło założyć, że wzbudzone kompleksy będą rozmieszczone w kryształach losowo [25].



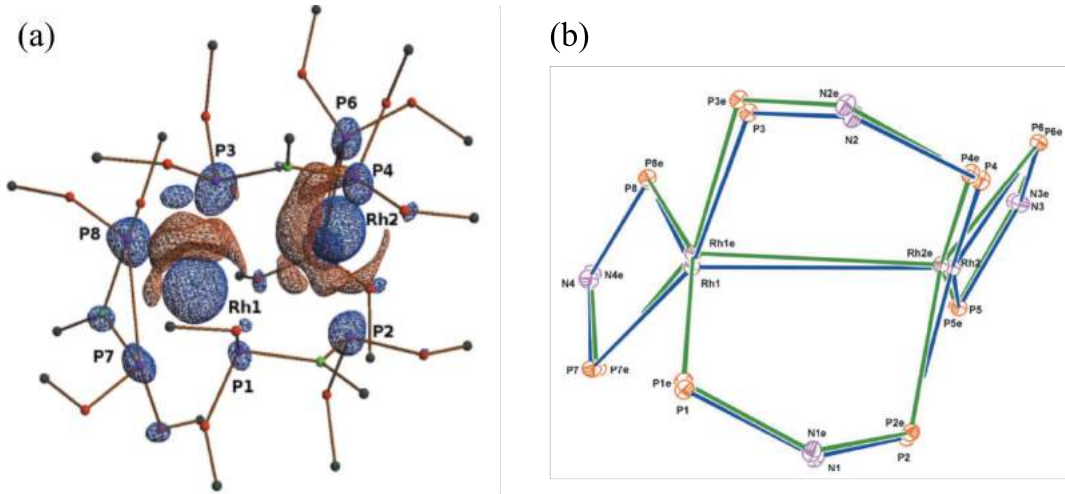
Rysunek 1: (a) Schematyczna reprezentacja kationu RhPNP; atomy H pominięte dla uproszczenia (Fig. 1 w [H2]) oraz (b) kationy RhPNP (czerwone) ściśle otoczone przez aniony BPh₄ (niebieskie), widok struktury krystalicznej w kierunku [100] (po lewej) oraz [101] (po prawej).

Starannie zaplanowane eksperymenty zostały opisane w pracy [H2]. Najważniejszą zmianą wobec wcześniejszych podejść do fotokrytalografii metodą Lauego było powtórzenie cyklu wzbudzenie (próbkowanie) / brak wzbudzenia (ON / OFF) 10 razy dla każdej orientacji kryształu. Wielokrotne pomiary pozwoliły oszacować standardowe niepewności uzyskanych wskaźników, nadały znaczenia korelacjom między danymi zebranymi z kilku kryształów oraz pozwoliły zidentyfikować i usunąć z dalszej analizy niektóre spektakularne wartości R , które w rzeczywistości były artefaktami. Zachowano i wykorzystano łącznie 6 zestawów danych o zadowalającej jakości.

Populacje stanu wzbudzonego uzyskane w ostatecznym modelu strukturalnym wynosiły od 4.7% do 6.6% w zależności od kryształu. Najważniejsze zmiany strukturalne wynikające ze wzbudzenia elektronowego dotyczyły otoczenia kationów Rh: odległość Rh–Rh w stanie wzbudzonym zmniejszyła się o 0.154(13) Å i nastąpił niewielki obrót osi wiązania Rh–Rh (Rysunek 2) w stosunku do struktury krystalicznej stanu podstawowego.

Zaobserwowane eksperymentalnie skrócenie wiązania Rh–Rh w tym kompleksie Rh(I) było wyraźnie mniejsze niż obserwowane we wcześniejszych komunikatach dotyczących fotokrytalografii kompleksów rodzaju [21]. Okazało się jednak być ilościowo zgodne z wynikami obliczeń teoretycznych metodami chemii kwantowej, po uwzględnieniu otoczenia krystalicznego za pomocą podejścia QMMM [26] (tj. najbliższe otoczenie cząsteczki, dla której miały być przeprowadzone obliczenia zostało zrekonstruowane wokół niej i potraktowane metodami mechaniki molekularnej: dozwolone były nieznaczne zmiany położenia atomów). Pokazało to, że wpływ otoczenia krystalicznego na procesy wzbudzeń elektronowych nie mógł być zaniedbany nawet w przypadku, gdy jego rola była czysto „mechaniczna”, tj. ograniczała położenie modelowanej cząsteczki i objętość dostępną dla niej w strukturze kryształu.

Prace [H1, H2] pokazały po raz pierwszy, że technikę Lauego można wykorzystać do określenia struktury krótkotrwałych stanów wzbudzonych cząsteczek w kryształach. Eksperymentalne niepewności odległości metal – metal były 4 razy mniejsze niż we wcześniejszych eksperymentach wykorzystujących promieniowanie monochromatyczne [21],



Rysunek 2: Zmiany strukturalne zachodzące w strukturze RhPNP w stanie wzbudzonym: (a) mapa fotoróżnicowa typu II dla RhPNP z izopowierzchniami (czerwona - kontur dodatni, niebieska - ujemny) $\pm 0.25 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ (Fig. 6 w [H2]) (b) nałożone struktury stanu podstawowego (niebieskie linie) i wzbudzonego (linie zielone); atomy stanu wzbudzonego są oznaczone dodatkową literą „e”. Elipsoidy są narysowane na poziomie 5% prawdopodobieństwa dla zwiększenia przejrzystości. (Fig. 7 w [H2])

podczas gdy eksperymenty zostały wykonane dużo szybciej i z lepszą rozdzielczością czasową.

Mój wkład w powyższe prace polegał na współdziałaniu w zbieraniu synchrotronowych danych dyfrakcyjnych i ich procesowaniu, przetestowaniu kilku modeli struktury stanu wzbudzonego oraz szeregu procedur udokładnienia oraz zaproponowaniu ostatecznego modelu stanu wzbudzonego analizowanego związku. Podczas pracy zaproponowałam metodę skalowania i łączenia danych uzyskanych z kilku niekompletnych eksperymentów i nowe podejście do obliczania fotoróżnicowych map fourierowskich objaśnione bardziej szczegółowo poniżej.

Metodologia - skalowanie danych

Jak wspomniano powyżej, określenie struktury RhPNP w stanie wzbudzonym wymagało wykorzystania łącznie 6 niekompletnych zestawów danych dyfrakcyjnych zebranych dla 6 różnych kryształów. Specjalna procedura skalowania była konieczna, aby wykorzystać dostępne dane i policzyć fourierowskie mapy fotoróżnicowe. Podczas badań opisanych w pracach [H1, H2, H5, H6] zaproponowałam i wykorzystałam procedurę skalowania danych opisaną poniżej.

Zestawy danych dyfrakcyjnych pochodzące z różnych kryształów mogą zawierać informację o różnych populacjach stanów wzbudzonych w próbkach i wykazywać różny zakres zmian spowodowanych zwiększeniem temperatury. Aby sprowadzić je do wspólnej skali nie tracąc informacji o stanie wzbudzonym, skalować do siebie należało wartości parametrów odpowiedzi η . Dla indywidualnych refleksów zostały one podzielone przez współczynnik $\langle |\eta| \rangle_{set} / \langle |\eta| \rangle_{all}$, gdzie $\langle |\eta| \rangle_{all}$ i $\langle |\eta| \rangle_{set}$ to średnie wartości η odpowiednio dla wszystkich zebranych refleksów oraz dla refleksów z danej próbki.

Skorygowane wartości parametrów R oraz η przyjął postać:

$$k(\eta_{set}) = \langle |\eta| \rangle_{all} / \langle |\eta| \rangle_{set}$$

$$\eta_{scaled}(\mathbf{h}) = \eta(\mathbf{h})k(\eta)_{set}$$

$$R_{scaled}(\mathbf{h}) = 1 + \eta_{scaled}(\mathbf{h})$$

Zeskalowane i uśrednione wartości R mogły być następnie wykorzystane do wyliczenia wartości intensywności I^{ON} oraz fourierowskich map fotoróżnicowych. Procedura skalowania została później przekształcona w bardziej wyrafinowane podejście przez dr Fourniera [27, 28].

Możliwe różnice zmian temperaturowych w próbkach zostały uwzględnione niezależnie w programie LASER2010 przez wprowadzenie temperaturowego współczynnika skali k_B , czyli globalnego mnożnika eksperymentalnych współczynników temperaturowych (ang. Atomic Displacement Parameters) [11]. W przypadku prezentowanych badań z wykorzystaniem metody Lauego, szacowany wzrost temperatury próbki był umiarkowany a wartości czynnika k_B nie przekraczały 1.3 (tj. przeciętna wartość izotropowego czynnika temperaturowego wzrosła w wyniku eksperymentów nie więcej niż o 30%).

Metodologia - mapy fotoróżnicowe Konwencjonalna fourierowska mapa gęstości różnicowej lub resztkowej ilustruje różnice między gęstością elektronową przewidywaną przez model krystalograficzny a gęstością elektronową wynikającą z eksperymentalnych intensywności (i czynników struktury) przy czym fazy czynnika struktury przyjmuje się z modelu.

$$\rho_0(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{h}} (F_{obs} - F_{calc}) e^{i\varphi_{calc}} e^{-2\pi i \mathbf{h} \mathbf{r}}$$

Ponieważ fazy φ w takich obliczeniach są wspólne dla obu porównywanych zestawów czynników struktury, różnice opisywane są głównie przez amplitudy ($F_{obs} - F_{calc}$). W kontekście fotokrystalografii można opracować podobną mapę, rozważając różnicę między strukturą stanu podstawowego (OFF) i stanu wzbudzonego (ON).

$$\rho_0(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{h}} (F_{obs}^{ON} - F_{obs}^{OFF}) e^{i\varphi_{calc}^{OFF}} e^{-2\pi i \mathbf{h} \mathbf{r}}$$

Tak zdefiniowaną mapę fourierowską można nazwać mapą fotoróżnicową typu I. W eksperymentach dyfrakcyjnych przeprowadzanych metodą Lauego i przy procesowaniu danych ukierunkowanym na uzyskanie eksperymentalnych wartości stosunków intensywności R współczynniki mapy fotoróżnicowej typu I muszą uwzględnić amplitudy i fazy promieniowania rentgenowskiego z referencyjnego eksperymentu monochromatycznego (REF):

$$\rho_0(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{h}} (F_{obs}^{ON} - F_{obs}^{REF}) e^{i\varphi_{calc}^{REF}} e^{-2\pi i \mathbf{h} \mathbf{r}}$$

Tak skonstruowana mapa fotoróżnicowa może zawierać rozbieżności wynikające na przykład z subtelnych różnic między parametrami komórki elementarnej struktury referencyjnej a struktury stanu wzbudzonego lub ilustrować niespójności w temperaturach pomiarów referencyjnego oraz synchrotronowego, przeprowadzanych w różnych konfiguracjach pomiarowych. Zmiany wynikające ze wzbudzenia elektronowego mogą być w rzeczywistości maskowane przez oba wspomniane efekty.

Procedura obliczania fourierowskiej mapy fotoróżnicowej typu II została zaproponowana przeze mnie tak, aby wykluczyć efekty wynikające wyłącznie z różnicy między danymi referencyjnymi a danymi pochodzącymi od kryształu poddanego badaniom na synchrotronie. Obliczenie mapy fotoróżnicowej typu II wymaga najpierw skonstruowania mapy ze współczynnikiem

$$(F_{obs}^{OFF} - F_{obs}^{REF})$$

a następnie odjęcia tak obliczonej mapy od mapy fotoróżnicowej typu I.

Ostateczna mapa fotoróżnicowa typu II obliczona przeze mnie tą metodą dla RhPNP wykazała wyraźne cechy wskazujące kierunek zmian strukturalnych zachodzących w stanie wzbudzonym (Rysunek 2a).

Metodologia - szybka procedura indeksowania danych dyfrakcyjnych z metody Lauego

Indeksowanie sygnałów dyfrakcyjnych (refleksów) oznacza przypisanie każdego refleksu do rodziny płaszczyzn sieciowych, na których miała miejsce dyfrakcja. Każda rodzina płaszczyzn jest identyfikowana przez unikalny wektor \mathbf{h} normalny do tych płaszczyzn, a pełny zbiór takich wektorów definiuje sieć odwrotną dla danego kryształu.

W przypadku polichromatycznej wiązki rentgenowskiej większość wektorów w sieci odwrotnej do rozdzielczości $1/d_{\text{res}}$ zawarta między sferami limitującymi w konstrukcji Ewalda o promieniach $1/\lambda_{\text{min}}$ i $1/\lambda_{\text{max}}$ może być zarejestrowana na jednym lub w praktyce na stosunkowo niewielu rejestracjach. Warunek dyfrakcji Bragga dla dowolnego refleksu można zapisać:

$$\mathbf{h}_i = \frac{1}{\lambda_i}(\mathbf{s}_i - \mathbf{s}^0)$$

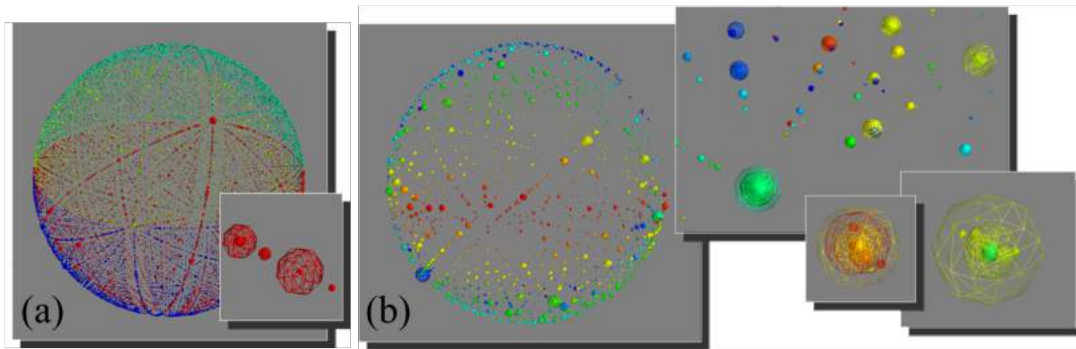
gdzie \mathbf{s}^0 i \mathbf{s}_i są bezwymiarowymi jednostkowymi wektorami równoległymi odpowiednio do kierunku padającej oraz odbitej wiązki promieniowania rentgenowskiego dla refleksu i a λ_i jest długością fali, przy której refleks został zarejestrowany. Zarówno kierunki wektorów jednostkowych jak i kąt dyfrakcji Bragga θ_i można wyliczyć na podstawie eksperymentu, dokładniej na podstawie położenia refleksów na detektorze oraz geometrii układu eksperymentalnego, w tym odległości od detektora do centrum goniometru (Sekcja 2.1 w pracy [H3]).

Jeżeli parametry komórki elementarnej badanego kryształu są znane np. z eksperymentu referencyjnego, indeksowanie, a więc znalezienie współrzędnych wektora \mathbf{h} sprowadza się do określenia orientacji tej komórki elementarnej względem eksperymentalnego układu odniesienia (związanego z goniometrem). W eksperymentach z wykorzystaniem promieniowania monochromatycznego, gdy długość fali λ_i jest znana, indeksowanie jest zwykle proste - parametry komórki elementarnej można wyznaczyć bezpośrednio na podstawie eksperymentu. Co więcej procedura indeksowania pozwala odróżnić refleksy pochodzące od próbki od artefaktów, pochodzących np. od lodu gromadzącego się na chłodzonym kryształce czy losowych błędnych odczytów detektora i usprawnić proces obliczania intensywności refleksów.

W przypadku eksperymentów dyfrakcyjnych z wykorzystaniem metody Lauego nie ma jednak możliwości określenia przy jakiej długości fali λ_i został zarejestrowany refleks; stosowane detektory nie są czułe na długość fali rejestrowanych fotonów. Bez wiedzy o wartości λ_i długość wektora \mathbf{h}_i również nie może być wyznaczona. Znalezienie dokładnych parametrów komórki elementarnej i jej objętości jak również macierzy orientacji kryształu dla badanego układu wymaga dodatkowych informacji.

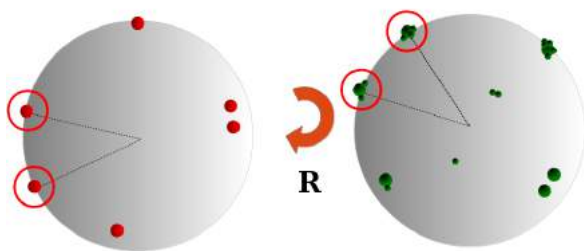
W celu stosowania algorytmów geometrycznych w poszukiwaniu macierzy orientacji dla danych z metody Lauego zastosowano projekcję wektorów \mathbf{h}_i na sferę jednostkową:

$$\hat{\mathbf{h}}_i := \frac{\mathbf{h}_i}{|\mathbf{h}_i|}.$$



Rysunek 3: Reprezentacja wektorów \mathbf{h}_i w sieci odwrotnej dla wybranego kryształu w projekcji na sferę jednostkową: (a) kompletny zestaw danych referencyjnych, kolory wskazują symetrycznie równoważne fragmenty przestrzeni; klastry projekcji refleksów są dobrze zdefiniowane, z punktami w centrum klastra (powiększenie); (b) dane z eksperymentu Lauego; projekcje refleksów są skupione „wokół” środków klastrów centralnego, z powodu błędów eksperymentalnych (np. odczytu położenia refleksów na detektorze). Rozmiary sfer reprezentujących refleksy proporcjonalne do intensywności refleksów.

Gdy współrzędne zarejestrowanych refleksów zostaną przekształcone do układu współrzędnych goniometru i wykonana zostanie procedura rzutowania na sferę jednostkową, wszystkie refleksy o tych samych indeksach hkl (tj. reprezentujące dyfrakcję na tej samej rodzinie płaszczyzn sieciowych), rejestrowane przy różnych λ_i powinny znaleźć się w jednym punkcie na sferze. Ten sam punkt na sferze będzie odpowiadał także wektorom w sieci odwrotnej współdzielącym ten sam kierunek, ale różniącym się długością (np. refleksom o indeksach (111), (222) i (333)). W rzeczywistości, w wyniku błędów przy określaniu współrzędnych refleksów eksperymentalnie wyznaczone wektory \mathbf{h} o współrzędnych hkl utworzą po zrzutowaniu skupisko (klastr) punktów na sferze jednostkowej skupiony wokół właściwego położenia (Rysunek 3).



Rysunek 4: Schematyczne przedstawienie problemu poszukiwania macierzy orientacji R - obrotu skutkującego najlepszym nałożeniem dwóch wzorów na sferach jednostkowych. Dane referencyjne reprezentowane na czerwono (indeksy hkl dla każdego punktu znane), eksperyment Lauego (indeksy hkl nieznane) - na zielono.

skaniu efektywnego nałożenia i określeniu macierzy orientacji, wskaźniki hkl mogą być przypisane do każdego refleksu i można wyznaczyć wartość λ_i .

Ponieważ podejście jest stosowane do kompletnego zestawu danych referencyjnych, eliminuje problemy pojawiające się przy indeksowaniu niekompletnych zestawów danych (jak w przypadku próbek rozpadających się w trakcie eksperymentów fotokrytalograficz-

Dodatkowo sygnały nie wynikające z dyfrakcji Bragga (promieniowanie kosmiczne, błędy detektora czy artefakty wygenerowane przez algorytm znajdowania refleksów) będą występowały jako losowo rozmieszczone pojedyncze punkty na sferze. W pierwszym przybliżeniu każdy sygnał nie należący do żadnego klastra może zostać wykluczony z procedury indeksowania.

Problem znalezienia macierzy orientacji kryształu można następnie zredukować do najbardziej efektywnego nałożenia eksperymentalnego wzoru refleksów zrzutowanych na sferę na wzór powstały ze zrzutowania referencyjnego zestawu danych dla tej samej substancji (Rysunek 4). Po uzy-

nych lub bardzo krótkich eksperymentów wstępnych). Dzięki rzutowaniu na sferę, metoda jest nie tylko niezależna od długości fali, ale także odporna na występowanie drobnych rozbieżności w parametrach komórki danych referencyjnych i danych z metody Lauego spowodowanych różną temperaturą - ważny atut, ponieważ dane referencyjne nigdy nie są zbierane w dokładnie takich samych warunkach jak dane z metody Lauego).

Praca [H3] zawiera wyprowadzenie metody, opisuje jej implementację w pakiecie Lau-eUtil oraz wyniki testowania dla serii danych rentgenowskich uzyskanych metodą Lauego dla związków metaloorganicznych. Nowa procedura indeksowania pozwoliła uzyskać uśrednioną macierz orientacji, dającą najlepsze dopasowanie zebranych danych do referencji, wystarczające do dalszego procesowania danych, we wszystkich testowych przypadkach. Kompletność wyindeksowanych danych przy tej metodzie nie odbiegała od tej, jaką można osiągnąć udokładniając parametry komórki i macierz orientacji dla każdego obrazu dyfrakcyjnego (ramki) z osobna, dając zysk w postaci większej liczby zestawów danych, do których można ją stosować, krótszego czasu procesowania danych i łatwości użycia. Metoda została z powodzeniem zastosowana w kilku eksperymentach fotokrytalograficznych [H5, H6] [29, 30]. Mój wkład w rozwój tej metody polegał na zaproponowaniu wykorzystania projekcji na sferze jednostkowej by ominąć brak informacji na temat długości fali promieniowania rentgenowskiego i na przeprowadzeniu szeroko zakrojonych testów tej metody w trakcie jej implementacji.

Metodologia - szybka i efektywna integracja danych dyfrakcyjnych z metody Lauego

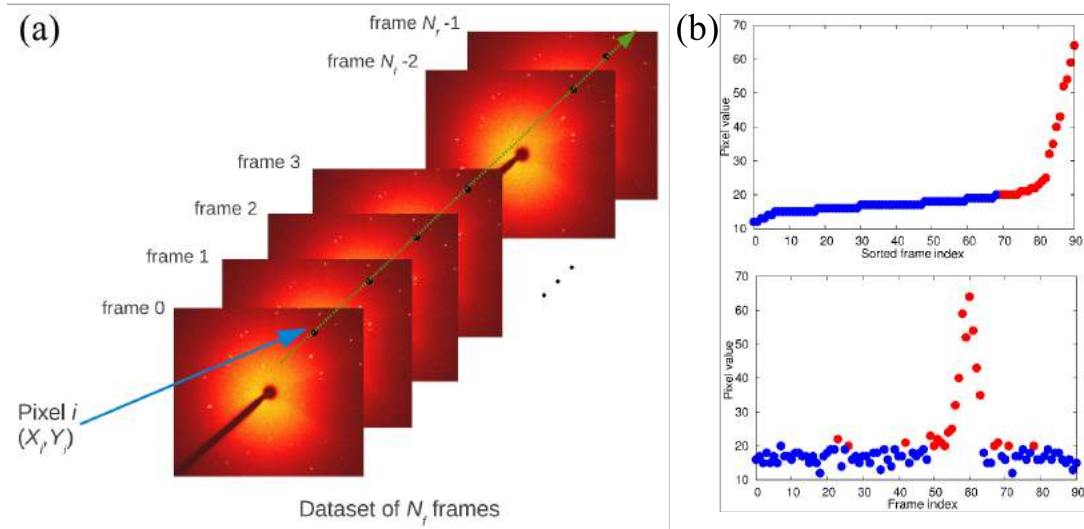
W pracy [H4] zaproponowano nowe podejście do integracji danych rentgenowskich uzyskanych metodą Lauego na detektorze CCD. Podejście polega na użyciu prostych narzędzi statystycznych do określenia wartości tła dla danego piksela spośród wartości odczytów ze wszystkich obrazów (ramek) w serii pomiarowej i identyfikacji sygnału dyfrakcyjnego Bragga jako obserwacji odstającej od tła. Jest całkowicie niezależne od indeksowania danych. Opisano dwa szczególne warianty, stosowalne w zależności od strategii pomiaru.

Głównym założeniem metody było to, że po zarejestrowaniu serii obrazów dyfrakcyjnych na detektorze CCD dla próbki krystalicznej w kilku orientacjach, większość rejestracji na dowolnie wybranym pikselu zawiera tylko efekty tła i szum numeryczny o pewnym rozkładzie statystycznym. Rejestracja sygnału Bragga będzie rzadkim zdarzeniem, a sam sygnał będzie obserwacją odstającą w stosunku do rozkładu tła. Drugim ważnym założeniem było to, że tło (rozkład jego wartości) nie ulega zmianom w trakcie eksperymentu.

Dla każdego piksela na detektorze wartości intensywności ze wszystkich ramek zbierano do jednowymiarowych tablic, które poddano analizie statystycznej w celu oszacowania poziomu tła dla każdego z pojedynczych pikseli. Idea jest zilustrowana na Rysunku 5a.

Oszacowanie tła ramek zostało osiągnięte poprzez identyfikację i wykluczenie wartości odstających w próbach dla każdego piksela. Najprostszym możliwym kryterium (podejście „stałej frakcji”) było założenie, że pewna mała część (zwykle około 20%) najwyższych wartości zarejestrowanych dla danego piksela reprezentuje wkład od dyfrakcji Bragga (Rysunek 5b). Pozostałe wartości zostały użyte do oszacowania parametrów rozkładu statystycznego tła dla każdego piksela.

W przypadku eksperymentów fotokrytalograficznych typu „pump-probe”, w których przy każdej orientacji kryształu rejestruje się wielokrotnie (np. 10-krotnie) ramki zarówno przy ekspozycji na czynnik wzbudzający jak i bez wzbudzenia (ramki ON i OFF odpo-



Rysunek 5: a) Konstrukcja statystycznej próby wartości dla wybranego piksela: wartości dla danego piksela są zbierane dla wszystkich ramek w porządku chronologicznym; (b) Przykład przeprowadzonej analizy statystycznej przy użyciu metody stałej frakcji na pikselu (657,1014) testowego zestawu danych; (u góry) wartości odczytów pikseli posortowane rosnąco; (na dole) zapis wartości pikseli w funkcji indeksów ramek w zbiorze danych (chronologiczny). Niebieskie punkty odpowiadają wartościom tła a czerwone - wartościom odstającym, czyli potencjalnym refleksom (Fig. 1 i 2 w pracy [H4])

wiednio) można użyć dodatkowych narzędzi statystycznych do porównywania rozkładów tła [31, 32].

Kolejny etap przetwarzania danych polegał na zdefiniowaniu maski, która oddzielałaby refleksy od tła na każdej ramce i optymalizacji tej maski. Obrazy refleksów na detektorze mają niezerowy rozmiar i pewien określony zarys, prawie nigdy tak prosty w opisie jak okrąg lub elipsa, szczególnie w eksperymentach fotokrystalograficznych. Aby opisać zarys refleksu zastosowano binarne operacje morfologiczne [33]: tzw. operacje erozji miały za zadanie usunąć np. pojedyncze piksele lub inne niefizyczne kształty (np. proste linie o szerokości 1 piksela) spośród masek oznaczających potencjalne refleksy; tzw. operacje rozmycia (ang. dilation) miały za zadanie 'wygładzić' zarys refleksu i dodać na powrót do maski niektóre piksele usunięte przy operacji erozji (Rysunek 4 in [H4]).

Wreszcie wartości rejestracji pikseli odczytane z zarysów masek zostały zintegrowane w celu uzyskania odpowiednich intensywności i stosunków R (I^{ON}/I^{OFF}).

Główną zaletą tej metody integracji było użycie analizy statystycznej wartości pikseli, całkowicie niezależnej od jakiegokolwiek procedury indeksowania danych oraz jakichkolwiek założeń co do parametrów komórki elementarnej. Pozwoliło to na monitorowanie intensywności promieniowania rentgenowskiego i zmian wywołanych wzbudzeniem światłem nawet wtedy, gdy parametry komórki badanej próbki były nieznane lub indeksowanie było utrudnione przez pęknięcie kryształu lub bliźniaczenie (tj. obserwowano jednoczesną dyfrakcję od wielu sieci krystalicznych).

Dzięki zastosowaniu tej metody do eksperymentów fotokrystalograficznych rozdzielczych w czasie można było niemal natychmiast uzyskać stosunki R , przeanalizować je (wykreślić lub przetworzyć w inny sposób), sprawdzić, czy da się zaobserwować systematyczne zmiany I^{ON} względem I^{OFF} i w razie potrzeby zmodyfikować warunki prowadzenia eksperymentu.

Choć prezentowana metoda dotyczyła danych fotokrystalograficznych z eksperymentów synchrotronowych [H5, H6] [29, 30], dane dyfrakcyjne rejestrowane bardziej konwen-

cjonalnymi metodami mogą również być procesowane z jej użyciem.

Moja rola w tym projekcie polegała na omówieniu z autorami oprogramowania efektów, które zazwyczaj determinują dystrybucję tła w eksperymencie rentgenowskim, a następnie opracowaniu i przeprowadzeniu serii testów, w których wyniki proponowanej metody porównałam z intensywnościami uzyskanymi za pomocą uznanego oprogramowania LaueGUI [17, 12]. Domyślne parametry ustawione w oprogramowaniu są wynikiem przeprowadzonych przeze mnie testów.

Jeden związek chemiczny - dwie odpowiedzi na wzbudzenie światłem w sieci krystalicznej

Kompleks [(1,10-N,N'-fenantrolino)-bis(trójfenylofosfino)Cu(I)·BF₄] jest modelowym związkiem metaloorganicznym ulegającym zjawisku przeniesienia elektronu z metalu na ligand (Metal Ligand Charge Transfer) w wyniku wzbudzenia elektronów światłem UV. Jeśli organiczny fragment takiego kompleksu zostanie chemicznie połączony z półprzewodnikiem o odpowiednio dobranej strukturze pasmowej (tj. jeśli energia stanu wzbudzonego powodująca MLCT jest bliska poziomowi przewodzenia półprzewodnika) elektron w stanie wzbudzonym może ulec przeniesieniu z liganda do pasma przewodnictwa substratu i zainicjować przepływ prądu.

Jest to proces leżący u podstaw fotowoltaiki: przekształcanie energii fotonów światła z zakresu UV-VIS w energię elektryczną. Kompleks metaloorganiczny absorbujący fotony o określonej energii jest „fotosensybilizatorem” dla półprzewodnikowego substratu. Staranny dobór fotosensybilizatorów pozwala skutecznie zbierać fotony wszystkich energii w zakresie UV-VIS. Najbardziej znanymi i skutecznymi dotychczas fotosensybilizatorów są RuBPY i jego pochodne [34].

Kompleksy Cu(I) z bispirydylem bądź fenantroliną są łatwo dostępnymi związkami modelowymi do badania procesów MLCT i również mogą pełnić funkcję fotosensybilizatorów [35].

Ich wybór do badań fotokrytalograficznych był podyktowany faktem, że MLCT w kompleksie Cu(I) spowoduje powstanie Cu²⁺, co powinno wywołać znaczącą zmianę geometrii koordynacji wokół kationu Cu: z tetraedrycznej, charakterystycznej dla Cu(I) w płaską kwadratową charakterystyczną dla Cu²⁺. Taka spektakularna zmiana strukturalna była przewidywana przez obliczenia teoretyczne dla izolowanych kompleksów Cu(I) z fenantroliną i do pewnego stopnia obserwowana przez grupę prof. Coppensa w ich wcześniejszych eksperymentach fotokrytalograficznych z użyciem promieniowania monochromatycznego [36].

Podczas badań opisanych w pracach [H5, H6], po raz pierwszy określono strukturę trypletowego stanu wzbudzonego [Cu(I)(1,10-N,N'-fenantrolino)-bis(trójfenylofosfiny)] w jej soli z BF₄⁻ (próbka nazywana dalej CuBF₄) w temperaturze 180 K oraz 90 K przy zastosowaniu promieniowania synchrotronowego i metody dyfrakcji Lauego.

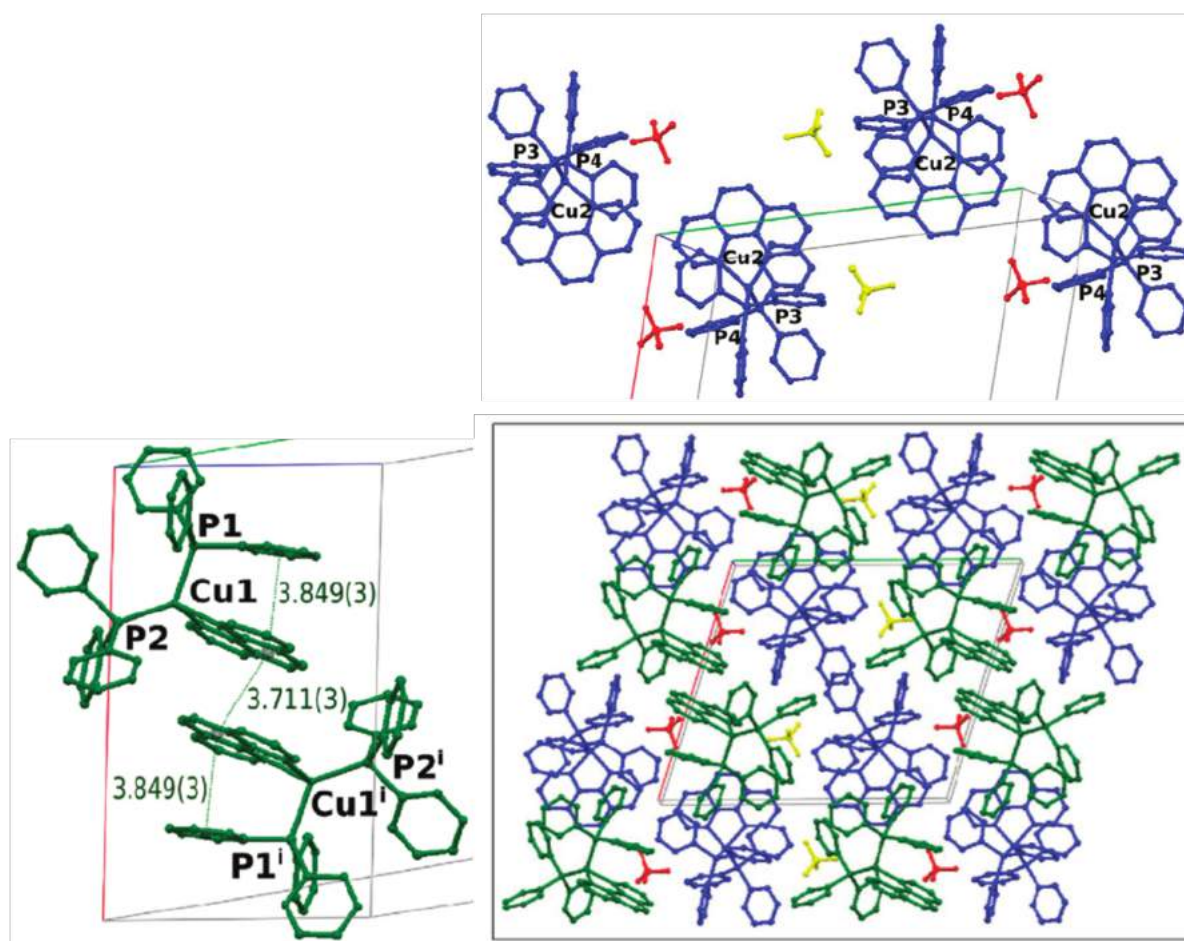
Najciekawszym odkryciem okazało się to, że dwa krystalograficznie niezależne kompleksy CuBF₄ (Rysunek 6) wykazały bardzo różne zmiany strukturalne na skutek wzbudzenia. Różnice można wyjaśnić tylko dzięki wyraźnej różnicy w otoczeniu krystalicznym kompleksów.

W strukturze stanu podstawowego CuBF₄ jeden z kationów metaloorganicznych (dalej oznaczony jako **Cu(1)**) tworzy oddziaływania międzycząsteczkowe z symetrycznie równoważnym kompleksem. Oddziaływania π⋯π tworzone przez fenantrolinę (ligand będący akceptorem elektronu w procesie MLCT) nawet w stanie podstawowym powodują lek-

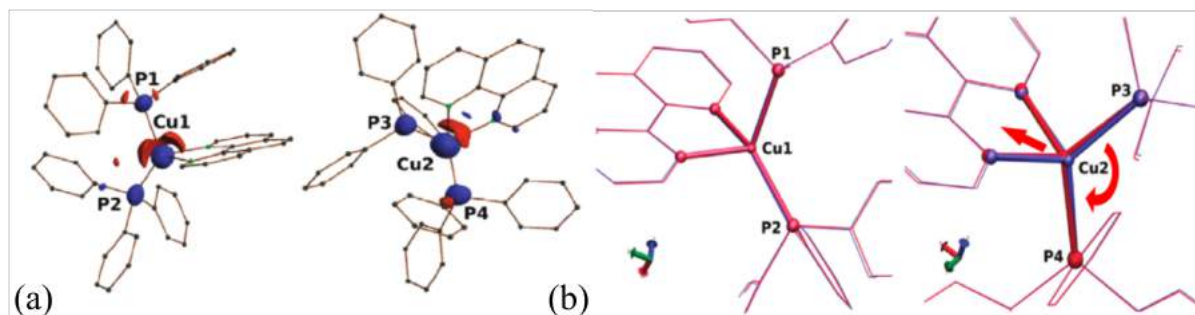
kie zaburzenie idealnie tetraedycznej koordynacji Cu(I). Drugi z niezależnych kationów (dalej oznaczony jako **Cu(2)**) dla odmiany nie wykazuje bliskich kontaktów z innymi kationami; jest efektywnie otoczony przeciwjonami BF_4^- , które powinny pozostawać neutralne w procesie wzbudzenia elektronowego (Rysunek 6).

W najniższej temperaturze, w przypadku „oddziałujących” kationów **Cu(1)**, spłaszczenie tetraedycznej koordynacji miedzi było prawie niewidoczne; zaobserwowano niewielkie przemieszczenie atomu Cu1 w przybliżeniu w płaszczyźnie P–Cu–P w kierunku od fenantroliny.

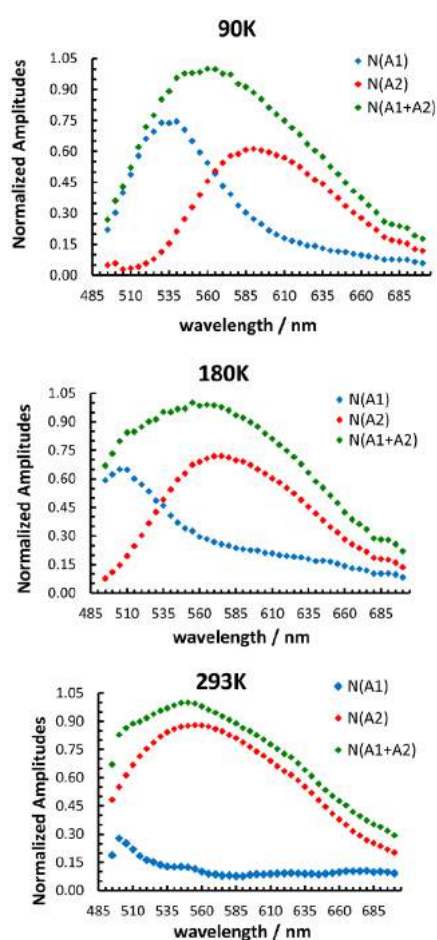
Z drugiej strony „izolowane” kationy **Cu(2)** wykazywały znaczne (o kilka stopni) spłaszczenie w sferze koordynacyjnej miedzi i wyraźne przemieszczenie atomu Cu2 w kierunku do fenantroliny. Spłaszczanie, choć niewielkie, było na tyle duże na ile było to możliwe w ścisłym otoczeniu krystalicznym i ilościowo zgodne z wynikami obliczeń teoretycznych z zastosowaniem podejścia QMMM. W przypadku oddziałujących dimerów **Cu(1)** wszelkie dalsze zaburzenia koordynacji miedzi musiałyby wpływać na oddziaływania $\pi \cdots \pi$. Z drugiej strony koordynacja miedzi wymuszona przez te oddziaływania międzycząsteczkowe była już w stanie podstawowym nieco bliższa wyidealizowanemu stanowi wzbudzonemu.



Rysunek 6: Upakowanie CuBF₄ w sieci krystalicznej. Dwa niezależne kompleksy przedstawione na zielono - **Cu(1)** i niebiesko - **Cu(2)**. Aniony BF_4^- przedstawione na żółto i czerwono. Odległości między płaszczyznami fragmentów fenantroliny w Å. Atomy wodoru pominięte dla uproszczenia (Fig. 5 w [H5]).



Rysunek 7: (a) Mapa fotoróżnicowa typu II dla kompleksów **Cu(1)** oraz **Cu(2)** w 90 K; izopowierzchnie (czerwona - dodatnia, niebieska - ujemna) na poziomie $\pm 0.25 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$; (b) zmiany strukturalne dotyczące koordynacji miedzi wywołane wzbudzeniem elektronowym (czerwona - struktura stanu wzbudzonego, niebieska - struktura stanu podstawowego) w CuBF₄ (Fig. 2 i 6 w [H5]).



Rysunek 8: Widma luminescencji CuBF₄ zarejestrowane w kilku temperaturach (zielone punkty), rozłożone na składowe o różnych czasach zaniku, przypisane do kompleksu **Cu(1)** (czerwone punkty) oraz **Cu(2)** (niebieskie punkty) (Fig. 4 w [H6]).

synchrotronowych i ich procesowaniu przy użyciu nowo opracowanych metod i na zaproponowaniu ostatecznego modelu stanu wzbudzonego CuBF₄ dla obu niezależnych kompleksów.

Podczas gdy geometrie stanów wzbudzonych różniły się dla dwóch niezależnych kompleksów, widmo luminescencji w ciele stałym CuBF₄ zawierało dwa komponenty (Rysunek 8) o różnych czasach zaniku. Komponent o dłuższym czasie zaniku, którego wkład rósł w miarę wzrostu temperatury, został przypisany do kompleksu stabilizowanego przez dodatkowe oddziaływania (mniej mobilnego) zgodnie z założeniem, że mniejsza zmiana strukturalna w **Cu(1)** będzie powiązana z dłuższym czasem życia stanu wzbudzonego (McMillin et al. [37]). Kompleks z geometrią usztywnioną przez oddziaływania międzycząsteczkowe i nieco zbliżoną do geometrii stanu wzbudzonego powinien pozostawać w stanie wzbudzenia przez dłuższy czas, podczas gdy kompleksy **Cu(2)**, mające nieco więcej swobody w sieci krystalicznej, powinny łatwiej ulegać relaksacji do stanu podstawowego - efekt bardziej wyraźny w wyższych temperaturach.

Badania nad CuBF₄ pokazały, że cząsteczki w ciele stałym mają właściwości fizyczne odmienne od cząsteczek izolowanych, bardzo zależne od otoczenia i oddziaływań w sieci krystalicznej. CuBF₄ było pierwszym przypadkiem, gdzie jednoznacznie pokazano różne zachowanie dwóch identycznych chemicznie kompleksów na skutek wzbudzenia światłem UV w stanie stałym.

Mój wkład do badań nad CuBF₄ [H5, H6] polegał na wskazaniu i scharakteryzowaniu różnic w otoczeniu krystalicznym dwóch niezależnych krystalograficznie kompleksów, udziale w rejestracji danych

4.3.3 Luminescencja wybranych pochodnych pirenu pod wysokim ciśnieniem

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, w skrócie PAH-s) stanowią obiekt zainteresowania badaczy między innymi ze względu na potencjalne zastosowania w optoelektronice [41]. W szczególności pochodne pirenu znalazły zastosowania jako składniki elementów elektronicznych [42, 43, 44, 45], materiałów wykazujących przeniesienie ładunku [46, 47], sensory micelarne [48, 49] czy markery luminescencyjne w biochemii [50, 51]. Luminescencja tych związków z reguły wykazuje sporą wrażliwość na otoczenie [48, 52, 53], objawiającą się poprzez solwatochromizm lub w sytuacji, gdy badana substancja wiąże się z makrocząsteczką biologiczną. W szczególności, najbliższe otoczenie cząsteczki PAH w obrębie agregatu (dimera, warstwy, stosu) będzie miało ogromny wpływ na własności fizykochemiczne takiego agregatu. Tendencja PAH-s to tworzenia rozmaitych agregatów [54, 55] w roztworach czy cienkich warstwach leży u podstaw wielu zastosowań tych związków.

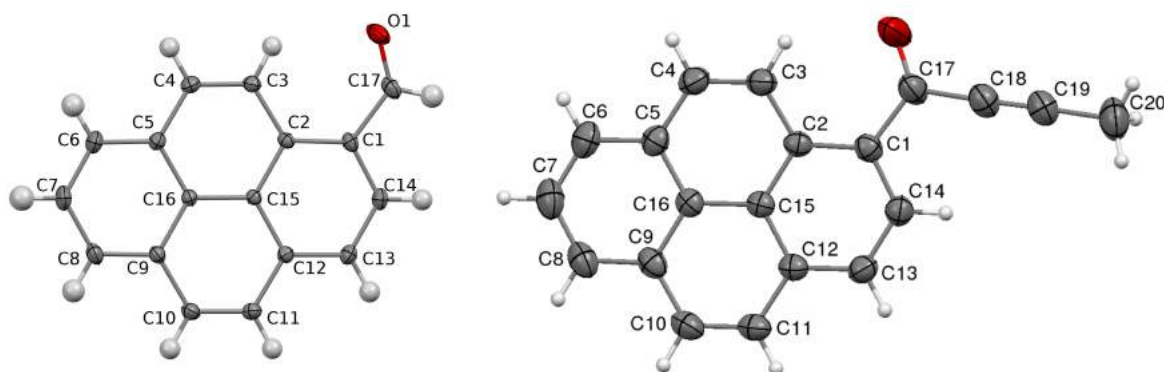
W wielu wypadkach agregacja cząsteczek związków aromatycznych w stężonych roztworach lub w sieci krystalicznej skutkuje wytlumieniem luminescencji. Dzieje się tak w przypadku tzw. agregatów-H [56] czyli stosów równolegle ułożonych cząsteczek ze znacznym nakładaniem się orbitali π [57, 58]. Z drugiej strony, pewne sposoby agregacji PAH-s w ciele stałym mogą prowadzić do wzmożonej luminescencji tych związków [55, 47].

Obecnie istniejące opisy mechanizmu luminescencji PAH-s w agregatach nie są wyczerpujące. Wyniki eksperymentów spektroskopii UV-VIS: tj. poszerzenie i zanik struktury pasma fluorescencji, przesunięcie maksimum emisji ku czerwieni lub charakterystyczne krzywe zaniku fluorescencji w czasie są typowymi wskaźnikami tworzenia ekscymerów - agregatów w stanie wzbudzonym. Takie obserwacje nie dostarczają jednak szczegółowych informacji o strukturze stanów wzbudzonych, np. liczbie cząsteczek w ekscymerze, ani na poziomie molekularnym, ani tym bardziej w sieci krystalicznej. Taka informacja może być pozyskana tylko pośrednio za pomocą wymagających eksperymentów spektroskopii absorpcyjnej rozdzielczej w czasie bądź metod obliczeniowych.

Jednym ze sposobów uzyskania kontroli nad odległościami międzycząsteczkowymi w kryształach jest zastosowanie do niego ciśnienia hydrostatycznego. Analiza strukturalna pod wysokim ciśnieniem może pomóc wyjaśnić właściwości fizykochemiczne analizowanych w ten sposób materiałów, jak przedstawiono w pracach przeglądowych Parsonsa [61], Fanettiego [60] czy Zakharova [62]. W szczególności, otoczenie sieci krystalicznej może skutecznie wymusić tworzenie pewnych agregatów, które w standardowych warunkach byłyby bardzo krótkotrwałe, a zatem trudne do zaobserwowania.

Związki z rodziny PAH-s, zwłaszcza pochodne pirenu, nie były dotąd szeroko badane za pomocą dyfrakcji rentgenowskiej pod wysokim ciśnieniem. Prace Fabbiani [63, 64] opisują zmiany strukturalne oraz przejścia fazowe w kryształach naftalenu, antracenu i niepodstawionego pirenu pod wpływem ciśnień do 2.1 GPa. Z drugiej strony, wymagające eksperymentalnie badania dyfrakcji proszkowej pod ciśnieniem do 25 GPa przedstawione przez Capitani i współpracowników [65] wykazały, że fenantren zachowuje strukturę krystaliczną aż do c.a. 20 GPa, przechodząc przemianę fazową około 8 GPa. Niedawna praca Chanyшева i współpracowników [66] opisuje przemiany zachodzące w kryształach benzenu pod wysokim ciśnieniem i w wysokiej temperaturze. W szerszej perspektywie, wysokociśnieniowa analiza strukturalna dla rubrenu, znanego organicznego przewodnika [67] wykazała że zmiana konformacyjna indukowane ciśnieniem powoduje przejście fazowe i utratę właściwości przewodzących tego materiału powyżej 6 GPa.

Celem badawczym, jaki sobie postawiłam, było zbadanie związku między upakowa-



Rysunek 9: Cząsteczka PA (100 K, z lewej) oraz 1A (300 K, z prawej) w reprezentacji ORTEP wraz ze schematem nazewnictwa atomów. Atomy wodoru mają te same numery co związane z nimi atomy węgla. Czynniki temperaturowe przedstawione na poziomie 50% prawdopodobieństwa.

niem luminescencyjnych pochodnych pirenu w sieci krystalicznej a ich luminescencją w stanie stałym. Płaskie aromatyczne fragmenty tych związków mają tendencję do formowania π -stosów w sieci krystalicznej; w rezultacie multimery tych związków powinny być odpowiedzialne za ich fluorescencję.

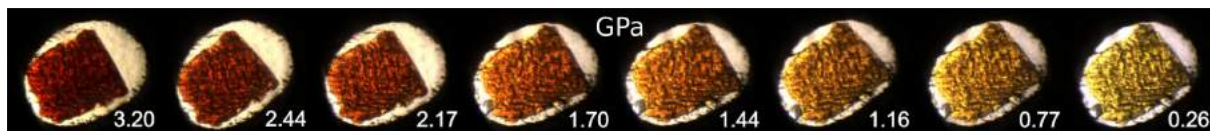
Pierwszym celem mojego projektu badawczego OPUS finansowanego przez NCN, który rozpoczął się w 2016 r. było zgromadzenie informacji na temat właściwości fotofizycznych prostych związków modelowych pochodnych pirenu w ciele stałym. W tych przypadkach mój wkład w naukę polegał dodatkowo na określeniu brakujących informacji, takich jak struktura krystaliczna oraz właściwości spektroskopowe tych związków w kryształach.

Aldehyd oraz keton pirenowy tworzące π -stosy w sieci krystalicznej - modele agregacji pirenu wspomagającej luminescencję w ciele stałym

Aldehyd pirenowy (PA) jest jednym z najprostszych fluoroforów na bazie pirenu zawierających podstawnik elektronodonorowy (Rysunek 9a).

Jego struktura określona została po raz pierwszy przez Matsuzaki i współpracowników [68]. Związek znalazł zastosowanie jako komponent w organicznych kokryształach wykazujących międzycząsteczkowe przeniesienie ładunku [47], gdzie wykazano, że jego kwantowa wydajność emisji została zwiększona dzięki oddziaływaniom typu π -stosów w sieci krystalicznej z cząsteczkami drugiego substratu. Wiadomo również, że związek wykazuje wysoką czułość fluorescencji na otoczenie molekularne w roztworze [53] i był używany jako sonda micelarna dzięki zależności koloru luminescencji od stopnia agregacji [48, 49]. W świetle tych raportów było zaskakujące, jak niewiele uwagi poświęcono właściwościom emisyjnym czystego PA. PA wydawał się być obiecującym obiektem do zbadania zmian luminescencji wywołanych przez otoczenie sieci krystalicznej i reorganizację tej sieci pod wpływem ciśnienia.

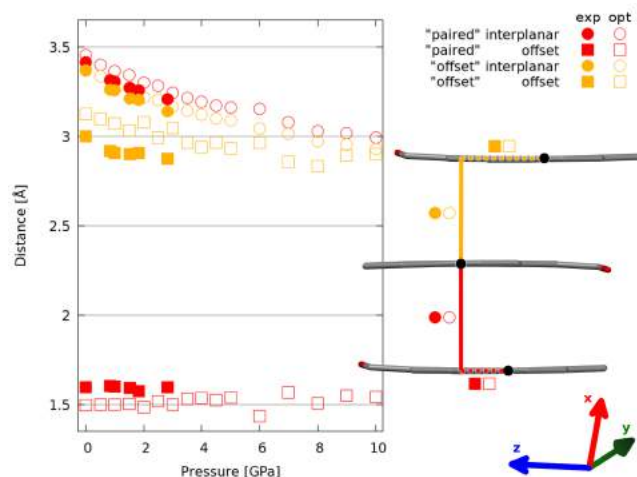
1-(piren-1-yl)but-2-yn-1-on (Rysunek 9b, dalej oznaczany jako 1A) został niedawno przedstawiony jako przykład substancji, w której kwantowa wydajność fluorescencji wzrosła aż 6-krotnie w kryształach względem wartości w roztworze [A12], przy jednoczesnym stosunkowo długim czasie życia stanu wzbudzonego. Spektroskopia UV-VIS rozdzielcza w czasie przeprowadzona na próbce proszku 1A sugerowała, że obserwowany długotrwały stan wzbudzony jest rzeczywiście wynikiem tworzenia ekscymerów i że kilka typów ekscymerów może powstawać w strukturze krystalicznej sekwencyjnie. Założono, że małe



Rysunek 11: Obrazy mikroskopowe krysztalu 1A zamkniętego w ciśnieniowej komorze diamentowej DAC (średnica uszczelki około $400\mu\text{m}$, mały odłamek referencyjnego krysztalu rubinu widoczny w lewym dolnym rogu. Stopniowe ciemnienie próbki pod ciśnieniem wskazuje przesunięcie ku czerwieni w widmie absorpcji UV-VIS. Efekt był w pełni odwracalny i powtarzalny (Fig. 8 w [H8]).

multimery (na przykład dimery) powstają niemal natychmiast, po czym zanikają, wchodząc w skład bardziej skomplikowanych ekscymerów.

Prace [H7] i [H8] obejmują określenie struktur krystalicznych PA i 1A za pomocą dyfrakcji rentgenowskiej na monokryształach pod ciśnieniem do 3 około GPa, połączone z badaniem luminescencji tych związków w ciele stałym i uzupełnione przez obliczenia DFT prowadzone w warunkach periodycznych.



Rysunek 10: Odległości międzycząsteczkowe w osi π -stosu oraz przesunięcia poziome zaobserwowane dla pierścieni aromatycznych PA wewnątrz dimerów i pomiędzy dimerami w obrębie stosu i ich zmiany w funkcji ciśnienia. Wypełnione znaki ilustrują wyniki eksperymentalne, puste znaki - wyniki optymalizacji geometrii metodami DFT. (Fig. 6 z [H7])

do osi stosu nie zmieniało się wraz z ciśnieniem. Stabilizująca rola wiązań wodorowych C-H \cdots O w 1A była również znacznie mniejsza.

Bardzo dobra zgodność między teoretycznie zoptymalizowanymi i eksperymentalnie określonymi strukturami pozwoliła rozszerzyć analizę strukturalną poza eksperymentalnie osiągalny zakres ciśnienia i powiązać najbardziej widoczne cechy upakowania kryształów PA i 1A z ich strukturą elektronową.

Teoretycznie przewidywane zmniejszanie się przerwy energetycznej z ciśnieniem było dobrze odzwierciedlone poprzez zmiany koloru próbki (Rysunek 11 oraz Rysunek 10 w [H7]): eksperymentalnie obserwowane kolory, ściśle związane z długością fali przy maksimum absorpcji λ_{max} , były w doskonałej zgodzie z wartościami przewidzianymi teoretycznie.

Widma fluorescencji PA i 1A wykazują wyraźne przesunięcie ku czerwieni ze wzrostem

Nieskończone π -stosy antyrównolegle zorientowanych cząsteczek oraz, w mniejszym stopniu, wiązania wodorowe C-H \cdots O determinują upakowanie w kryształach PA oraz 1A i ich stabilność w badanych warunkach. π -stosy PA, jak i 1A są doskonałymi modelami agregatów na bazie pirenu. W szczególności stwierdzono, że w obrębie stosów cząsteczki grupują się w dimery, które pozostają wyróżnione w szerokim zakresie ciśnień (Rysunek 10 oraz Rysunek 6 w [H8]).

Najbardziej widoczna różnica między strukturami PA i 1A dotyczyła kąta, pod którym fragment pirenowy był nachylony do osi π -stosu: w PA było to efektywnie 0° , podczas gdy w 1A kąt nachylenia był znaczny, około $75.5(5)^\circ$. W obu przypadkach nachylenie płaszczyzny pirenu w odniesieniu

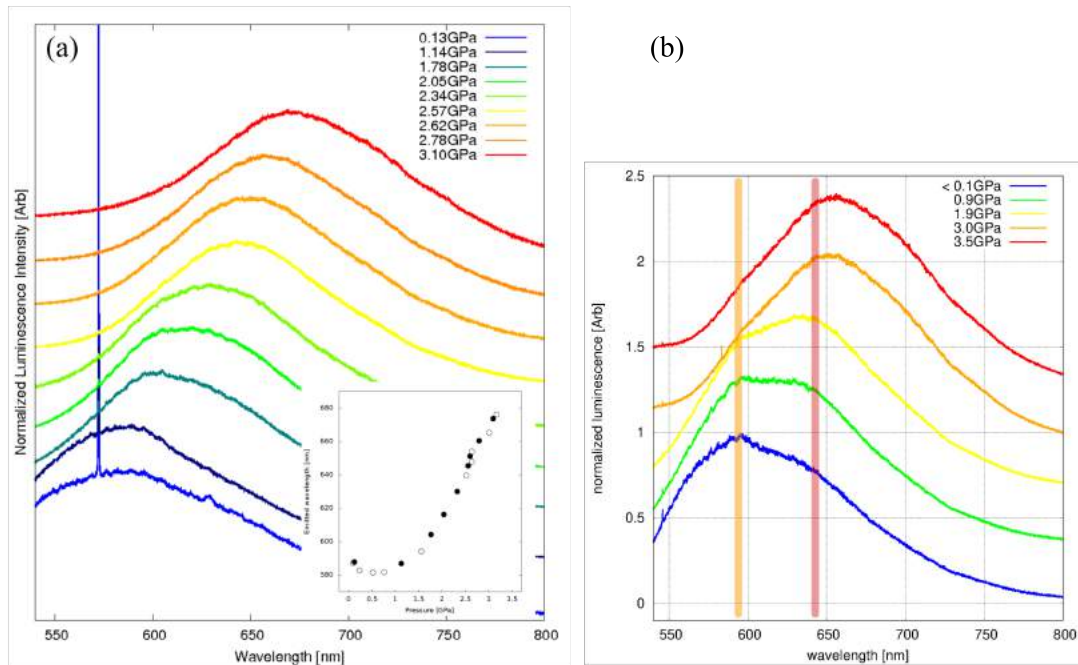
ciśnienia, zgodnie z oczekiwaniem na podstawie przesunięcia maksimum absorpcji (Rysunek 12). W obu przypadkach średnie maksima emisji rosną niemal liniowo z ciśnieniem powyżej 1 GPa; przesunięcia mogą być skorelowane ze zmniejszeniem odległości między fragmentami pirenowymi w π -stosach.

Ewolucja widm emisyjnych PA i 1A różni się jednak w szczegółach. Podczas gdy w przypadku PA fluorescencja ma jedno dobrze zdefiniowane maksimum niezależnie od ciśnienia, w przypadku 1A pasmo emisji przy niskim ciśnieniu wydaje się składać z dwóch elementów: jednego z maksimum c.a. 597 nm (pasmo „pomarańczowe”) i drugiego, słabszego, przy około 635 nm (pasmo „czerwone”). Wraz ze wzrostem ciśnienia wkład pasma „czerwonego” staje się bardziej widoczny, a powyżej 3.0 GPa wkład „pomarańczowego pasma” jest już niemal niezauważalny.

W świetle wyników przedstawionych w pracy [A12] pasmo „pomarańczowe” może być przypisane do wzbudzeń elektronowych występujących w szybko tworzących się małych agregatach 1A, prawdopodobnie pochodzących od samych dimerów które można wyróżnić w strukturze kryształu. Pasmo „czerwone” może być następnie przypisane do wzbudzeń z udziałem bardziej skomplikowanych multimerów. Wraz ze wzrostem ciśnienia, gdy cząsteczki zbliżają się do siebie w sieci krystalicznej, wyższe multimery mogą powstać niemal natychmiast, a emisja od takich multimerów dominuje w widmie 1A.

Należy podkreślić, że ostateczne stwierdzenia dotyczące wzbudzeń elektronowych w kryształach 1A wymagają wykonania eksperymentów spektroskopii rozdzielczej w czasie pod ciśnieniem, które pozwoliłyby porównać czasy zaniku luminescencji pasm „pomarańczowego” i „czerwonego”; zamierzam wykonać takie badania w przyszłości.

Dzięki badaniom opisanym w pracy [H7], intensywna pomarańczowa luminescencja



Rysunek 12: Widma luminescencji (a) PA i (b) 1A w wybranych ciśnieniach. Długość fali wzbudzenia: 532 nm. Widma są znormalizowane i przesunięte wzdłuż osi y dla zwiększenia przejrzystości. Wstawka w (a) przedstawia zmianę w położeniu eksperymentalnych maksimów emisji z ciśnieniem (wypełnione koła przedstawiają maksima widma reprezentowane na głównym rysunku). Pomarańczowe i czerwone słupki wskazują maksima emisji odpowiednio dla małych ekscymerów i multimerów wyższego rzędu. (Fig. 11 w [H7] oraz Fig. 9 w [H8])

PA zaobserwowana przez Niko i współpracowników [53] w zamrożonym roztworze mogła zostać jednoznacznie zinterpretowana jako wynik tworzenia małych agregatów PA na bazie oddziaływań $\pi \cdots \pi$, najprawdopodobniej dimerów, podobnych do zaobserwowanych w strukturze krystalicznej PA. Zwiększona wydajność luminescencji PA i 1A może być przypisana blokowaniu ścieżek relaksacji wibracyjnej przez otoczenie krystaliczne przy wyższych ciśnieniach.

Metodologia - wykorzystanie niekompletnych danych dyfrakcyjnych z eksperymentów wysokociśnieniowych

Aby zbadać strukturę krystaliczną PA pod ciśnieniem, musieliśmy przezwyciężyć wyzwanie jakie stanowiła bardzo niska symetria analizowanego systemu.

O ile baza strukturalna Cambridge (CSD 5.39, Ver. Nov. 2017 z uaktualnieniami na rok 2018) [69] zawierała około 2000 struktur określonych pod zwiększonym ciśnieniem, zaledwie 10% z nich reprezentowało trójskośny układ krystalograficzny. Wiedząc, że ponad 25% wszystkich struktur krystalicznych w bazie CSD należy do układu trójskośnego i zakładając, że prawdopodobieństwa iż badana struktura należała do układu trójskośnego oraz iż poddana została badaniom pod ciśnieniem były niezależne, test dwumianowy przewiduje, że prawdopodobieństwo obserwowanej niedostatecznej reprezentacji układu trójskośnego w badaniach ciśnieniowych jest mniejsze niż 3.5^{-62} .

Rzeczywistą przyczyną tej niedoreprezentacji jest wyzwanie jakie stanowi analiza strukturalna w oparciu o wysoce niekompletne dane z eksperymentów wysokociśnieniowych przeprowadzonych w komorze diamentowej (DAC).

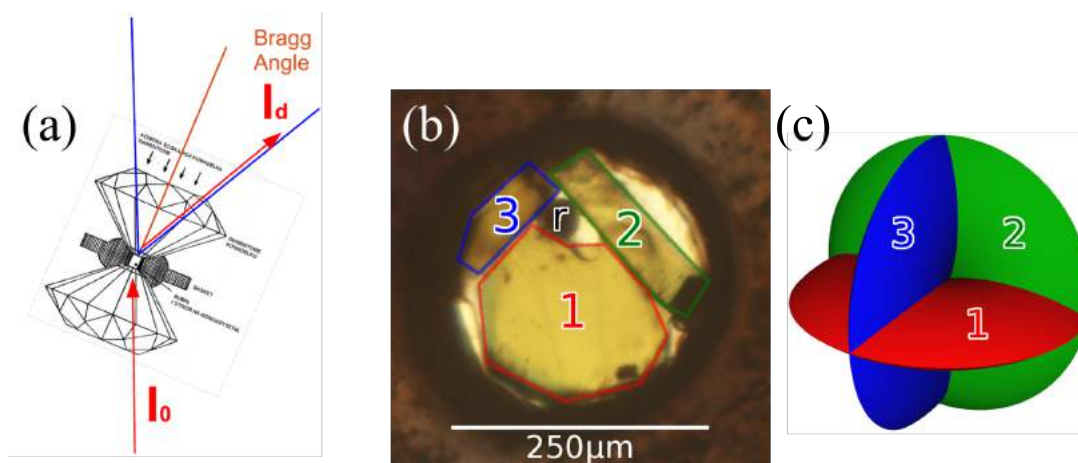
Konstrukcja DAC wykorzystywanego do poddawania próbki działaniu ciśnienia (Rysunek 13a) bardzo mocno ogranicza kąty padania i dyfrakcji wiązki promieniowania rentgenowskiego, przy których można zaobserwować refleksy. Dostępna objętość przestrzeni odwrotnej jest ograniczona do cienkiego dysku, którego grubość jest proporcjonalna do kosinusa kąta otwarcia DAC [70].

W przypadku eksperymentu dyfrakcji monochromatycznego promieniowania rentgenowskiego pod wysokim ciśnieniem dla układu trójskośnego oczekiwana kompletność danych z DAC jest bardzo niska (ok. 31,17%). Dane eksperymentalne są zatem systematycznie niekompletne, co prowadzi do zaburzonego modelu struktury.

Kompletność można jednak zwiększyć, umieszczając kilka odmiennie zorientowanych kryształów w jednym DAC (gwarantując podobne warunki eksperymentalne dla wszystkich próbek). Przestrzeń odwrotna byłaby w takim eksperymencie próbkowana przez wiele odmiennie zorientowanych dysków (Rysunek 13), a zgodnie z naszymi szacunkami całkowita kompletność może wynosić około 56% dla dwóch i 74% dla trzech kryształów.

Podejście ma wady. Jest o wiele bardziej wymagające zarówno na etapie przygotowania próbki, jak i procesowania danych, wymaga doboru odpowiedniego schematu skalowania z powodu niejednorodności między próbkami, może powodować problemy z poprawką na absorpcję. Zastosowanie tego podejścia umożliwiło jednak próbę analizy rozkładu eksperymentalnej gęstości elektronowej pod ciśnieniem ponad 6 GPa w pochodnej azulenu [71], gdzie użycie dwóch odpowiednio zorientowanych kryształów pozwoliło zwiększyć łączną kompletność danych do 88% (przy rozdzielczości 0.8 Å) dla układu jednoskośnego.

W pracy nad PA [H7] zastosowanie podejścia z wieloma kryształami pozwoliło uzyskać dane o bardzo dobrej kompletności (około 70% do rozdzielczości 0.83 Å) w układzie trójskośnym. Uzyskaliśmy bardzo dobrej jakości modele strukturalne, opisujące nie tylko współrzędne atomów, ale także parametry temperaturowe w przybliżeniu anizotropowym

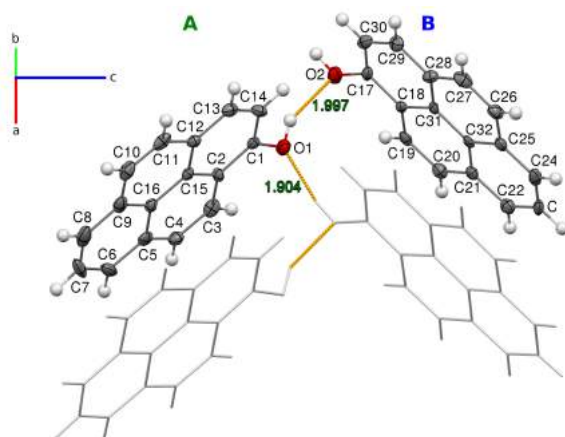


Rysunek 13: Schematyczne przedstawienie komory DAC w przekroju ze stożkiem otwarcia zaznaczonym na niebiesko i wiązką padającą oraz ugiętą zaznaczoną na czerwono. Podejście „wielu kryształów” przyjęte w [H7] (Fig. 2): b) 3 kryształy PA załadowane do DAC, obrysowane kolorami dla rozróżnienia; „r” oznacza rubin referencyjny c) schematyczna reprezentacja części przestrzeni odwrotnej dostępnej dla obserwacji gdy badane są równocześnie 3 kryształy w idealnych orientacjach.

dla wszystkich atomów poza atomami H i w doskonałej zgodności z obliczeniami DFT w warunkach periodycznych.

Luminescencja i własności mechaniczne hydroksypirenu w ciele stałym

W przeciwieństwie do związków PA i 1A, 1-hydroksypiren (pyrOH) jest jedną z najprostszych pochodnych pirenu mających możliwość tworzenia sieci silnych wiązań wodorowych i posiadających podstawnik elektronoakceptorowy.



Rysunek 14: Hydroksypiren w strukturze krystalicznej wraz z siecią wiązań wodorowych. Odległości O...H w Å

Wykazuje luminescencję w odpowiedzi na światło UV, dzięki czemu jest dogodnym markerem w badaniach biochemicznych a jego właściwości fotofizyczne w roztworze zostały już opisane [72]. Choć metody syntezy i oczyszczania tego związku są znane od lat [73, 52], jego struktura krystaliczna nie była dotąd znana, ani nie było żadnych dostępnych badań dotyczących jego właściwości fotofizycznych w stanie stałym.

Naszym głównym celem badawczym w kontekście tego związku był opis właściwości luminescencyjnych stałego pyrOH i określenie jego struktury krystalicznej zarówno w warunkach standardowych, jak i pod wysokim ciśnieniem. Podczas przygotowywania próbek monokryształów do eksperymentów rentgenowskich zaobserwowaliśmy, że kryształy pyrOH konsekwentnie wykazują taką samą morfologię (cienkie igły) niezależnie od warunków krystalizacji (Rysunek 2 w [H9]). Ponadto, pyrOH wykazywał nietypowe zachowanie podczas rekrytalizacji pod zwiększonym ciśnieniem (tj. początkowo uformowane igielkowate kryształy rosły tylko wzdłuż, w wyniku czego wyginały się pod

kątem do 90° i pękały zamiast przyrastać na grubość). Postanowiliśmy zbadać czynniki determinujące konserwowaną morfologię kryształów pyrOH i ich wyjątkowe właściwości mechaniczne. Praca [H9] podsumowuje wyniki naszych badań.

Udało nam się po raz pierwszy określić strukturę krystaliczną 1-hydroksypirenu i scharakteryzować ją w szerokim zakresie temperatur. Nieco zaskakująco pyrOH krystalizuje w chiralnej grupie przestrzennej $P2_1$ z dwoma niezależnymi cząsteczkami w komórce elementarnej, które różnią się nieznacznie nachyleniem w stosunku do głównej osi krystalograficznej. PyrOH tworzy π -stosy równoległe zorientowanych cząsteczek, jednocześnie stabilizowane przez nieskończone łańcuchy międzycząsteczkowych wiązań wodorowych O–H...O. Wiązania te układają się w 'zygzak' w płaszczyźnie **bc** i wiążą stosy cząsteczek pyrOH w silnie oddziałujące podwójne kolumny wzdłuż kierunku osi śrubowej $2_{1[010]}$.

Cała struktura pyrOH może być postrzegana jako snop słabo oddziałujących między sobą równoległych podwójnych kolumn, co ilustrują wartości energii oddziaływań międzycząsteczkowych uzyskane z obliczeń metodami DFT i, w graficznym ujęciu, sieci energetyczne dla tej struktury (ang. energy frameworks [74], Rysunek 8 in [H9]). PyrOH okazał się bardzo anizotropowym materiałem, podobnym do krystalicznej aniliny [60], lecz z wyraźnie silniejszymi wiązaniami wodorowymi. Biorąc pod uwagę, że kąty między płaszczyznami pirenu a kierunkiem stosów wynoszą ponad 32° , struktura krystaliczna pyrOH jest doskonałym modelem agregatu-H [56].

Bardzo luźno oddziałujące pionowe motywy znajdują odzwierciedlenie w zachowanej morfologii monokryształów; igły są formowane zgodnie z osią podwójnych kolumn (i kierunkiem łańcucha wiązań wodorowych). Wysokie ciśnienie podczas rekrystalizacji w komorze diamentowej najwyraźniej zwiększało preferencję cząsteczek pyrOH do przyłączania się do istniejących stosów, wyłącznie na końcach już powstałych igieł.

Wiązania wodorowe okazały się najbardziej sztywnym elementem struktury krystalicznej: odległość O...O nie uległa zmniejszeniu z ciśnieniem poniżej $\approx 2.5\text{\AA}$ a energia wiązania zachowała stabilizujący wpływ na strukturę (tj. energia oddziaływania pozostała ujemna) nawet w ciśnieniu 7.5 GPa. Taka sztywność oddziaływania w połączeniu z zygzakowatym układem odpowiada za znaczną ściśliwość kryształów w kierunku **b**, kompensowaną jednak przez brak kompresji w prostopadłym kierunku **c**. Struktura pyrOH jest zatem dobrym przykładem „mechanizmu stojaka na wino” w sieci krystalicznej, leżącego u podstaw zjawiska negatywnej ściśliwości liniowej (Negative Linear Compression) obserwowanej w wielu interesujących materiałach [75, 76, 77].

Udało nam się z powodzeniem zarejestrować widmo fluorescencji w kryształach pyrOH w warunkach standardowych. Jest ono bardzo podobne do widma 1-hydroksypirenu w wodzie, z dostrzegalną dyskretną strukturą, maksimum przy 415nm i dodatkowym pasmem przy około 500nm (Rysunek 15 w [H9]). To ostatnie może być przypisane tworzeniu ekscymerów przez pyrOH w ciele stałym. Na podstawie względnej intensywności można wywnioskować, że tworzenie ekscymerów jest zjawiskiem marginalnym a główna odpowiedź na wzbudzenie światłem UV pochodzi od pojedynczych cząsteczek, podobnie jak w przypadku pyrOH w roztworze. Mechanizm odpowiedzi na wzbudzenie pyrOH w ciele stałym jest więc inny niż mechanizmy obserwowane dla PA i 1A, gdzie luminescencja od wzbudzonych multimerów dominowała w widmie. Zaobserwowana fluorescencja pozwoliła jednak przedstawić pyrOH jako rzadki przypadek w którym tworzenie agregatów H nie prowadzi do wygaszania fluorescencji.

4.3.4 Mechanizm przejścia fazowego wymuszony przez upakowanie w sieci krystalicznej

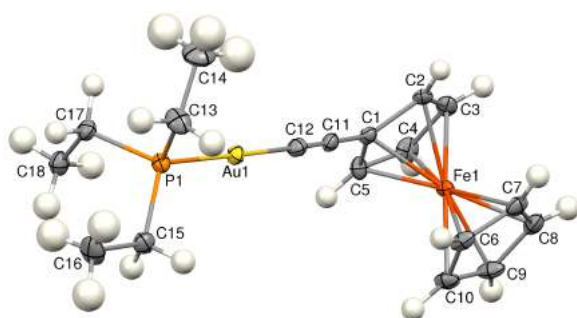
Materiały molekularne podlegające przemianom fazowym pojedynczego kryształu do pojedynczego kryształu (SCSC) stanowią od dawna obiekt zainteresowania nauki i przemysłu. Ich właściwości spektroskopowe [78], fotoelektryczne [79], mechaniczne [80] czy pojemność dla przechowywania gazów [81] mogą być przełączane poprzez kontrolowane zmiany ciśnienia lub temperatury bez zniszczenia struktury krystalicznej. Oznacza to również, że struktura każdej fazy może być badana metodami dyfrakcji rentgenowskiej na monokryształach a mechanizm takiego przejścia fazowego, niezbędny do zrozumienia procesu i do projektowania nowych materiałów, może być szczegółowo opisany za pomocą analizy strukturalnej prowadzonej w różnych temperaturach i w różnym zakresie ciśnień. Co ciekawe, w szeregu ostatnich badań nad mechanizmami przejść fazowych typu SCSC [82, 83, 84, 85, 86, 87] wykazano, że wiele z takich przejść zależy w istocie od małych zmian konformacyjnych w obrębie łańcuchów alifatycznych.



Rysunek 15: Nałożenie dwóch najbarziej stabilnych konformacji trójetylofosfiny. Widok wzdłuż wiązania P-Metal. Konformacja F przedstawiona na ciemno-szaro, konformacja C - jasno-szaro. (Fig. 1 w [H10])

Trójetylofosfina jest wszechstronnym ligandem szeroko stosowanym w chemii metaloorganicznej. Można oczekiwać, że ze swoimi trzema krótkimi „ramionami” alifatycznymi będzie przyjmować wiele konformacji, które nie różnią się znacząco energią lub kształtem zewnętrznym, co potwierdziły zarówno metody obliczeniowe [88] jak i analiza struktur zdeponowanych w bazie CSD [89]. Dwie najczęstsze konformacje spotykane w strukturalnej bazie CSD i zarazem najbardziej korzystne energetycznie z punktu widzenia izolowanych cząsteczek to tzw. konformacje F i C, przedstawione na Rysunku 15. Obecność dwóch preferowanych konformacji czyni z trójetylofosfiny dobrego kandydata na przełącznik molekularny.

Choć baza CSD w 2018 roku zawierała ponad 2700 depozycji zawierających trójetylofosfinę, tylko około 50 z nich raportowało możliwość występowania przejść fazowych czy polimorfów, tylko 3 z nich wspominały o zmianach konformacyjnych w obrębie trójetylofosfiny i żadna z nich nie wiązała zjawiska przejścia fazowego z trójetylofosfiną.

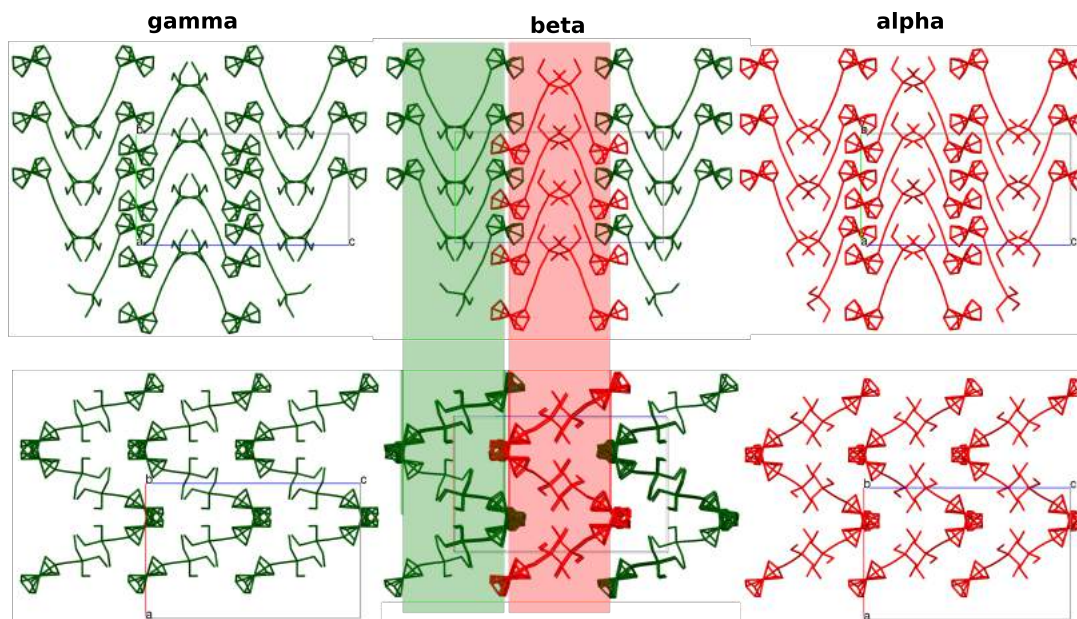


Rysunek 16: Cząsteczka FcPEt w 110 K, faza γ . Czynniki temperaturowe na poziomie prawdopodobieństwa 50%. Numery atomów wodoru są takie same jak numery połączonych z nimi atomów węgla. (Fig. 2 w [H10])

Brak takich raportów sugerował, że zjawisko SCSC w kontekście związków trójetylofosfiny jest rzadkie lub też przeoczone, ponieważ niewykrywalne przy standardowym wyznaczaniu struktury w arbitralnie wybranej temperaturze i ciśnieniu. Moim zdaniem ta kwestia wymagała wyjaśnienia.

W pracy [H10] skupiłam się na badaniach niedawno zsyntetyzowanego liniowego kompleksu złota(I) [A31] (Rysunek 16), oznaczonego dalej jako FcPEt, którego zachowanie przy zmianach temperatury sugerowało istnienie dwóch przejść fazowych, nieco powyżej 125 K i 148 K.

Dwie przemiany fazowe zostały odkryte



Rysunek 17: Porównanie upakowania FcPEt w 110 K, faza niskotemperaturowa γ (na lewo, na zielono), faza β w 140 K (po środku) oraz faza wysokotemperaturowa α w 200 K (na prawo, na czerwono), w kierunku [100] (a) i [010] (b). Cząsteczki niezależne w fazie β w kolorach odpowiadających konformacji niskotemperaturowej (na zielono) oraz wysokotemperaturowej (na czerwono).

poprzez analizę parametrów komórki elementarnej (Rysunek 4 in [H10]). W szczególności stała sieciowa c uległa skróceniu o około 0.2\AA ($\approx 0.8\%$ długości) między 125 K a 140 K i o kolejne 0.07\AA między 140 K a 200 K. W wyniku tego objętość komórki elementarnej zmniejszyła się o 0.6% między 125 K a 140 K i, wbrew zwykle obserwowanej tendencji do wzrostu objętości z temperaturą, w 200 K pozostała mniejsza niż w 110 K.

Komórka elementarna we wszystkich temperaturach odpowiadała układowi rombowemu. Wygaszenia systematyczne jednoznacznie wskazywały grupę przestrzenną Pbc_a w 110 K, 125 K i 200 K. W 140 K brakowało wygaszeń systematycznych związanych z płaszczyzną ślizgową c w kierunku [010] (Rysunek 5 w [H10]). Struktura tej fazy została ostatecznie rozwiązana w polarnej grupie przestrzennej Pb21_a, podgrupie Pbc_a powstałej przez usunięcie płaszczyzny $c_{[010]}$.

Zarówno w fazie γ (poniżej 125 K) jaki i w fazie α (powyżej 150K) struktura zawiera jedną niezależną cząsteczkę FcPEt w jednostce asymetrycznej, o geometrii typowej dla liniowych kompleksów Au(I) [H10]. Trójetylofosfina przyjmuje konformację C w niskotemperaturowej fazie γ , a bardziej energetycznie stabilizowaną konformację F w wysokotemperaturowej fazie α .

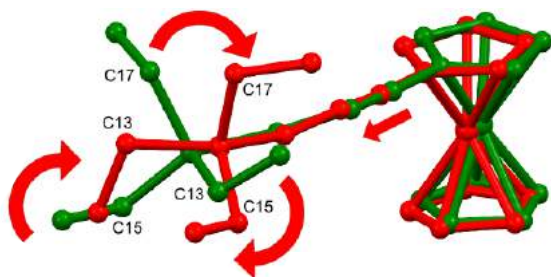
Główny motyw upakowania to pasmo cząsteczek FcPEt, związanych przez krystalograficzną płaszczyznę $b_{[100]}$. Cząsteczki układają się w kierunku [010] w taki sposób, iż sąsiadujące ze sobą fragmenty ferrocenowe są ustawione niemal prostopadle. Pasma są upakowane w kierunkach [100] i [001], tworząc warstwy fragmentów Au-P-Et₃ naprzemiennie z warstwami reszt ferrocenowych (Rysunek 17). Grupy etylowe wchodzące w skład trójetylofosfiny oddziałują wyłącznie z grupami etylowymi sąsiadujących fragmentów fosfinowych w obrębie jednej warstwy, zazębiając się z nimi.

Struktura FcPEt w 140 K w fazie β jest szczególnym stanem pośrednim pomiędzy fazami niskotemperaturową (γ) a wysokotemperaturową (α), ilustrując zarazem mechanizm obserwowanych przejść fazowych. W asymetrycznej jednostce FcPEt w fazie β znajdują się dwie niezależne cząsteczki. Podczas gdy cząsteczka m1 reprezentuje konformację

praktycznie identyczną z tą w fazie α , cząsteczka m2 zachowuje konformację z fazy γ (Rysunek 17).

Widok struktury krystalicznej w kierunku [100] (Rysunek 17 w środku) pokazuje, że cząsteczki m1 występują wyłącznie w co drugiej warstwie Au–P–Et₃ wzdłuż [001]; w obrębie danej warstwy wszystkie ugrupowania P–Et₃ pozostające w bezpośrednim kontakcie przyjmują tę samą konformację.

Skrócenie parametru sieciowego *c* jest dobrze zilustrowane w tym rzucie. Można przeprowadzić średnią płaszczyznę zawierającą wszystkie atomy Fe w pojedynczej warstwie prostopadle do [001]. Najkrótsza odległość między dwoma takimi płaszczyznami w paśmie zawierającym cząsteczki m1, których konformacja uległa zmianie, jest krótsza o ponad 0.1 Å od odległości między płaszczyznami dla cząsteczek w konformacji m2.



Rysunek 18: Nałożenie cząsteczek ze struktury FcPEt w 110 K (na zielono) i 140 K (na czerwono), ilustrujące zmianę strukturalną związaną z przejściem fazowym. (Fig. 10 w [H10])

Rysunek 18 przedstawia pojedynczą cząsteczkę m1 nałożoną na swój niskotemperaturowy odpowiednik. Najprostsze przekształcenie konformacji m2 w m1 obejmuje nie tylko obrót grupy etylowej C13–C14, ale także obrót całej fosfiny o około 30° wokół wiązania P–Au i mniejsze zmiany w konformacjach pozostałych grup etylowych. Mechanizm przejścia fazowego $\gamma \rightarrow \beta$ może być zainicjowany przez rotację jednej grupy P–Et₃ w warstwie (jedno „koło zębate”).

Zmiana konformacyjna jednej lub kilku grup fosfinowych („zarodków”) w FcPEt wytwarza naprężenie i tzw. ciśnienie chemiczne [93, 94] w części struktury krystalicznej. Po powstaniu wystarczających naprężeń sterycznych bezpośrednio sąsiadujące fosfiny dostosowują swoje konformacje. Przejście fazowe może być postrzegane jako seria obracających się połączonych kół zębatach. Ponieważ pasmo oddziałujących fosfin składa się z cząsteczek związanych przez krystalograficzną płaszczyznę ślizgową $a_{[001]}$, analogia jest jeszcze bardziej trafna. Zazębające się koła zębata muszą obracać się w przeciwnych kierunkach, a fragmenty P–Et₃, będące swoimi lustrzanymi odbiciami w sieci krystalicznej, spełniają ten wymóg.

Drugie przejście fazowe, $\beta \rightarrow \alpha$, powyżej 140 K, odtwarzające symetrię Pbc₂, wymaga aby cząsteczki m2 w warstwach dotąd niezmienionych, przeszły analogiczną zmianę konformacji, opartą na obrocie „molekularnych kół zębatach”.

Warunki dla idealnej **krystalicznej przekładni** zostały sformułowane przez Domingueza i współpracowników [95]: „... krystaliczne przekładnie wymagają systemów z molekularnymi rotorami, które pozostają w kontaktach sterycznych stanowiących główne wzajemne bariery rotacji; oddziałujące rotory powinny mieć również dopasowane zęby i okresy obrotu”. Warunki te wydają się być dokładnie spełnione przez warstwowy układ P–Et₃ w FcPEt.

Proponowany mechanizm przejścia fazowego obejmuje zmianę strukturalną rozpoczynającą się lokalnie i propagującą w dobrze zdefiniowanych obszarach - tu warstwach - w sieci krystalicznej. Wyraźnie przypomina to procesy konwersji spinów obserwowane np. w kompleksach żelaza (III) zawierających alkohole alifatyczne sieci krystalicznej [96, 97] czy też propagację pewnych fotoreakcji w ciele stałym [94].

Kurczenie się komórki elementarnej w kierunku [001] ze wzrostem temperatury w

wyniku kolejnych obrotów grup PEt_3 przypomina zsynchronizowane obroty sztywnych oktaedrycznych kompleksów FeCN_6 leżące u podstaw nadzwyczajnej ujemnej ściśliwości $\text{LnFe}(\text{CN})_6$ [98].

Badania opisane w pracy [H10] ukazały trójetylofosfinę, popularny ligand w chemii metaloorganicznej, w nowej roli „molekularnego koła zębatego”, odpowiedzialnego za makroskopowe właściwości materiału. Badania wpływu obecności tego liganda na własności mechaniczne innych związków metaloorganicznych w ciele stałym, zwłaszcza przypadków, w których otoczenie krystaliczne wymusza bezpośrednie kontakty wielu grup PEt_3 , będą przeze mnie kontynuowane.

4.3.5 Podsumowanie

Powyższy cykl publikacji obejmuje moje osiągnięcia naukowe w dziedzinie fotokrystalografii, krystalografii wysokociśnieniowej oraz badań mechanizmów przejść fazowych typu SCSC, reprezentujące niektóre z bardziej wymagających dziedzin współczesnej krystalografii. Wszystkie te prace podkreślają potrzebę wyjścia poza opis statycznej struktury cząsteczki w kryształach i konieczność uwzględnienia otoczenia krystalicznego i określenia jego wpływu na właściwości cząsteczek i materiału. Wszystkie prace miały na celu wyjaśnienie makroskopowych właściwości fizykochemicznych analizowanych materiałów na podstawie ich struktur krystalicznych i jako takie stanowią potencjalny wkład do nauk materiałowych. Wreszcie, wszystkie wymagały przeprowadzenia eksperymentów w niestandardowych warunkach: pod wpływem wzbudzenia przez światło UV, przy bardzo wysokim ciśnieniu lub w pobliżu przejść fazowych, a w niektórych przypadkach z konieczności zaproponowania nowych metod analizy danych.

Za moje najważniejsze osiągnięcia w tym cyklu badań uważam:

- * określenie po raz pierwszy struktury krótkotrwałego stanu wzbudzonego dla metaloorganicznego kompleksu Rh(I) poprzez zastosowanie promieniowania synchrotronowego i wymagającej metody dyfrakcji Lauego [H1, H2],
- * zaproponowanie i zastosowanie skutecznych procedur uzyskiwania informacji z kilku niekompletnych zbiorów danych dyfrakcyjnych pochodzących z eksperymentów Lauego poprzez wielokrotną rejestrację danych, odpowiednie skalowanie danych z różnych kryształów i obliczanie map fotoróżnicowych dostosowanych do eksperymentów dyfrakcji Lauego i zastosowania metody RATIO [H1, H2],
- * zainspirowanie nowej szybkiej i niezależnej od długości fali metody indeksowania danych dyfrakcyjnych uzyskanych metodą Lauego oraz uczestnictwo w opracowywaniu nowych metod i narzędzi do indeksowania i integracji danych rentgenowskich w fotokrystalografii; zaproponowane narzędzia umożliwiły wykonywanie krótkich eksperymentów wstępnych i optymalizację warunków doświadczeń [H3, H4],
- * określenie po raz pierwszy struktury krótkotrwałego stanu wzbudzonego związku Cu(I) w sieci krystalicznej, gdzie zmiany strukturalne po wzbudzeniu i wynikająca z nich luminescencja dwóch chemicznie identycznych cząsteczek były różne i silnie zależne od otoczenia w sieci krystalicznej [H5, H6],
- * opis zależności struktura - luminescencja dla kilku modelowych pochodnych pirenu, w których tendencja do tworzenia nieskończonych π -stosów z antyrównoległe ułożonych cząsteczek, ze znacznym nakładaniem się fragmentów π -elektronowych korelowała ze zwiększoną efektywnością luminescencji w ciele stałym i zaprezentowanie upakowania tych związków w kryształach jako modeli agregacji wspomagającej luminescencję [H7, H8],
- * zaprezentowanie hydroksypirenu jako rzadkiego przykładu luminescencyjnego agregatu typu H w ciele stałym i interesującego przypadku mechanizmu strukturalnej odpowiedzi na ciśnienie („mechanizm stojaka na wino”) opartego na sieci wiązań wodorowych w sieci krystalicznej; [H9],
- * zaproponowanie mechanizmu sekwencji przejść fazowych typu SCSC i odkrycie trójetylofosfiny jako fragmentu molekularnego, który w odpowiednim otoczeniu krystalicznym może działać jako „molekularne koło zębate” [H10].

4.3.6 Literatura

- [1] William Henry Bragg and William Lawrence Bragg. The structure of the diamond. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, 89(610):277–291, 1913.
- [2] R. B. Woodward, M. Rosenblum, and M. C. Whiting. A new aromatic system. *Journal of the American Chemical Society*, 74(13):3458–3459, 1952.
- [3] Philip Frank Eiland and Ray Pepinsky. X-ray examination of iron bis-cyclopentadienyl. *Journal of the American Chemical Society*, 74(19):4971–4971, 1952.
- [4] J. D. Dunitz and L. E. Orgel. Bis-cyclopentadienyl iron: a molecular sandwich. *Nature*, 171(4342):121–122, 1953.
- [5] Dorothy Crowfoot Hodgkin, Jennifer Kamper, Maureen Mackay, Jenny Pickworth, Kenneth N. Trueblood, and John G. White. Structure of Vitamin B₁₂. *Nature*, 178(4524):64, July 1956.
- [6] J. C. Kendrew, R. E. Dickerson, B. E. Strandberg, R. G. Hart, D. R. Davies, D. C. Phillips, and V. C. Shore. Structure of Myoglobin: A Three-Dimensional Fourier Synthesis at 2 Å. Resolution. *Nature*, 185(4711):422, February 1960.
- [7] M. F. Perutz, M. G. Rossmann, Ann F. Cullis, Hilary Muirhead, Georg Will, and A. C. T. North. Structure of Hæmoglobin: A Three-Dimensional Fourier Synthesis at 5.5-Å. Resolution, Obtained by X-Ray Analysis. *Nature*, 185(4711):416, February 1960.
- [8] J. M. Bijvoet, A. F. Peerdeman, and A. J. van Bommel. Determination of the Absolute Configuration of Optically Active Compounds by Means of X-Rays. *Nature*, 168(4268):271, August 1951.
- [9] S. J. L. Billinge, Th. Proffen, V. Petkov, J. L. Sarrao, and S. Kycia. Evidence for charge localization in the ferromagnetic phase of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ from high real-space-resolution x-ray diffraction. *Phys. Rev. B*, 62:1203–1211, Jul 2000.
- [10] J. M. Hudspeth, D. J. Goossens, and T. R. Welberry. Approaches to modelling thermal diffuse scattering in triglycine sulfate, $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_3\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$. *Journal of Applied Crystallography*, 47(2):544–551, Apr 2014.
- [11] Mette S. Schmokel, Radoslaw Kaminski, Jason B. Benedict, and Philip Coppens. Data scaling and temperature calibration in time-resolved photocrystallographic experiments. *ACTA CRYSTALLOGRAPHICA SECTION A*, 66(6):632–636, NOV 2010.
- [12] Philip Coppens, Jason Benedict, Marc Messerschmidt, Irina Novozhilova, Tim Graber, Yu-Sheng Chen, Ivan Vorontsov, Stephan Scheins, and Shao-Liang Zheng. Time-resolved synchrotron diffraction and theoretical studies of very short-lived photo-induced molecular species. *ACTA CRYSTALLOGRAPHICA SECTION A*, 66(2):179–188, MAR 2010.
- [13] Hervé Cailleau, Maciej Lorenc, Laurent Guérin, Marina Servol, Eric Collet, and Marylise Buron-Le Cointe. Structural dynamics of photoinduced molecular switching in the solid state. *Acta Crystallographica Section A*, 66(2):189–197, Mar 2010.
- [14] Philip Coppens, Mateusz Pitak, Milan Gembicky, Marc Messerschmidt, Stephan Scheins, Jason Benedict, Shin-ichi Adachi, Tokushi Sato, Shunsuke Nozawa, Kohei Ichiyangi, Matthieu Chollet, and Shin-ya Koshihara. The RATIO method for time-resolved Laue crystallography. *JOURNAL OF SYNCHROTRON RADIATION*, 16:226–230, MAR 2009.
- [15] Philip Coppens, Radoslaw Kaminski, and Mette S. Schmokel. On R factors for dynamic structure crystallography. *ACTA CRYSTALLOGRAPHICA SECTION A*, 66(5):626–628, SEP 2010.
- [16] Ivan Vorontsov, Sebastien Pillet, Radoslaw Kaminski, Mette S. Schmokel, and Philip Coppens. LASER - a program for response-ratio refinement of time-resolved diffraction data. *JOURNAL OF APPLIED CRYSTALLOGRAPHY*, 43(5):1129–1130, OCT 2010.
- [17] R. Bolotovskiy and P. Coppens. The ‘Seed-Skewness’ Method for Integration of Peaks on Imaging Plates II. Analysis of Bias Due to Finite Size of the Peak Mask and Treatment of α_1 - α_2 Splitting. *Journal of Applied Crystallography*, 30(3):244–253, Jun 1997.

- [18] Philip Coppens, Shao-Liang Zheng, Milan Gembicky, Marc Messerschmidt, and Paulina M. Dominiak. Supramolecular solids and time-resolved diffraction. *CRYSTENGCOMM*, 8(10):735–741, 2006.
- [19] Shao-Liang Zheng, Milan Gembicky, Marc Messerschmidt, and Philip Coppens. Ligand-tuning of the Excitation Wavelength of a Solid State E/Z Isomerization: [Zn(TA)(2)(2,2 ‘-bipyridyl)] in a Supramolecular Framework. *JOURNAL OF THE CHINESE CHEMICAL SOCIETY*, 56(1):16–21, FEB 2009.
- [20] Shao-Liang Zheng, Milan Gembicky, Marc Messerschmidt, Paulina M. Dominiak, and Philip Coppens. Effect of the environment on molecular properties: Synthesis, structure, and photoluminescence of Cu(I) bis(2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline) nanoclusters in eight different supramolecular frameworks. *INORGANIC CHEMISTRY*, 45(23):9281–9289, NOV 13 2006.
- [21] Philip Coppens, Oksana Gerlits, Ivan I. Vorontsov, Andrey Yu. Kovalevsky, Yu-Sheng Chen, Tim Graber, Milan Gembicky, and Irina V. Novozhilova. A very large rh–rh bond shortening on excitation of the [rh2(1,8-diisocyno-p-menthane)4]2+ ion by time-resolved synchrotron x-ray diffraction. *Chem. Commun.*, pages 2144–2145, 2004.
- [22] Philip Coppens, Ivan I. Vorontsov, Tim Graber, Milan Gembicky, and Andrey Yu. Kovalevsky. The structure of short-lived excited states of molecular complexes by time-resolved x-ray diffraction. *Acta Crystallographica Section A*, 61(2):162–172.
- [23] Joel T. Mague. Conformational diversity in the solid state structures of [rh2(mu-ch3n(p(och3)2)2)2(ch3n(p(och3)2)2)2]x2 (x = o3scf3, b(c6h5)4). *Inorganica Chimica Acta*, 229(1):17 – 25, 1995.
- [24] Richard L. Blakley, Yan Yin, Charles Lloyd, Joel T. Mague, and Gary L. McPherson. Photophysics of a flexible ligand bridged rhodium(i) dimer: An excited state conformational change in a crystalline solid. *Chemical Physics Letters*, 157(5):398 – 402, 1989.
- [25] Ivan I. Vorontsov and Philip Coppens. On the refinement of time-resolved diffraction data: comparison of the random-distribution and cluster-formation models and analysis of the light-induced increase in the atomic displacement parameters. *Journal of Synchrotron Radiation*, 12(4):488–493.
- [26] Radoslaw Kaminski, Mette S. Schmolke, and Philip Coppens. Constrained Excited-State Structure in Molecular Crystals by Means of the QM/MM Approach: Toward the Prediction of Photocrystallographic Results. *JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY LETTERS*, 1(15):2349–2353, AUG 5 2010.
- [27] Philip Coppens and Bertrand Fournier. On the scaling of multicrystal data sets collected at high-intensity X-ray and electron sources. *STRUCTURAL DYNAMICS*, 2(6), NOV 2015.
- [28] Bertrand Fournier, Jesse Sokolow, and Philip Coppens. Analysis of multicrystal pump-probe data sets. II. Scaling of ratio data sets. *ACTA CRYSTALLOGRAPHICA A-FOUNDATION AND ADVANCES*, 72(2):250–260, MAR 2016.
- [29] Katarzyna N. Jarzemska, Radoslaw Kaminski, Bertrand Fournier, Elzbieta Trzop, Jesse D. Sokolow, Robert Henning, Yang Chen, and Philip Coppens. Shedding Light on the Photochemistry of Coinage-Metal Phosphorescent Materials: A Time-Resolved Laue Diffraction Study of an Ag-I-Cu-I Tetranuclear Complex. *INORGANIC CHEMISTRY*, 53(19):10594–10601, OCT 6 2014.
- [30] Katarzyna N. Jarzemska, Michal Hapka, Radoslaw Kaminski, Wojciech Bury, Sylwia E. Kutniewska, Dariusz Szarejko, and Malgorzata M. Szczesniak. On the Nature of Luminescence Thermochromism of Multinuclear Copper(I) Benzoate Complexes in the Crystalline State. *CRYSTALS*, 9(1), JAN 2019.
- [31] William H. Kruskal and W. Allen Wallis. Use of ranks in one-criterion variance analysis. *Journal of the American Statistical Association*, 47(260):pp. 583–621, 1952.
- [32] Gregory W. Corder and Dale I. Foreman. *Nonparametric Statistics for Non-Statisticians*. John Wiley & Sons, Inc, 2009.
- [33] Soille Pierre. *Morphological Image Analysis; Principles and Applications*. Springer, 2003.
- [34] Yong-Jun Yuan, Zhen-Tao Yu, Da-Qin Chen, and Zhi-Gang Zou. Metal-complex chromophores for solar hydrogen generation. *Chem. Soc. Rev.*, 46:603–631, 2017.

- [35] Takeru Bessho, Edwin C. Constable, Michael Graetzel, Ana Hernandez Redondo, Catherine E. Housecroft, William Kylberg, Md. K. Nazeeruddin, Markus Neuburger, and Silvia Schaffner. An element of surprise—efficient copper-functionalized dye-sensitized solar cells. *Chem. Commun.*, pages 3717–3719, 2008.
- [36] Ivan I. Vorontsov, Tim Graber, Andrey Yu. Kovalevsky, Irina V. Novozhilova, Milan Gembicky, Yu-Sheng Chen, and Philip Coppens. Capturing and Analyzing the Excited-State Structure of a Cu(I) Phenanthroline Complex by Time-Resolved Diffraction and Theoretical Calculations. *JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY*, 131(18):6566–6573, MAY 13 2009.
- [37] Michèle K. Eggleston, David R. McMillin, Kristina S. Koenig, and Alexander J. Pallenberg. Steric effects in the ground and excited states of cu(nn)2+ systems. *Inorganic Chemistry*, 36(2):172–176, 1997.
- [38] Jonathan V. Caspar, Edward M. Kober, B. Patrick Sullivan, and Thomas J. Meyer. Application of the energy gap law to the decay of charge-transfer excited states. *Journal of the American Chemical Society*, 104(2):630–632, 1982.
- [39] Jonathan V. Caspar and Thomas J. Meyer. Application of the energy gap law to nonradiative, excited-state decay. *The Journal of Physical Chemistry*, 87(6):952–957, 1983.
- [40] Karl F. Freed and Joshua Jortner. Multiphonon processes in the nonradiative decay of large molecules. *The Journal of Chemical Physics*, 52(12):6272–6291, 1970.
- [41] John E. Anthony. The larger acenes: Versatile organic semiconductors. *Angewandte Chemie International Edition*, 47(3):452–483, 2008.
- [42] Teresa M. Figueira-Duarte and Klaus Müllen. Pyrene-based materials for organic electronics. *Chemical Reviews*, 111(11):7260–7314, 2011.
- [43] Zhi-Qiang Wang, Chuan-Lin Liu, Cai-Jun Zheng, Wei-Zhou Wang, Chen Xu, Mei Zhu, Bao-Ming Ji, Fan Li, and Xiao-Hong Zhang. Efficient violet non-doped organic light-emitting device based on a pyrene derivative with novel molecular structure. *Organic Electronics*, 23:179–185, August 2015.
- [44] Shinaj K. Rajagopal, V. Sivaranjana Reddy, and Mahesh Hariharan. Crystallization induced green-yellow-orange emitters based on benzoylpyrenes. *CrystEngComm*, 18(27):5089–5094, July 2016.
- [45] Shinaj K. Rajagopal, Ajith R. Mallia, and Mahesh Hariharan. Enhanced intersystem crossing in carbonylpyrenes. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 19(41):28225–28231, October 2017.
- [46] Maxim V. Ivanov, Khushabu Thakur, Anitha Boddeda, Denan Wang, and Rajendra Rathore. Nodal arrangement of homo controls the turning on/off the electronic coupling in isomeric polypyrene wires. *The Journal of Physical Chemistry C*, 121(17):9202–9208, 2017.
- [47] Hao Sun, Jing Peng, Kun Zhao, Rabia Usman, Arshad Khan, and Mingliang Wang. Efficient Luminescent Microtubes of Charge-Transfer Organic Cocrystals Involving 1,2,4,5-Tetracyanobenzene, Carbazole Derivatives, and Pyrene Derivatives. *Crystal Growth & Design*, 17(12):6684–6691, December 2017.
- [48] Ch. V. Kumar, S. K. Chattopadhyay, and P. K. Das. A laser flash photolysis study of pyrene-1-aldehyde. intersystem crossing efficiency, photoreactivity and triplet state properties in various solvents. *Photochemistry and Photobiology*, 38(2):141–152, 1983.
- [49] J.M. Otón and A.U. Acuña. Fluorescence quantum yield of pyrene-1-carboxaldehyde in protic solvents. *Journal of Photochemistry*, 14(4):341 – 343, 1980.
- [50] Enrico Faggi, Jenny Serra-Vinardell, Mrituanjay D. Pandey, Josefina Casas, Gemma Fabriàs, Santiago V. Luis, and Ignacio Alfonso. Pseudopeptidic fluorescent on-off ph sensor based on pyrene excimer emission: Imaging of acidic cellular organelles. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 234:633 – 640, 2016.
- [51] Ilya O. Aparin, Gleb V. Proskurin, Andrey V. Golovin, Alexey V. Ustinov, Andrey A. Formanovsky, Timofei S. Zatselin, and Vladimir A. Korshun. Fine tuning of pyrene excimer fluorescence in molecular beacons by alteration of the monomer structure. *The Journal of Organic Chemistry*, 82(19):10015–10024, 2017.

- [52] Manuela Petaccia, Luisa Giansanti, Francesca Leonelli, Angela La Bella, Denise Gradella Villalva, and Giovanna Mancini. Synthesis, characterization and inclusion into liposomes of a new cationic pyrenyl amphiphile. *Chemistry and Physics of Lipids*, 200:83 – 93, 2016.
- [53] Yosuke Niko, Yuki Hiroshige, Susumu Kawauchi, and Gen-ichi Konishi. Fundamental photoluminescence properties of pyrene carbonyl compounds through absolute fluorescence quantum yield measurement and density functional theory. *Tetrahedron*, 68:6177–6185, 08 2012.
- [54] G. R. Desiraju and A. Gavezzotti. Crystal structures of polynuclear aromatic hydrocarbons. Classification, rationalization and prediction from molecular structure. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, 45(5):473–482, October 1989.
- [55] Tomoaki Hinoue, Yuta Shigenoi, Misa Sugino, Yuji Mizobe, Ichiro Hisaki, Mikiji Miyata, and Norimitsu Tohnai. Regulation of pi-stacked anthracene arrangement for fluorescence modulation of organic solid from monomer to excited oligomer emission. *Chemistry – A European Journal*, 18(15):4634–4643, 2012.
- [56] Shinto Varghese and Suresh Das. Role of molecular packing in determining solid-state optical properties of pi-conjugated materials. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2(8):863–873, 2011. PMID: 26295620.
- [57] N. S. Saleesh Kumar, Shinto Varghese, C. H. Suresh, Nigam P. Rath, and Suresh Das. Correlation between solid-state photophysical properties and molecular packing in a series of indane-1,3-dione containing butadiene derivatives. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(27):11927–11935, 2009.
- [58] Suhrit Ghosh, Xue-Qing Li, Vladimir Stepanenko, and Frank Würthner. Control of h- and j-type pi stacking by peripheral alkyl chains and self-sorting phenomena in perylene bisimide homo- and heteroaggregates. *Chemistry – A European Journal*, 14(36):11343–11357, 2008.
- [59] Espen Eikeland, Maja K. Thomsen, Jacob Overgaard, Mark A. Spackman, and Bo B. Iversen. Intermolecular interaction energies in hydroquinone clathrates at high pressure. *Crystal Growth & Design*, 17(7):3834–3846, 2017.
- [60] Samuele Fanetti, Margherita Citroni, Kamil Dziubek, Marcelo Medre Nobrega, and Roberto Bini. The role of H-bond in the high-pressure chemistry of model molecules. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 30(9):094001, 2018.
- [61] Stephen Moggach and Simon Parsons. Molecular solids at extreme pressure. *CrystEngComm*, 12:2515–2515, 2010.
- [62] Boris A. Zakharov and Elena V. Boldyreva. High pressure: a complementary tool for probing solid-state processes. *CrystEngComm*, pages –, 2019.
- [63] Francesca P. A. Fabbiani, David R. Allan, William I. F. David, Stephen A. Moggach, Simon Parsons, and Colin R. Pulham. High-pressure recrystallisation—a route to new polymorphs and solvates. *CrystEngComm*, 6:505–511, 2004.
- [64] Francesca P. A. Fabbiani, David R. Allan, Simon Parsons, and Colin R. Pulham. Exploration of the high-pressure behaviour of polycyclic aromatic hydrocarbons: naphthalene, phenanthrene and pyrene. *Acta Crystallographica Section B Structural Science*, 62(5):826–842, October 2006.
- [65] F. Capitani, M. Höppner, L. Malavasi, C. Marini, G. A. Artioli, M. Hanfland, P. Dore, L. Boeri, and P. Postorino. Structural Evolution of Solid Phenanthrene at High Pressures. *The Journal of Physical Chemistry C*, 120(26):14310–14316, July 2016.
- [66] Artem D. Chanyshev, Konstantin D. Litasov, Sergey V. Rashchenko, Asami Sano-Furukawa, Hiroyuki Kagi, Takanori Hattori, Anton F. Shatskiy, Anna M. Dymshits, Igor S. Sharygin, and Yuji Higo. High-Pressure–High-Temperature Study of Benzene: Refined Crystal Structure and New Phase Diagram up to 8 GPa and 923 K. *Crystal Growth & Design*, 18(5):3016–3026, May 2018.
- [67] Stefano Bergantin, Massimo Moret, Gernot Buth, and Francesca P. A. Fabbiani. Pressure-Induced Conformational Change in Organic Semiconductors: Triggering a Reversible Phase Transition in Rubrene. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(25):13476–13483, June 2014.
- [68] Sanae Y. Matsuzaki, Midori Goto, Kazumasa Honda, and Isao Kojima. Crystal and Molecular Structures of 1-Pyrenecarbaldehyde. *Analytical Sciences*, 11:461–463, June 1995.

- [69] C. R. Groom, I. J. Bruno, M. P. Lightfoot, and S. C. Ward. The Cambridge Structural Database. *Acta Crystallographica Section B*, 72(2):171–179, April 2016.
- [70] Leo Merrill and William A. Bassett. Miniature diamond anvil pressure cell for single crystal x-ray diffraction studies. *Review of Scientific Instruments*, 45(2):290–294, 1974.
- [71] Nicola Casati, Annette Kleppe, Andrew P. Jephcoat, and Piero Macchi. Putting pressure on aromaticity along with in situ experimental electron density of a molecular crystal. *Nature Communications*, 7:10901, March 2016.
- [72] B. H. Milosavljevic and J. K. Thomas. The photophysics of 1-hydroxypyrene, the acidity of its singlet excited state, and the nature of its photoionization process in polar media. *Photochem. Photobiol. Sci.*, 1:100–104, 2002.
- [73] Raj K. Sehgal and Subodh Kumar. A simple preparation of 1-hydroxypyrene. *Organic Preparations and Procedures International*, 21(2):223–225, 1989.
- [74] Campbell F. Mackenzie, Peter R. Spackman, Dylan Jayatilaka, and Mark A. Spackman. CrystalExplorer model energies and energy frame-works: extension to metal coordination compounds, organic salts, solvates and open-shell systems. *Iucrj*, 4:575–587, September 2017.
- [75] Weizhao Cai and Andrzej Katrusiak. Giant negative linear compression positively coupled to massive thermal expansion in a metal–organic framework. *Nature Communications*, 5:4337, July 2014.
- [76] Andrew B. Cairns, Jadna Catafesta, Claire Levelut, Jerome Rouquette, Arie van der Lee, Lars Peters, Amber L. Thompson, Vladimir Dmitriev, Julien Haines, and Andrew L. Goodwin. Giant negative linear compressibility in zinc dicyanoaurate. *Nature Materials*, 12(3):212–216, March 2013.
- [77] Andrew L. Goodwin, David A. Keen, and Matthew G. Tucker. Large negative linear compressibility of $\text{ag3}[\text{co}(\text{cn})_6]$. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 105(48):18708–18713, 2008.
- [78] Larry R. Falvello, Michael A. Hitchman, Fernando Palacio, Isabel Pascual, Arthur J. Schultz, Horst Stratemeier, Milagros Tomás, Esteban P. Urriolabeitia, and Dianna M. Young. Tunable molecular distortion in a nickel complex coupled to a reversible phase transition in the crystalline state. *Journal of the American Chemical Society*, 121(12):2808–2819, 1999.
- [79] Lina Li, Zhihua Sun, Chengmin Ji, Sangen Zhao, and Junhua Luo. Rational design and syntheses of molecular phase transition crystal materials. *Crystal Growth & Design*, 16(12):6685–6695, 2016.
- [80] Elisa Nauha, Pance Naumov, and Matteo Lusi. Fine-tuning of a thermosalient phase transition by solid solutions. *CrystEngComm*, 18:4699–4703, 2016.
- [81] Jarad A. Mason, Julia Oktawiec, Mercedes K. Taylor, Matthew R. Hudson, Julien Rodriguez, Jonathan E. Bachman, Miguel I. Gonzalez, Antonio Cervellino, Antonietta Guagliardi, Craig M. Brown, Philip L. Llewellyn, Norberto Masciocchi, and Jeffrey R. Long. Methane storage in flexible metal–organic frameworks with intrinsic thermal management. *Nature*, 527(7578):357–361, November 2015.
- [82] M. Castro, L. R. Falvello, E. Forcén-Vázquez, P. Guerra, N. A. Al-Kenany, G. Martínez, and M. Tomás. A phase transition caught in mid-course: independent and concomitant analyses of the monoclinic and triclinic structures of $(\text{nBu}_4\text{n})[\text{Co}(\text{orotate})_2(\text{bipy})]\cdot 3\text{h}_2\text{o}$. *Acta Crystallographica Section C*, 73(9):731–742, September 2017.
- [83] A. Katrusiak. Conformational transformation coupled with the order–disorder phase transition in 2-methyl-1,3-cyclohexanedione crystals. *Acta Crystallographica Section B*, 56(5):872–881, October 2000.
- [84] D. Hashizume, N. Miki, T. Yamazaki, Y. Aoyagi, T. Arisato, H. Uchiyama, T. Endo, M. Yasui, and F. Iwasaki. Mechanism of the first-order phase transition of an acylurea derivative: observation of intermediate stages of transformation with a detailed temperature-resolved single-crystal diffraction method. *Acta Crystallographica Section B*, 59(3):404–415, June 2003.
- [85] M. M. H. Smets, S. J. T. Brugman, E. R. H. van Eck, P. Tinnemans, H. Meekes, and H. M. Cuppen. Understanding the single-crystal-to-single-crystal solid-state phase transition of α -methionine. *CrystEngComm*, 18(48):9363–9373, 2016.

- [86] Tatiana N. Drebuschak, Yury A. Chesalov, and Elena V. Boldyreva. A conformational polymorphic transition in the high-temperature ε -form of chlorpropamide on cooling: a new ε' -form. *Acta Crystallographica Section B*, 65(6):770–781, Dec 2009.
- [87] Tatiana N. Drebuschak, Valeri A. Drebuschak, and Elena V. Boldyreva. Solid-state transformations in the β -form of chlorpropamide on cooling to 100K. *Acta Crystallographica Section B*, 67(2):163–176, Apr 2011.
- [88] Nuwan De Silva, Federico Zahariev, Benjamin P. Hay, Mark S. Gordon, and Theresa L. Windus. Conformations of Organophosphine Oxides. *The Journal of Physical Chemistry A*, 119(32):8765–8773, August 2015.
- [89] Dianne D. Ellis, Mairi F. Haddow, A. Guy Orpen, and Paul J. Watson. Conformational analysis of PEt_3 and P(OMe)_3 in metal complexes. *Dalton Transactions*, (47):10436–10445, 2009.
- [90] Audrey A. Cole, James C. Fettinger, D. Webster Keogh, and Rinaldo Poli. Dissociative phosphine exchange for cyclopentadienylmolybdenum(III) systems. Bridging the gap between Werner-like coordination chemistry and low-valent organometallic chemistry. *Inorganica Chimica Acta*, 240(1):355–366, December 1995.
- [91] A. Asgar Torabi, Anthony S Humphreys, George A Koutsantonis, Brian W Skelton, and Allan H White. Phosphine substituted $\text{Ru}_3(\mu\text{-dppm})(\text{CO})_{10}$: structural trends within $[\text{Ru}_3(\mu\text{-dppm})(\text{PR}_3)(\text{CO})_9]$ ($\text{R}=\text{Et}$, Ph , Cy and Pri). *Journal of Organometallic Chemistry*, 655(1):227–232, August 2002.
- [92] Fernande D. Rochon, Robert Melanson, and Pi-Chang Kong. Synthesis and Crystal Structure of a New Type of Ionic Technetium(V) Dioxo Phosphine Complexes, $[\text{Tc}(\text{O})_2(\text{PR}_3)_3]^+$. Reactions with Pyridine and Crystal Structures of $\text{trans,cis,cis-}[\text{Tc}(\text{O})_2(\text{PR}_3)_2(\text{py})_2]^+$ Compounds. *Inorganic Chemistry*, 37(1):87–92, January 1998.
- [93] Tadeusz Luty and René Fouret. On stability of molecular solids “under chemical pressure”. *The Journal of Chemical Physics*, 90(10):5696–5703, May 1989.
- [94] N. M. Peachey and C. J. Eckhardt. Energetics of organic solid-state reactions: lattice dynamics and chemical pressure in the 2,5-distyrylpyrazine photoreaction. *The Journal of Physical Chemistry*, 97(41):10849–10856, 1993.
- [95] Zaira Dominguez, Hung Dang, M. Jane Strouse, and Miguel A. Garcia-Garibay. Molecular “compasses” and “gyroscopes.” iii. dynamics of a phenylene rotor and clathrated benzene in a slipping-gear crystal lattice. *Journal of the American Chemical Society*, 124(26):7719–7727, 2002.
- [96] Karl W. Törnroos, Marc Hostettler, Dmitry Chernyshov, Brita Vangdal, and Hans-Beat Bürgi. Interplay of Spin Conversion and Structural Phase Transformations: Re-Entrant Phase Transitions in the 2-Propanol Solvate of Tris(2-picolylamine)iron(II) Dichloride. *Chemistry – A European Journal*, 12(24):6207–6215, July 2006.
- [97] Dmitry Chernyshov, Nikolay Klinduhov, Karl W. Törnroos, Marc Hostettler, Brita Vangdal, and Hans-Beat Bürgi. Coupling between spin conversion and solvent disorder in spin crossover solids. *Phys. Rev. B*, 76:014406–3–014406–7, Jul 2007.
- [98] Samuel G. Duyker, Vanessa K. Peterson, Gordon J. Kearley, Andrew J. Studer, and Cameron J. Kepert. Extreme compressibility in $\text{InFe}(\text{cn})_6$ coordination framework materials via molecular gears and torsion springs. *Nature Chemistry*, 8:270–275, Jan 2016.

5 OMÓWIENIE pozostałych osiągnięć naukowych

5.1 ZAINTERESOWANIA NAUKOWE

5.1.1 Eksperymentalna analiza rozkładu gęstości elektronowej

Podczas mojego doktoratu zajmowałam się badaniami eksperymentalnych rozkładów gęstości elektronowych uzyskanych na podstawie udokładnienia modelu multipolowego gęstości elektronowej przy użyciu wyników wysokorozdzielczych pomiarów rentgenowskich [A3]. Obecnie kontynuuję badania w tej tematyce. W szczególności zajmuję się szacowaniem siły i hierarchii oddziaływań międzycząsteczkowych w strukturach krystalicznych. Niedługo po uzyskaniu stopnia doktora udało mi się sklasyfikować, korzystając z analizy topologicznej eksperymentalnej gęstości elektronowej, oddziaływania międzycząsteczkowe (wiązania wodorowe) dla kilku zasad Schiffa i powiązać ich własności z wynikami pomiarów NMR [A2].

W ramach opieki nad pracą licencjacką i magisterską mojego studenta współprowadziłam porównawczą analizę rozkładu gęstości elektronowej dla popularnego antybiotyku doksycykliny w formie zwitterjonowej w kryształach monohydratu oraz w formie sprotonowanej w kryształach chlorowodoru [A35]. Zainicjowałam również projekt, obejmujący analizę rozkładu gęstości elektronowej oraz energii oddziaływań w kryształach ketoprofenu - szeroko stosowanego leku przeciwbólowego i przeciwzapalnego [A33].

5.1.2 Interpretacja rozpraszania dyfuzyjnego

Miałam okazję uczestniczyć w pracy nad interpretacją rozpraszania dyfuzyjnego i wykorzystania go dla dokładniejszego opisu struktury związku organicznego [A19]. Interpretacja innych niż Braggowskie sygnałów rejestrowanych w eksperymentach dyfrakcyjnych ma duże znaczenie w naukach materiałowych jako narzędzie wyjaśniające mechanizmy leżące u podstaw nadprzewodnictwa czy ferroelektryczności. W tym konkretnym przypadku sól organiczna (chlorek N-(3-(2,6-dimetyloanilino)-1-metylbut-2-enylidene)-2,6-dimetylaniliny) nie była materiałem o znanych zastosowaniach, ale stanowiła przypadek, w którym staranna interpretacja rozpraszania rozproszonego była niezbędna do określenia poprawnego chemicznie modelu struktury i zidentyfikowania właściwej symetrii w kryształach. Wykraczanie poza interpretację refleksów spełniających równanie Bragga pozwoliło sklasyfikować tę strukturę jako zbiór słabo oddziałujących „prętów”. Słabe oddziaływania umożliwiały względne przesunięcia takich prętów w kryształach, co skutkowało powstaniem skomplikowanej struktury domenowej materiału.

5.1.3 Rentgenowska analiza strukturalna luminoforów na bazie pirenu oraz wybranych kompleksów złota

Dzięki współpracy z grupami prof. dr hab. Janusz Zakrzewskiego i dr hab. Damiana Plażuka z Uniwersytetu Łódzkiego, miałam i mam okazję charakteryzowania struktur krystalicznych szerokiej gamy organicznych i metaloorganicznych materiałów luminescencyjnych, opisanych np. w [A12, A36, A31, A37].

Jak wspominałam powyżej, związki te są interesujące ze względu na stosunkowo wysokie wydajności kwantowe fluorescencji (do 60%) i możliwość modyfikowania długości fali emisji materiału poprzez proste modyfikacje strukturalne podstawników pirenu (perylene, naftalenu) lub poprzez indukowanie polimorfizmu i projektowanie form krystalicznych

najkorzystniejszych z punktu widzenia luminescencji. Rzetelna analiza strukturalna jest tu niezbędnym etapem wstępnym dla przeprowadzenia badań spektroskopowych i obliczeń teoretycznych.

5.1.4 Krystalografia białek

Na początku mojej kariery naukowej w Laboratorium Krystalochemii na Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego, w 2003 roku miałam okazję odbyć 8-miesięczny staż w Huntsville, AL, USA. Pracowałam tam nad rozwiązaniem i udokładnieniem struktury krystalicznej ludzkiego enzymu dehydrogenazy dihydrolipoamidu (kod PDB: 1ZY8), fragmentu dużego kompleksu enzymatycznego. Rozwiązanie struktury białka występującego w więcej niż jednej kopii w jednostce asymetrycznej w kryształach i wykazującego nieporządek stanowi wyzwanie także dla współczesnej krystalografii, często uniemożliwiając rozwiązanie struktury. Zaproponowany model struktury kompleksu, w którym główny łańcuch miał 474 aminokwasów i pojawił się w 10 kopiach w jednostce asymetrycznej stanowił znaczące osiągnięcie, udokumentowane przez publikację [B5].

Już jako adiunkt uczestniczyłam w przygotowaniu kursów dydaktycznych dotyczących krystalografii białek, jako części magisterskiego kursu krystalografii na Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego.

5.1.5 Rentgenowska analiza strukturalna katalizatorów metatezy

Podczas mojego doktoratu przeprowadziłam liczne analizy strukturalne promieniowania rentgenowskiego dla katalizatorów metatezy na bazie rutenu. Miałam swój udział w dyskusji związku między strukturą tych katalizatorów a ich aktywnością katalityczną, w szczególności w ocenie roli poszczególnych ligandów w tych kompleksach rutenu dla wydajności na różnych etapach katalizy (struktura katalizatora w ciele stałym może być powiązana głównie z procesami aktywacji katalizatora i inicjacji reakcji). Wyniki moich badań stanowiły wkład do 7 ważnych publikacji: [B4, B8, B9, B12, B17] [A5, A7]

5.1.6 Inne zainteresowania naukowe

W trakcie mojej kariery naukowej przeprowadziłam szereg badań krystalograficznych dla kilku grup badawczych, co zaowocowało powstaniem publikacji naukowych. Mój wkład w publikacje, które nie zostały wspomniane powyżej, sprowadzał się do standardowej rentgenowskiej analizy strukturalnej na monokryształach i zaraportowania wyników tych analiz.

Anna Makal