



Záverečná karta projektu

Názov projektu

Evidenčné číslo projektu

APVV-19-0516

Development of tools for advanced analysis and prediction of parameters of EPR, NMR and pNMR spectra of complex systems containing heavy elements

Zodpovedný riešiteľ **Dr. Olga Malkin, DrSc.**

Príjemca **Ústav anorganickej chémie SAV, v. v. i.**

Názov pracoviska, na ktorom bol projekt riešený

Ústav anorganickej chémie SAV, v. v. i.

Názov a štát zahraničného pracoviska, ktoré spolupracovalo pri riešení

V tomto projekte neboli žiadne zahraničné spoluriešiteľské inštitúcie.

Udelené patenty/podané patentové prihlášky, vynálezy alebo úžitkové vzory, ktoré sú výsledkami projektu

Tento projekt bol venovaný základnému výskumu.

Najvýznamnejšie publikácie (knihy, články, prednášky, správy a pod.) zhrňujúce výsledky projektu – uveďte aj publikácie prijaté do tlače

- 1) J. Novotny, S. Komorovsky, R. Marek, Paramagnetic Effects in NMR Spectroscopy of Transition-Metal Complexes: Principles and Chemical Concepts, ACCOUNTS OF CHEMICAL RESEARCH 57 (10) , pp.1467-1477, 2024.
- 2) S. Komorovsky, Relativistic Theory of EPR and (p)NMR. In Comprehensive Computational Chemistry;Elsevier, 2024; pp 280-314.
- 3) L. Konecny, S. Komorovsky, J. Vicha, K. Ruud, and M. Repisky, Exact Two-Component TDDFT with Simple Two-Electron Picture-Change Corrections: X-ray Absorption Spectra Near L- and M-Edges of Four-Component Quality at Two-Component Cost, The Journal of Physical Chemistry A 2023, 127, 5, 1360-1376.
- 4) B. J. R. Cuyacot, J. Novotný, R. J. F. Berger, S. Komorovsky, and R. Marek, „Relativistic Spin–Orbit Electronegativity and the Chemical Bond Between a Heavy Atom and a Light Atom“, Chem. Eur. J. 2022, 28, e202200277.
- 5) O. L. Malkina, J.-C. Hierso, and V. G. Malkin, “Distinguishing “Through-Space” from “Through-Bonds” Contribution in Indirect Nuclear Spin–Spin Coupling: General Approaches Applied to Complex JPP and JPSe Scalar Couplings”, J. Am. Chem. Soc. 2022, 144, 10768–10784.

Uplatnenie výsledkov projektu

Hlavným výstupom projektu sú zdokonalené, presnejšie a výpočtovo efektívnejšie metódy predikcie a interpretácie spektroskopických parametrov zlúčenín ťažkých prvkov. Tieto metódy implementované v jednom z najlepších relativistických kvantovo-chemických

programov sú praktickým nástrojom, ktorý možno použiť v rôznych oblastiach chémie vrátane vývoja nových materiálov, dizajnu liekov, vývoja nových katalyzátorov atď. Program ReSpect je voľne dostupný pre akademickú komunitu.

Súhrn výsledkov riešenia projektu a naplnenia cieľov projektu v slovenskom jazyku (max. 20 riadkov)

Najdôležitejšie výsledky projektu možno zhrnúť ako nasledujúce.

- 1) Boli vyvinuté a implementované nové presné a efektívne relativistické kvantovochemické metódy na výpočet spektroskopických parametrov paramagnetických systémov. Najmä sme našli efektívny spôsob, ako zahrnúť efekty zmeny obrazu X2C pre dvojelektrónové členy. To umožňuje metódam X2C stať sa rýchlou a presnou alternatívou k výpočtovo náročným 4-zložkovým metódam. Na zlepšenie numerickej stability nekolimárnych funkcionalít GGA sme navrhli skrínigový prístup pre body s malou magnetizáciou. Tretím dôležitým vývojom je implementácia prístupu GIAO pre relativistické štvorzložkové výpočty elektronického g-tenzora. Starostlivé kalibračné výpočty preukázali vynikajúcu konvergenciu výsledkov získaných týmto prístupom s veľkosťou báz v porovnaní s inými existujúcimi prístupmi.
- 2) Novo vyvinuté nástroje na analýzu a interpretáciu spektroskopických parametrov zahŕňajú: a) koncept relativistickej spin-orbitálnej elektronegativity; b) analýzu príspevkov molekulových orbitálov ku kvadratickým spin-orbitálnym príspevkom ku g-tensoru; c) prístupy na rozlíšenie príspevkov „cez priestor“ a „cez väzby“ k nepriamym spin-spinovým interakciám; d) spôsob odhadu vplyvu pí-orbitálov na prenos spinovej polarizácie.
- 3) Aplikácia vyvinutých metód na systémy praktického chemického záujmu.

Súhrn výsledkov riešenia projektu a naplnenia cieľov projektu v anglickom jazyku (max. 20 riadkov)

The most important results of the project can be summarised as follows.

- 1) New accurate and efficient relativistic quantum chemical methods for calculation of spectroscopic parameters of paramagnetic systems were developed and implemented. In particular, we found an efficient way to include X2C picture-change effects for two-electron terms. This allows X2C methods to become a fast and accurate alternative to computationally demanding 4-component methods. Also, for improving the numerical stability of non-collinear GGA functionals, we suggested a screening approach for points with small magnetization. The third important development is the implementation the GIAO approach for relativistic four-component calculations of the electronic g-tensor. Careful benchmark calculations demonstrated an excellent convergence of the results obtained with the size of the basis set compared to other existing approaches.
- 2) The newly developed tools for the analysis and interpretation of spectroscopic parameters include: a) a concept of relativistic spin-orbit electronegativity; b) analysis of the contributions of molecular orbitals to quadratic spin-orbit contributions to the g-tensor; c) approaches for distinguishing "through-space" and "through-bonds" contributions to NMR spin-spin couplings; d) a method to estimate the effect of pi-orbitals on the transmission of spin polarisation.
- 3) Applications of the developed methods to systems of practical chemical interest.