

CHEMICKÁ REAKTIVITA – MÍLNIKY BRATISLAVSKEJ SKUPINY KVANTOVEJ CHÉMIE

Venované profesorovi Zdenkovi Havlasovi k 65. narodeninám.

IVAN ČERNUŠÁK^a, MIROSLAV URBAN^a,
VLADIMÍR KELLÖ^a a JOZEF NOGA^b

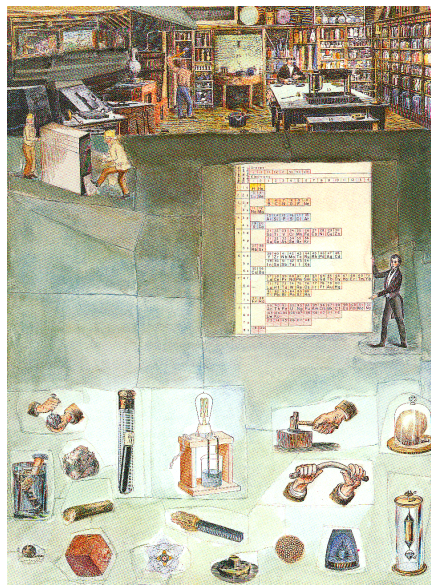
^a Katedra fyzikálnej a teoretickej chémie, Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Mlynská dolina CH-1, Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava, ^b Katedra anorganickej chémie, Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Mlynská dolina CH-2, Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava
cernusak@fns.uniba.sk

Došlo 18.1.16, prijaté 27.1.16.

Kľúčové slová: *ab initio* výpočty, korelačná energia, medzimolekulové interakcie, chemická reaktivita, S_N2 reakcie

Keď sa chemika spýtajú, ako by definoval svoj odbor, asi najpriliehavejšia a najkratšia definícia by znela: *Chémia je zmena*. To, samozrejme, nádejného študenta neuspokojí a mal by sa pýtať ďalej. Uvedená definícia je ale dobrým štartovacím bodom pre diskusiu medzi učiteľom, žiakmi alebo študentmi o látkach, molekulách, atómoch, väzbách a vzťahoch medzi nimi. To všetko tvorí materiál, tmel a *quinta essentia* teoretickej chémie. Tá dnes zaujíma pozoruhodné postavenie v systéme chemických vied. Nielen pre svoju (tak trochu) exotickú príchuť, ale aj pre významné partnerstvo s experimentálnou chémiou.

Úvodný odsek v skratke popisuje aj našu cestu k chémii a k teoretickej chémii zvlášť. Mnohí z nás na začiatku tejto cesty prelúsali knihu I. Klimeša *Tajemství chemie*², ktorá okrem lákavých experimentov obsahuje kapitolu o atómoch, molekulách ba aj náčrt o chemickej väzbe „na podklade elektrónovej teórie“. To posledné fascinovalo jedného z autorov tohto príspevku a dláždilo jeho krivolaký chodník k štúdiu tejto disciplíny. Spojenie molekulových predstáv a koncept zmeny otvárali adeptom chémie fascinujúci svet chemickej reaktivity, ktorý sa naplno odkryl počas vysokoškolského štúdia. Na tomto „štúdiom“ chodníku k chemickej reaktivite zákonite stálo okrem chémie aj niekoľko ďalších míľnikov: matematika, fyzika a programovanie. Okrem nevyhnutnej a veľmi potrebnej skúsenosti s chemickými pokusmi v laboratóriu nás zlákali teoretické výpočty vlastností molekúl, ich interakcií a chemickej reaktivity. Cieľom tohto príspevku je upriamiť pozornosť čitateľa na kvantovochemické *ab initio* výpočty založené na riešení Schrödingerovej rovnice a ukázať na niekoľkých príkladoch z nedávnej histórie, ako výsledky týchto výpočtov z dielne československých chemikov prispeli k základnému výskumu v teoretickej chémii.



“Today chemistry is the science of molecules and their transformations. Over a period of a few hundred years art has changed into science (with a convenient mythology to obscure how much art there still is in it), and instead of substances, chemists think of molecules.”

Roald Hoffmann: *Chemistry Imagined*, 1995

Vivian Torrence: *The Periodic Table*, 1991, litografia z publikácie¹.

História teoretických *ab initio* výpočtov s použitím výkonných počítačov je relatívne krátka, zahŕňa len 60–70 rokov, predstavuje fascinujúci taviaci kotol vedy s množstvom dramatických skokov a zvrátov. Pre nás sa javilo spojenie chémie, fyziky, matematiky a programovania ako veľká výzva, považovali sme za samozrejmé na ňu odpovedať a stať sa priamymi účastníkmi „varenia v tomto kotli“. Bolo by nosením dreva do lesa opakovať najdôležitejšie míľniky tejto histórie, pretože toto obdobie rozvoja metód kvantovej chémie spojené s nástupom druhej a tretej generácie počítačov a vývojom efektívnych programov už veľmi dobre zdokumentovali niektoré prehľadné práce^{3–5}. Považujeme za šťastnú okolnosť, že sme boli svedkami, ba priamymi aktérmi jednej z fáz tejto časti histórie chemickej vedy.

Jedným z kľúčových cieľov teoretickej chémie okrem štúdia vlastností atómov/molekúl a ich interakcií je kvantitatívny opis termo-kinetických parametrov chemických reakcií a objasnenie ich mechanizmov. Pritom veľmi záleží na tom, ako presne spočítame celkové energie molekúl zúčastnených na reakcii, menovite – či zahrnieme do vý-

počtu vplyv elektrónovej korelácie. Koncom 70. rokov 20. storočia nebol výpočet korelačnej energie ani zďaleka rutinnou záležitosťou, čo bolo na prekážku k ceste dosiahnuť chemickú presnosť ($\pm 4 \text{ kJ mol}^{-1}$). V tomto kontexte je známa paradigma rozdielov energií zúčastnených molekúl – v *ab initio* výpočtoch často ilustrovaná úlohou odvážiť čiapku kapitána lode metódou „váženie s čiapkou a bez čiapky“ (obr. 1). Podobne, ako to ilustruje obrázok, aj v chemických reakciách tvorí kľúčová veličina – reakčná energia – rádovo 1 % z celkovej energie. Ba čo viac, práve jedna jej zložka – energia elektrónovej korelácie – je porovnateľná práve s týmto 1 %. Ak uvážime, že pri trhaní/formovaní väzieb počas reakcie hrá veľmi dôležitú úlohu práve elektrónová korelácia, je jasné, že zvládnutie výpočtu elektrónovej korelácie bolo pre naše budúce aplikácie v kvantovej chémii *conditio sine qua non*.

Ďalšou šťastnou okolnosťou v naplňaní uvedeného cieľa teoretickej chémie bola prítomnosť a vplyv českej školy kvantovej chémie reprezentovaná postavami ako J. Koutecký, J. Čížek, J. Paldus a R. Zahradník. Na prelome 60. a 70. rokov 20. storočia Čížek a Paldus publikovali fundamentálne články o metóde spriahnutých klastrov pre fermióny a dali tým teoretický základ pre neskoršie implementácie mnohočasticovej poruchovej teórie a tiež metódy spriahnutých klastrov na výpočet korelačnej energie atómov a molekúl^{6–9}. Veľmi skoro sa k vývoju a implementácii týchto metód pripojili okrem niekoľkých svetových laboratórií aj pracoviská v Bratislave a Prahe. Je takmer kuriozitou, že prvý kvantovochemický *ab initio* program POLYATOM/1, implementovaný v bývalom Československu jedným z autorov tohto príspevku (M.U.)¹⁰, bol v krátkom čase prepísaný z listingu na dierne štítky, pričom boli do programu zabudované kontrahované bázy Gaussovských atómových funkcií. Prvé výpočty s programom POLYATOM/1 boli realizované na

„veľkých“ sálových počítačoch bývalej Štátnej plánovacej komisie (IBM 7040) a neskôr Výskumného výpočtového strediska OSN^{11–15} (Control Data Corporation 3300). Parametre týchto počítačov sú z dnešného pohľadu skutočne pitoreskné – 64–128 kB RAM, disková kapacita zopár megabajtov, pričom IBM 7040 používal na ukladanie dát výhradne magnetické pásky. Starostlivé kontrolovanie diernych štítkov, či už pripravených na kompiláciu a viazanie prekladaného fortranovského programu alebo pripravených na výpočet, patrilo ku každodennej výpočtovej praxi. Dôvod bol prostý, terminály u nás neexistovali a vtedajšie výpočtové strediská prijali dierne štítky cez tzv. recepciu. Výsledok používateľ dostal v optimálnom prípade za pár hodín, ale zvyčajne za deň-dva, niekedy aj viac. Urobiť triviálnu chybu v zadaní, tak ako sa stáva dnes (nielen študentom!), bolo príliš drahou zábavou.

K pilotným aplikáciám z tohto obdobia patria aj prelomové publikácie^{16,17} venované slabým medzimolekulovým interakciám, tieto súčasne predznačili trend dlhodobej spolupráce bratislavských a pražských kvantových chemikov, ktorá trvá dodnes. V rokoch 1970–1980 boli publikované prvé fundamentálne práce venované výpočtom korelačnej energie molekúl^{18–35}. Ohlas na ne dával tušiť, že dozrel čas na atakovanie pokročilejších a chemicky zaujímavých problémov vlastností atómov a molekúl, medzimolekulových interakcií, ako aj chemickej reaktivity s dôrazom na bimolekulové S_N2 reakcie^{36–47}. Obr. 2 ilustruje rozdiel medzi monomolekulovým S_N1 mechanizmom a bimolekulovým S_N2 mechanizmom.

Pre nedávnú históriu tohto typu výpočtov je príznačný prístup „od jednoduchšieho k zložitejšiemu“. Dobré sa to dá ilustrovať vývojom štúdií S_N2 reakcií v plynnej fáze, ktoré sme realizovali od začiatku 80. rokov. Obľúbeným modelovým systémom boli bimolekulové substitúcie na alifatickom uhlíku v halogén-uhlíkovodíkoch typu CH_3X za

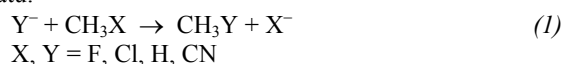


Obr. 1. Porovnanie hmotnosti čiapky a celkovej hmotnosti lode



Obr. 2. Porovnanie monomolekulového a bimolekulového mechanizmu nukleofilnej substitúcie

účasti nukleofilového aniónu⁴⁸. Reakcia je dobre známa v organickej chémii ako archetypálny príklad Waldenovho obratu:

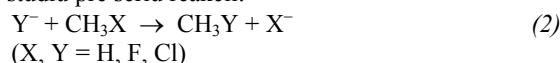


Tento typ reakcií bol intenzívne študovaný ako v plynnej fáze, tak aj v roztoku. V našej prvej štúdiu sme za X a Y zvolili fluór. Zrkadlová reakcia $\text{F}^- + \text{CH}_3\text{F} \rightarrow \text{FCH}_3 + \text{F}^-$ je síce chemicky menej zaujímavá, ale vzhľadom na symetriu a s ňou súvisiace „rozumné“ výpočtové nároky to bola voľba typu „z núdze cnosť“. Treba si uvedomiť, že aj keď sme v tom čase mali na československé pomery výkonný, dá sa povedať špičkový, počítač Siemens 4004/151 (32-bitová architektúra, 750 kB RAM, 50 MB diskovej kapacity) a novú verziu programu POLYATOM/2 rozšíreným o program COMENIUS na výpočty korelačnej energie, takáto jednoduchá reakcia predstavovala výpočtovú úlohu na hranici vtedajších technických možností. Za pochodu sme riešili kapacitné problémy, ktoré súviseli s maximálnym počtom molekulových orbitálov, s ktorými sme mohli počítať. Napriek týmto ťažkostiam sa po roku práce plného agónie a extázy zrodila prvá práca o $\text{S}_{\text{N}}2$ reakciách ako výsledok spolupráce pražskej a bratislavskej skupiny⁴².

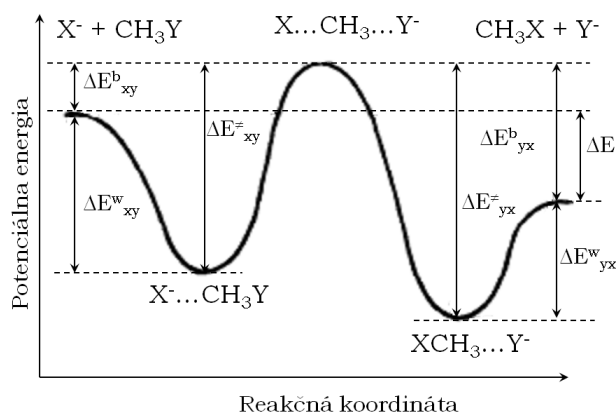
Olmstead a Brauman prví popísali energetický profil odpovedajúci mechanizmu $\text{S}_{\text{N}}2$ reakcii v plyne⁴⁹ ako tzv. „double-well potential“ alebo, ako sme ho v študentskom žargóne prezývali – profil obrátenej dvojhrbej ťavy (obr. 3). Prvým krokom v tomto mechanizme je formovanie ión-dipólového komplexu, v ktorom je nukleofil koordinovaný na substrát nekovalentnými (van der Waalsovskými) interakciami. Druhým je prechod cez tzv. *intrinsic* bariéru $\Delta E^\ddagger$ od komplexu k tranzitnému stavu. Na strane od tranzitného stavu k produktom systém prechádza cez podobný ión-dipólový komplex, v ktorom si halogény vymenili úlohy. Podľa povahy nukleofilu a substrátu môže ležať tranzitný stav nad alebo aj pod úrovňou energií reaktantov. Z literatúry je známe, že *intrinsic* bariéra $\Delta E^\ddagger$ ako aj celková aktivačná bariéra ΔE^b v plyne, ktorá koreluje s experimentálnou (Arrheniovskou) aktivačnou energiou,

je výrazne nižšia ako v roztoku^{50,51}, čo súvisí s formovaním a reorganizáciou solvatačného obalu zúčastnených zložiek reakcie v roztoku⁵².

Prvé práce na výpočet aktivačnej bariéry pre reakcie (1) začiatkom 70. rokov 20. storočia sa vyznačujú experimentovaním s bázou atómových funkcií (AO) a navyše nezahŕňali korelačnú energiu. Prvé publikované údaje pri použití malých AO báz, bez polarizačných *p*- a *d*-funkcií, indikujú zápornú aktivačnú bariéru^{53–55}. Tieto práce tiež poukázali na známy fakt – dôležitosť zahrnutia difúzných funkcií pri popise aniónov. Ukázalo sa, že nedostatky v báze vedú k nesprávnemu popisu nábojovej distribúcie a k zdanlivo bezbariérovému „preklápaniu“ CH_3 skupiny pri Waldenovom obrate⁵⁶. Neskôr Keil a Ahlrichs publikovali štúdiu pre sériu reakcií:



s rozsiahlou bázou a so zahrnutím korelačnej energie na CI a CEPA úrovniach (Configuration Interaction a Coupled Electron Pair Approximation)⁵⁷. Vplyv korelačnej energie sa ukázal enormný, ale zahŕňal nezvyčajne veľký rozptyl hodnôt od +30 do –30 kJ mol^{–1}. Práve v tom období sme na našom pracovisku vyvíjali program COMENIUS na výpočet korelačnej energie molekúl poruchovou metódou a tiež metódou spriahnutých klastrov⁴⁶. Výpočty aktivačných bariér modelových $\text{S}_{\text{N}}2$ reakcií sa ukázali ako vhodná aplikácia. V článkoch^{42,44,45,47,58} pre sériu nukleofilov (CN^- , NC^- , H^- , F^- , OH^- a NH_2^-) sme ukázali, že s primeranou bázou AO je bariéra na nekorelovannej (SCF) úrovni kladná, pričom jej výška závisí od tvrdosti/mäkkosti nukleofilu. Najvyššia bariéra sa našla pre CN^- a najnižšia pre NH_2^- . Korelačná energia celkove znižuje bariéru, ale jednotlivé poruchové príspevky oscilujú. Analýzou poruchového poriadku (biexcitácie $E_{\text{D}(2)}$) a 4. poriadku (monoexcitácie $E_{\text{S}(4)}$, biexcitácie $E_{\text{D}(4)}$ a triexcitácie $E_{\text{T}(4)}$) sú záporné, ale príspevky tretieho poriadku (biexcitácie $E_{\text{D}(3)}$) a štvrtého poriadku (tetraexcitácie $E_{\text{Q}(4)}$) sú kladné. Pozoruhodné



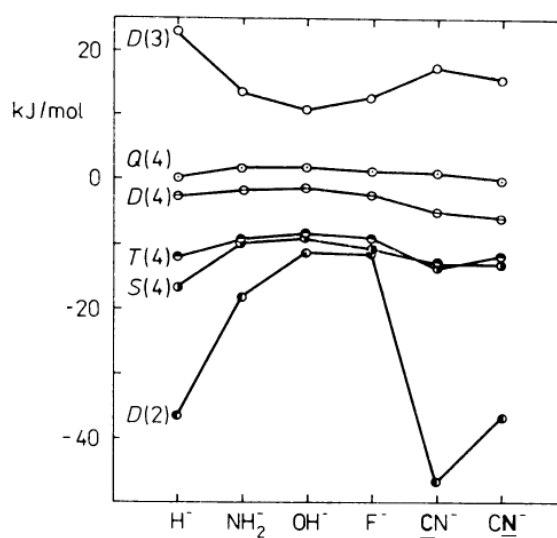
Obr. 3. Profil potenciálnej energie $\text{S}_{\text{N}}2$ reakcie v plyne a definícia energií

bolo, že príspevky $E_{S(4)}$, $E_{D(4)}$, $E_{T(4)}$, $E_{Q(4)}$ boli pre všetky uvažované nukleofily viac-menej konštantné a ležali v intervale od 0 kJ mol⁻¹ po -15 kJ mol⁻¹, kým príspevky $E_{D(2)}$ a $E_{D(3)}$ výraznejšie oscilovali v závislosti od „tvrdosti“ či „mäkčnosti“ nukleofilu a vykazovali čiastočný kompenzačný efekt. Na rozdiel od predchádzajúcich prác sme jasne ukázali sumárny vplyv elektrónovej korelácie na aktivačnú bariéru, ktorý ju znižoval a zdôraznili sme najmä extrémnu dôležitosť zahrnutia mono- a triexcitácií. Tento poznatok neskôr využili Basilevsky a Ryaboy⁵⁹ a tiež Merkel, Havlas a Zahradník⁶⁰ pri výpočtoch rýchlostných konštánt S_N2 reakcií v plynnej fáze. Prítom hydridový anión (podobne ako ambidentný CN^-) sa vymyká z tohto trendu so zvláštnymi anomáliami. Ako vidno na obr. 4, kladný príspevok od biexcitácií $E_{D(3)}$ a záporný príspevok od biexcitácií $E_{D(2)}$ boli z vyšetrovaného radu najväčšie.

Ukazovalo sa, že aspoň v jednom z týchto dvoch prípadov by bolo vhodné vyšetriť energetiku S_N2 reakcie sofistikovanejšou metódou spriahnutých klastrov*.

V druhej polovici 80. rokov minulého storočia vyvrcholilo úsilie implementovať metodicky konzistentnú a výpočtovo efektívnu verziu metódou spriahnutých klastrov so zahrnutím chemicky najdôležitejších typov excitácií^{18,20,61–74}. Východiskom bola metóda spriahnutých klastrov označovaná skratkou CCSD a zahŕňajúca mono- a biexcitácie a ich kombinácie (výsledkom ktorých sú isté typy tri- a tetraexcitácií) vysčítané do nekonečného poriadku. Treba poznamenať, že dôležitým zdrojom poznania a empirických skúseností, ako formulovať výpočtovo efektívnu CCSD metódu doplnenú o chýbajúce „čisté“ triexcitácie, boli práve početné výsledky získané mnohočasticovou poruchovou teóriou do kompletného 4. poriadku. V úsilí sformulovať, implementovať a aplikovať metódu CCSD doplnenú o príspevok triexcitácií sa výrazne podieľalo aj k bratislavské pracovisko v spolupráci so skupinou prof. R. J. Bartletta^{46,75–77} (metóda známa pod skratkou CCSD(T) sa označuje ako „zlatý štandard kvantovej chémie“).

Tento vývoj a implementácia sofistikovaných CC-metód spolu so zvýšeným záujmom o S_N2 reakcie koncom 80. rokov 20. storočia možno považovať za šťastnú zhodu, ktorá viedla k našej spoločnej štúdii⁵⁸ reakcie $H^- + CH_3F \rightarrow CH_4 + F^-$ metódou CCSD+T(CCSD)⁷⁵. Táto spoločná práca so Z. Havlasom predstavovala v tom čase špičkovú aplikáciu v oblasti chemickej reaktivity s vierohodnou predpoveďou aktivačnej energie a reakčnej energie. Publikácia bola odoslaná v roku 1988, vyšla v roku 1989 a je s ňou spojená malá kuriozita. Už pri zaslaní rukopisu do redakcie časopisu *Chemical Physics Letters* sme plánovali pokračovanie v téme S_N2 reakcií cestou systematickej štúdie trendov aktivačných energií



Obr. 4. Trendy jednotlivých korelačných príspevkov 2., 3. a 4. poriadku k aktivačnej bariére pre uvažované nukleofily v reakcii $Y^- + CH_3F \rightarrow CH_3Y + F^-$

a trúbali sme aj na výpočty rýchlostných konštánt v spolupráci s autormi publikácie⁶⁰. Turbulentné deväťdesiate roky však „rozhodli“ inak a z rôznych dôvodov sme sa už k téme S_N2 reakcií alkylhalogenidov nedostali.

Vývoj v tejto oblasti je však pozoruhodný. Napr. vplyv solvácie na „klasickú“ bimolekulovú S_N2 reakciu $CH_3Br + CN^-$ študovali Xu a spol.⁷⁸, kombináciou referenčnej CCSD(T) metódy s DFT modelovaním a použitím molekulovej mechaniky. Pre reakčnú bariéru získali dobrý súhlas s experimentom a ukázali, ktoré efekty prispievajú k zvýšeniu aktivačnej bariéry (až o 46 kJ mol⁻¹) vplyvom prostredia na túto reakciu a teda k zníženiu rýchlostnej konštanty o niekoľko rádov. Ďalšie CCSD(T) výpočty^{79,80} pomohli odhaliť ďalšie reakčné kanály pre reakciu $X^- + CH_3Y$ ($X, Y = F, Cl, Br, I$), ktoré fungujú popri „klasickom“ C_{3v} kanále s Waldenovým obratom (tzv. back-side attack): a to nukleofilný atak zo strany nahradzovaného halogénu (tzv. front-side attack), substitúcia s dvojistou inverziou spojená s tvorbou prechodného komplexu $XH \cdots CH_2Y^-$ (tzv. double inversion) a eliminácia protónu, ktorá vedie k produktom $HF + CH_2Cl^-$. Reakčné mechanizmy procesu $F^- + CH_3I$ (vrátane vstupného kanála s vodíkovou väzbou) sa nedávno skúmali aj metódami MP2 a DFT a molekulovou dynamikou s nízkymi aj vysokými vstupnými kolíznymi energiami v práci⁸¹. Je zrejmé, že táto téma je stále veľmi živá.

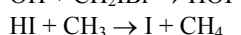
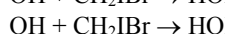
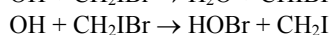
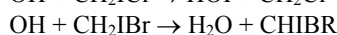
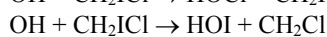
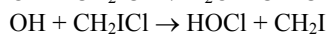
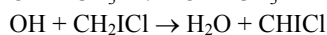
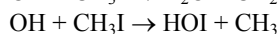
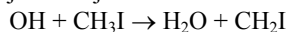
K našej obľúbenej téme medzimolekulových interakcií a chemickej reaktivity sa bratislavská a pražská kvanto-

* Jubilantovi Zdenkovi Havlasovi venujeme tento článok aj preto, že bol neustávajúcou hybnou silou v štúdiu reakcie $H^- + CH_3F$. Vďaka jemu sa zrodila publikácia⁵⁸.

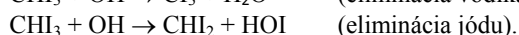
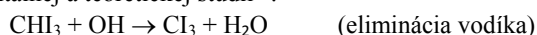
vochemická komunita opakovane vracia^{82–86}. Tieto práce sú organicky spojené s vývojom nových metód a prístupov, ktoré sú zamerané na implementáciu algoritmov cielenú na numericky kontrolovanú presnosť teoretických výpočtov. Je to otázka nanajvýš aktuálna, pretože v súčasnosti pozorujeme priam explóziu aproximatívnych výpočtových postupov v kvantovej chémii (najmä tých, ktoré vychádzajú z teórie funkcionálu elektrónovej hustoty – DFT). Tieto postupy sú síce výpočtovo veľmi efektívne a dokážu atakovať chemicky zaujímavé rozsiahle systémy s veľkým počtom atómov, ale aproximácie zahrnuté v rôznych verziách DFT často poskytujú veľký rozptyl molekulových dát a chemik nemá vždy tieto výpočty pod vierohodnou numerickou kontrolou. Ambíciou teoretickej chémie je byť dôstojným partnerom experimentu.

V ostatných rokoch sme spojili tému reaktivity s environmentálnou chémiou⁸⁷ a úspešne sme aplikovali metódou CCSD(T) doplnenú o niektoré dôležité korekcie, významné pre termo-kinetické štúdium chemických reakcií halogénov, najmä jódu v atmosfére a aj v ochrannom pásme jadrových reaktorov. Ako je známe, halogény participujú na odbúravaní ozónu v stratosfére⁸⁸. Úloha jódu (v porovnaní s chlórrom alebo brómom) bola doteraz málo známa, resp. podceňovaná. Najnovšie geofyzikálne merania potvrdili aj významný efekt jódu v komplikovanom systéme chemických reakcií nielen v stratosfére, ale aj v troposfére⁸⁹. Jód pochádzajúci z rozkladu morských rias je schopný znižovať koncentráciu tzv. „zlého“ ozónu v troposfére⁹⁰. Ide o dlhodobý výskum, ktorý reprezentuje účinnú spoluprácu experimentu a výsledkov počítačového modelovania a spoluprácu nášho laboratória s významnými francúzskymi pracoviskami, ktoré sú vedúcimi v environmentálnom výskume a vo výskume jadrovej bezpečnosti. Aj v tejto oblasti je chémia

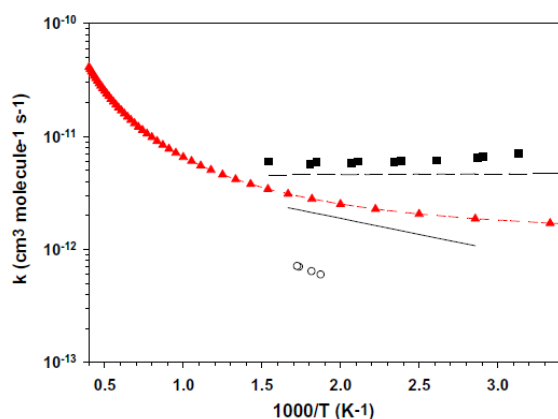
reakcií jódu jedným z dôležitých aspektov. V sérii prác sme publikovali termodynamické parametre (aktivačné energie, reakčné entalpie, tvorné entalpie) a rýchlostné konštanty bimolekulových radikálových reakcií zahŕňajúcich jód ale aj chlór a bróm^{91–97}.



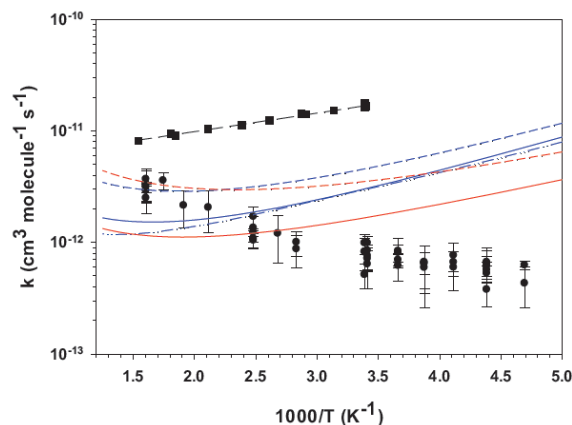
V prácach^{92,97} sme dosiahli dobrý súhlas v teplotnej závislosti teoretických rýchlostných konštánt s experimentálnymi (obr. 5). Pri týchto výpočtoch sme použili konvenčnú teóriu aktivovaného komplexu (TST) v harmonickej aproximácii (HO) a/alebo s korekciou na brzdenú rotáciu (HR) a tiež variačnú teóriu aktivovaného komplexu (VTST) v harmonickej aproximácii (HO). Získané výsledky nám dovoľujú považovať za vierohodné aj predpovedané rýchlostné konštanty reakcií OH radikálu s jodoformom (obr. 6), publikované v spoločnej experimentálnej a teoretickej štúdií⁹⁶.



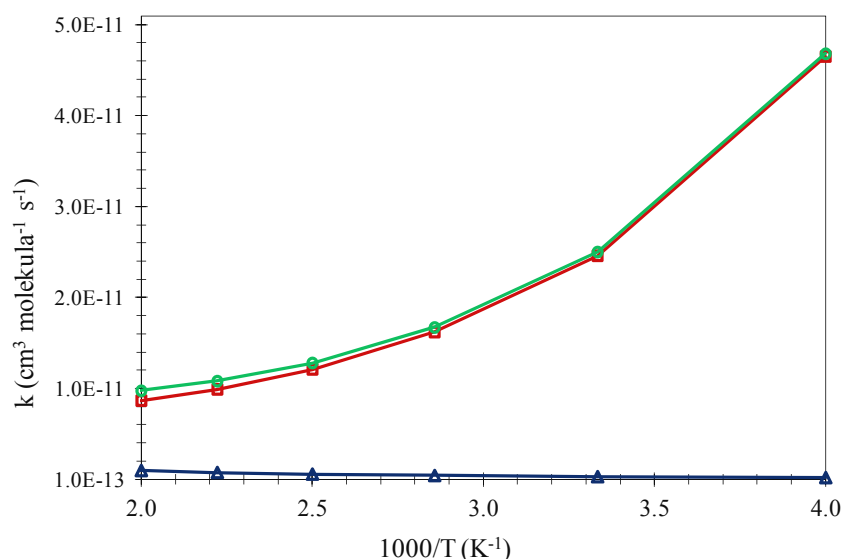
Treba poznamenať, že v týchto prácach sme použili CCSD(T) metódu s ROHF referenčnou vlnovou funkciou (vrátane spinovej adaptácie bi-excitačných amplitúd)⁹⁸, so zahrnutím skalárnych relativistických efektov⁹⁹ a so spin-orbitálnou korekciou¹⁰⁰ a s extrapoláčnym odhadom



Obr. 5a. Teplotná závislosť rýchlostných konštánt reakcie $\text{HI} + \text{CH}_3 \rightarrow \text{I} + \text{CH}_4$; Flowers a Benson¹⁰⁴ (○), Baulch a spol.¹⁰⁵ (plná čiara), Seetula a spol.¹⁰⁶ (■), Seetula¹⁰⁷ (prerušovaná čiara), Mečiarová a spol.⁹² (▲)



Obr. 5b. Teplotná závislosť rýchlostných konštánt reakcie $\text{HI} + \text{C}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{I} + \text{C}_2\text{H}_6$; Seetula a spol.¹⁰⁶ (■), Seetula¹⁰⁷ (prerušovaná čiara), Leplat a spol.⁹⁷ experiment (●) a výpočty: — priama reakcia, TST/HO, — . — priama reakcia, VTST/HO, — priama reakcia, TST/HR, — reakcia s tvorbou vdW komplexu, TST/HO, — — reakcia s tvorbou vdW komplexu, TST/HR



Obr. 6. Reakcia $\text{CHI}_3 + \text{OH}$, teplotná závislosť rýchlostných konštánt H-eliminácie, I-eliminácie a sumárnej reakcie; $\triangle$ H-eliminácia, $\square$ I-eliminácia, $\circ$ sumárna reakcia

CCSD(T) energií na metódu úplnej konfiguračnej interakcie¹⁰¹ (t.j., odhadom korekcie na vyššie typy excitácií). Samozrejmosťou bolo aj použitie rozsiahlej kontrakcie relativisticky adaptovaných báz atómových funkcií typu ANO-RCC¹⁰². Kombinácia náročnej metódy a rozsiahlej bázy bola mnohokrát na hranici špičkových technických možností aj pre paralelné inštalácie programu MOLCAS, ktorý sme použili na výpočty¹⁰³. V téme atmosférickej reaktivity jódu pokračujeme reakciami $\text{IO} + \text{CO}$ a $\text{IO} + \text{NO}_x$.

Uvedené príklady počítačového riešenia mechanizmu $\text{S}_\text{N}2$ reakcií a reakcií súvisiacich s environmentálnou chémiou naznačujú vývoj tejto disciplíny v relatívne nedávnom období a ukážku príspevku k tomuto vývoju na našom pracovisku. Našou doménou boli dlhodobo presné *ab initio* výpočty so snahou získať výsledky s vysokou a kontrolovanou presnosťou. To umožňuje najmä hierarchickú štruktúru poruchových metód a metódy spriahnutých klastrov. S použitím rôznych matematických trikov ako rozklad 4-centrových integrálov na 2-rozmerné matice Choleskiho metódou, redukcie priestoru virtuálnych orbitálov (metóda OVOS implementovaná aj v našom CCSD(T) programe v rámci programu MOLCAS), použitie explicitne korelovaných R12 a F12 metód sa možnosti presných *ab initio* výpočtov rozšírili na podstatne väčšie molekuly a systémy. Mimoriadne úspešná je redukcia počtu orbitálov pre korelované výpočty s využitím princípu lokálnej korelácie, t.j. rozdelenia problému na časti lokalizovaných orbitalov. Rozšírené možnosti presných *ab initio* výpočtov prispeli nielen k ich priamemu použitiu na riešenie rôznych chemicky zaujímavých problémov, ale tiež

umožnili testovanie DFT metód, pre ktoré najmä CCSD(T) výsledky často slúžia ako „benchmarky“ pre spoľahlivejší výber DFT funkcionálu pre daný problém.

V súčasnosti sa metódami teoretickej a počítačovej chémie riešia mimoriadne komplikované a rozsiahle systémy v najrôznejších oblastiach aplikácií. Popri vývoji metód pre presné *ab initio* výpočty, vývoji a spresnení DFT metód k tomu prispel aj dramatický vývoj v oblasti molekulovej dynamiky. Multireferenčnými metódami je možné simulovať procesy na hyperplochách excitovaných stavov: zabránené kríženie stavov, tzv. „conical intersection“ a procesy spojené s excitáciou, čiže „surface hopping“.

Namiesto záveru uvedieme citát, ktorý dokumentuje súčasné postavenie teoretickej chémie ako dôstojného partnera experimentu:

Medzinárodná akadémia kvantovo-molekulových vied (International Academy of Quantum Molecular Science – IAQMS) vydala v r. 2008 stanovisko ku stavu teoretickej a počítačovej chémie, v ktorom sa píše: „...od založenia IAQMS v roku 1967 kvantové molekulové vedy enormne napredovali vďaka rozvoju teórie a pokroku v počítačovej technológii. Dnes sú mnohé počítačové aplikácie v chémii v partnerskom vzťahu s experimentom. Teoretický výskum zameraný na väčšie molekuly sa rozširuje do materiálnej vedy, biochémie, dizajnu liečiv, katalýzy a chémie povrchov. Súčasne s tým výskumníci z oblasti molekulových výpočtov čoraz viac používali metódy klasickej a štatistickej mechaniky. Kombinácia kvantovej a (klasickej) molekulovej mechaniky viedla k zavedeniu hybridných QM/MM prístupov ako aj metódy Monte Carlo (MC) a molekulovej dynamiky (MD)“.

Táto publikácia je výsledkom implementácie projektu „Dobudovanie Centra excelentnosti metód a procesov zelenej chémie (CEGreenII)“ 26240120025, podporeného v rámci Operačného programu pre výskum a vývoj ERDF. Táto práca bola podporená projektom VEGA 1/0092/14. I. Černušák ďakuje pani V. Torrence za súhlas s reprodukciou obrazu „The Periodic Table“ z publikácie Chemistry Imagined.

LITERATÚRA

- Hoffmann R., Torrence V.: *Chemistry Imagined Reflections on Science*. Smithsonian Books (DC), 1995.
- Klimeš I.: *Tajemství chemie*. Mladá fronta, Praha 1962.
- Sandorfy C.: Chem. Listy 97, 182 (2003).
- Schaefer H. F.: *Quantum Chemistry: The Development of Ab Initio Methods in Molecular Electronic Structure Theory*. Dover Publications, Inc., Mineola, New York 2004.
- Čársky P., Urban M.: Chem. Listy 102, 865 (2008).
- Čížek J.: J. Chem. Phys. 45, 4256 (1966).
- Čížek J.: Adv. Chem. Phys. 14, 35 (1969).
- Paldus J., Li X. Z.: Adv. Chem. Phys. 110, 1 (1999).
- Paldus J., Shavitt I., Čížek J.: Phys. Rev. A 5, 50 (1972).
- Moskowitz J., Snyder L.: *Polyatom: A General Computer Program for Ab Initio Calculations*, in *Methods of Electronic Structure Theory*. H. Schaefer, III (1977).
- Urban M.: Collect. Czech. Chem. Commun. 36, 3482 (1971).
- Urban M.: Collect. Czech. Chem. Commun. 38, 2043 (1973).
- Urban M., Lavický T.: Chem. Phys. Lett. 16, 563 (1972).
- Urban M., Pavlík S., Kello V., Madiaková J.: Collect. Czech. Chem. Commun. 40, 587 (1975).
- Urban M., Polák R.: Collect. Czech. Chem. Commun. 39, 2567 (1974).
- Urban M., Hobza P.: Theor. Chim. Acta 36, 207 (1975).
- Urban M., Hobza P.: Theor. Chim. Acta 36, 215 (1975).
- Bartlett R. J.: Annu. Rev. Phys. Chem. 32, 359 (1981).
- Bartlett R. J., Purvis G. D.: Int. J. Quantum Chem. 14, 561 (1978).
- Bartlett R. J., Purvis G. D.: Physica Scripta 21, 255 (1980).
- Bartlett R. J., Silver D. M.: Phys. Rev. A 10, 1927 (1974).
- Bartlett R. J., Silver D. M.: J. Chem. Phys. 62, 3258 (1975).
- Paldus J., Shavitt I., Čížek J.: Phys. Rev. A 5, 50 (1972).
- Pople J. A., Binkley J. S., Seeger R.: Int. J. Quantum Chem. 10, 1 (1976).
- Pople J. A., Krishnan R., Schlegel H. B., Binkley J. S.: Int. J. Quantum Chem. 14, 545 (1978).
- Biskupič S., Valko L., Kvasnička V.: Mol. Phys. 36, 1709 (1978).
- Kvasnička V., Laurinc V., Biskupič S.: Chem. Phys. Lett. 67, 81 (1979).
- Hubač I., Urban M., Kello V.: Chem. Phys. Lett. 62, 584 (1979).
- Urban M., Kello V.: Mol. Phys. 38, 1621 (1979).
- Hubač I., Čársky P.: Phys. Rev. A 22, 2392 (1980).
- Urban M., Hubač I., Kello V., Noga J.: J. Chem. Phys. 72, 3378 (1980).
- Čársky P., Hubač I.: Collect. Czech. Chem. Commun. 46, 1324 (1981).
- Noga J., Urban M., Kello V.: Theor. Chim. Acta 59, 309 (1981).
- Kozák I., Špirko V., Čársky P.: Collect. Czech. Chem. Commun. 46, 2595 (1981).
- Kvasnička V., Laurinc V., Biskupič S.: Phys. Rep. C 90, 159 (1982).
- Čársky P., Zahradník R., Urban M., Kellö V.: Collect. Czech. Chem. Commun. 43, 1965 (1978).
- Kellö V., Urban M., Čársky P., Slanina Z.: Chem. Phys. Lett. 53, 555 (1978).
- Kellö V., Urban M., Hubač I., Čársky P.: Chem. Phys. Lett. 58, 83 (1978).
- Čársky P., Zahradník R., Urban M., Kellö V.: Chem. Phys. Lett. 61, 85 (1979).
- Čársky P., Zahradník R., Hubač I., Urban M., Kellö V.: Theor. Chim. Acta 56, 315 (1980).
- Kellö V., Urban M.: Int. J. Quantum Chem. 18, 1431 (1980).
- Černušák I., Urban M., Čársky P., Treindl L.: Chem. Zvesti 36, 749 (1982).
- Kellö V., Urban M., Noga J., Diercksen G. H. F.: J. Am. Chem. Soc. 106, 5864 (1984).
- Urban M., Černušák I., Kellö V.: Chem. Phys. Lett. 105, 625 (1984).
- Černušák I., Diercksen G. H. F., Urban M.: Chem. Phys. Lett. 128, 538 (1986).
- Urban M., Černušák I., Kellö V., Noga J.: *Methods in Computational Chemistry. Electron Correlation in Atoms and Molecules*. Plenum Press, New York 1987.
- Černušák I., Urban M.: Collect. Czech. Chem. Commun. 53, 2239 (1988).
- Gonzales J. M., Allen W. D., Schaefer H. F.: J. Phys. Chem. A 109, 10613 (2005).
- Olmstead W. N., Brauman J. I.: J. Am. Chem. Soc. 99, 4219 (1977).
- Zhao X. G., Tucker S. C., Truhlar D. G.: J. Am. Chem. Soc. 113, 826 (1991).
- Kuechler E. R., York D. M.: J. Chem. Phys. 140, 054109 (2014).
- Evanseck J. D., Blake J. F., Jorgensen W. L.: J. Am. Chem. Soc. 109, 2349 (1987).
- Berthier G., David D. J., Veillard A.: Theor. Chim.

- Acta 14, 329 (1969).
54. Dedieu A., Veillard A.: Chem. Phys. Lett. 5, 328 (1970).
 55. Baybutt P.: Mol. Phys. 29, 389 (1975).
 56. Duke A. J., Bader R. F. W.: Chem. Phys. Lett. 10, 631 (1971).
 57. Keil F., Ahlrichs R.: J. Am. Chem. Soc. 98, 4787 (1976).
 58. Urban M., Dierksen G. H. F., Černušák I., Havlas Z.: Chem. Phys. Lett. 159, 155 (1989).
 59. Basilevsky M. V., Ryaboy V. M.: Chem. Phys. Lett. 129, 71 (1986).
 60. Merkel A., Havlas Z., Zahradník R.: J. Am. Chem. Soc. 110, 8355 (1988).
 61. Krishnan R., Frisch M. J., Pople J. A.: J. Chem. Phys. 72, 4244 (1980).
 62. Čársky P., Hubač I., Staemmler V.: Theor. Chim. Acta 60, 445 (1982).
 63. Bartlett R. J., Sekino H., Purvis G. D.: Chem. Phys. Lett. 98, 66 (1983).
 64. Kvasnička V., Laurinc V., Biskupič S., Haring M.: Adv. Chem. Phys. 52, 181 (1983).
 65. Lee Y. S., Kucharski S. A., Bartlett R. J.: J. Chem. Phys. 81, 5906 (1984).
 66. Fitzgerald G., Harrison R., Laidig W. D., Bartlett R. J.: Chem. Phys. Lett. 117, 433 (1985).
 67. Čársky P., Schaad L. J., Hess B. A., Urban M., Noga J.: J. Chem. Phys. 87, 411 (1987).
 68. Bartlett R. J., Noga J.: Chem. Phys. Lett. 150, 29 (1988).
 69. Trucks G. W., Noga J., Bartlett R. J.: Chem. Phys. Lett. 145, 548 (1988).
 70. Pople J. A., Head-Gordon M., Raghavachari K.: Int. J. Quantum Chem. Suppl. 22, 377 (1988).
 71. Biskupič S., Kvasnička V., Laurinc V.: Chem. Listy 83, 337 (1989).
 72. Noga J., Kucharski S. A., Bartlett R. J.: J. Chem. Phys. 90, 3399 (1989).
 73. Raghavachari K., Trucks G. W., Pople J. A., Head-gordon M.: Chem. Phys. Lett. 157, 479 (1989).
 74. Raghavachari K.: Annu. Rev. Phys. Chem. 42, 615 (1991).
 75. Urban M., Noga J., Cole S. J., Bartlett R. J.: J. Chem. Phys. 83, 4041 (1985).
 76. Watts J. D., Gauss J., Bartlett R. J.: J. Chem. Phys. 98, 8718 (1993).
 77. Bartlett R. J.: *Cupled-Cluster Theory: An Overview of Recent Developments, in Modern Electronic Structure Theory*. Part II, D. R. Yarkony (1995).
 78. Xu Y. L., Zhang J. X., Wang D. Y.: J. Chem. Phys. 142, 244505 (2015).
 79. Szabo I., Czako G.: J. Chem. Phys. A 119, 3134 (2015).
 80. Szabo I., Telekes H., Czako G.: J. Chem. Phys. 142, 244301 (2015).
 81. Sun R., Davda C. J., Zhang J. X., Hase W. L.: Phys. Chem. Chem. Phys. 17, 2589 (2015).
 82. Demel O., Kedžuch S., Noga J., Pittner J.: Mol. Phys. 111, 2477 (2013).
 83. Demel O., Kedžuch S., Svana M., Ten-No S., Pittner J., Noga J.: Phys. Chem. Chem. Phys. 14, 4753 (2012).
 84. Kraus M., Pitoňák M., Hobza P., Urban M., Neogrády P.: Int. J. Quantum Chem. 112, 948 (2012).
 85. Pitoňák M., Aquilante F., Hobza P., Neogrády P., Noga J., Urban M.: Collect. Czech. Chem. Commun. 76, 713 (2011).
 86. Sedlak R., Janowski T., Pitoňák M., Řezáč J., Pulay P., Hobza P.: J. Chem. Theory Comput. 9, 3364 (2013).
 87. Černušák I., Federič J., Jungwirth P., Uhlár M.: Collect. Czech. Chem. Commun. 76, 585 (2011).
 88. J. Finlayson-Pitts B., Pitts Jr. J. N.: *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere: Theory, Experiments, and Applications*. Academic Press, San Diego/London 1999.
 89. Saiz-Lopez A., Plane J. M. C., Baker A. R., Carpenter L. J., von Glasow R., Gomez Martin J. C., McFiggans G., Saunders R. W.: Chem. Rev. 112, 1773 (2012).
 90. Vogt R.: *Iodine Compounds in the Atmosphere, in Reactive Halogen Compounds in the Atmosphere*. Fabian P., Singh N. O. (ed.). Springer-Verlag, Berlin 1999.
 91. Louis F., Černušák I., Canneaux S., Mečiarová K.: Comput. Theor. Chem. 965, 275 (2011).
 92. Mečiarová K., Šulka M., Canneaux S., Louis F., Černušák I.: Chem. Phys. Lett. 517, 149 (2011).
 93. Šulka M., Šulková K., Louis F., Neogrády P., Černušák I.: Z. Phys. Chem. 227, 1337 (2013).
 94. Šulková K., Šulka M., Louis F., Neogrády P.: J. Phys. Chem. A 117, 771 (2013).
 95. Šulková K., Federič J., Louis F., Cantrel, L., Demovič L., Černušák I.: Physica Scripta 88, 058304 (2013).
 96. Sudolská M., Louis F., Černušák I.: J. Phys. Chem. A 118, 9512 (2014).
 97. Leplat N., Federic J., Sulkova K., Sudolska M., Louis F., Cernusak I., Rossi M. J.: Z. Phys. Chem. - Int. J. Res. Phys. Chem. Chem. Phys. 229, 1475 (2015).
 98. Neogrády P., Urban M.: Int. J. Quantum Chem. 55, 187 (1995).
 99. M. Douglas M., Kroll N. M.: Ann. Phys. (N.Y.) 82, 89 (1974).
 100. Roos B., Malmqvist P.-A.: Phys. Chem. Chem. Phys. 6, 2919 (2004).
 101. Goodson D. Z.: J. Chem. Phys. 116, 6948 (2002).
 102. Roos B., Lindh R., Malmqvist P.-A., Veryazov V., Widmark P. O.: J. Chem. Phys. A 108, 2851 (2004).
 103. Aquilante F., De Vico L., Ferre H., Ghigo G., Malmqvist P. A., Neogrady P., Pedersen T., Pitonak M., Reiher M., Roos B., Serrano-Andrés L., Urban M., Veryazov V., Lindh R.: J. Comput. Chem. 31, 224 (2010).
 104. Flowers M. C., Benson S. W.: J. Chem. Phys. 38, 882 (1963).

105. Baulch D. L., Duxbury J., Grant S. J., Montague D. C.: *J. Phys. Chem. Ref. Data* 10, 1 (1981).
106. Seetula J. A., Russell J. J., Gutman D.: *J. Am. Chem. Soc.* 112, 1347 (1990).
107. Seetula J. A.: *Kinetics, thermochemistry and reactivity of reactions of some polyatomic free radicals with HI, HBr, Cl₂ and Br₂*, in *Annales Academiae Scientiarum Fennicae, Series A2 Chemica* (1991).

I. Černušák^a, M. Urban^a, V. Kellö^a, and J. Noga^b
(^a *Department of Physical and Theoretical Chemistry, Faculty of Natural Sciences, Comenius University, Bratislava*, ^b *Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Natural Sciences, Comenius University, Bratislava*): **The Milestones of the Quantum Chemical Group in Bratislava**

In this article, we present a short review of the beginnings and progress of theoretical chemistry in Slovakia between late 60s and early 90s of the previous century. Particularly, the role of the Bratislava group, its cooperation with Prague colleagues and the contribution to the development and implementation of many-body methods for the calculation of correlation energy is described. Among the applications in the calculations of molecular properties, intermolecular interactions and chemical reactivity, a very successful contribution of this group to the topic of bimolecular substitution reactions (S_N2) in the gas phase is discussed.