Chem. Listy *102*, 865−872 (2008) Referát

AB INITIO VÝPOČTY V CHEMII PO 28 LETECH

PETR ČÁRSKY[a] a MIROSLAV URBAN[b]

[a] Ústav fyzikální chemie Jaroslava Heyrovského, Akademie věd České republiky, v.v.i., Dolejškova 3, 182 23 Praha 8, Česká republika [b] Katedra fyzikálnej a teoretickej chémie Prírodovedeckej fakulty Univerzity Komenského, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava, Slovenská republika carsky@jh-inst.cas.cz, urban@fns.uniba.sk

Došlo 18.3.08, přijato 18.8.08.

Klíčová slova: kvantová chemie, výpočty *ab initio*

Věnováno profesoru Rudolfu Zahradníkovi k osmdesátým narozeninám.

Obsah

1. Úvod
2. Stručný přehled nejdůležitějších pojmů a nejpoužívanějších zkratek
3. Shrnutí vývoje v letech 1980–2008
   3.1. Témata do značné míry uzavřená
   3.2. Nové problémy
4. Výhled do nejbližších let
5. Závěr

1. Úvod

Svůj článek musíme začít omluvou Alexandru Dumasovi za parafrázi názvu jeho slavného díla[1]. Uplynulo totiž 28 let od vydání naší knížky[2] „Ab Initio Calculations“ a prof. Zahradník nás v poslední době opakovaně nabádal, abychom pro Chemické listy napsali článek, jakýsi doplněk k této knížce, který by shrnul naše poznatky o současném stavu v oboru a zejména pak odhad vývoje pro nejbližší léta. Přes naši úctu k panu profesorovi jsme k takovému počinu měli pramálo chuti. Ne snad pro svou pohodlnost, ale pro nesnadnost úkolu. Na konci sedmdesátých let bylo totiž možné obsáhnout téměř veškeré dění v oboru. V současnosti se nám to však jeví jako nemožné, a obávali jsme se, že jakýkoliv pokus o shrnutí současného stavu by byl nepřiměřeně ovlivněn našimi neúplnými znalostmi a osobními zájmy, a tudíž i náhodným výběrem látky pro zpracování. Nicméně, když redakce Chemických listů pojala úmysl věnovat celé číslo jubileu pana profesora, usoudili jsme, že bychom se přece jen o to mohli pokusit a nabídli jsme proto do čísla tento svůj příspěvek. Chtěli bychom tímto poděkovat panu profesorovi za jeho zájem a povzbuzení, kterého se nám dostávalo a bez kterého by se těžko dostaly *ab initio* výpočty do povědomí české a slovenské chemické komunity v předstihu před řadou jiných evropských zemí.

Teorii chemické vazby Heitlera a Londona z roku 1927 a následně formulovanou teorii molekulových orbitalů Mullikena a Hunda považujeme za zrod kvantové chemie, tedy moderní teorie chemické vazby založené na kvantové fyzice. Od těchto pionýrských let došlo k obdivuhodnému pokroku. Rozvoj teorie a nebývalý růst výkonnosti počítačů v druhé polovině minulého století vedly k rychlému vývoji aplikací kvantové chemie a vzestupu významu počítačové chemie. Zatímco do konce šedesátých let dominovaly v kvantové chemii semiemprické metody, ve kterých se některé parametry teorie fitovaly na experimentální data, dnes dominují *ab initio* metody. Pod pojmem "*ab initio*" metody v teoretické a počítačové chemii podle ustáleného názoru většiny odborníků rozumíme metody, které vycházejí ze základních přírodních zákonů, jmenovitě teoretické fyziky, bez použití dalších, nefyzikálních předpokladů a empirických aproximací. Základním kamenem nerelativistických nebo relativistických *ab initio* metod je řešení mnohočásticové Schrödingerovy nebo Diracovy rovnice, při nichž nezanedbáváme žádné integrály a ani si jejich výpočet neulehčujeme pomocí aproximativních výrazů. Pro mnohačásticové molekulové systémy však nedokážeme získat vlnovou funkci analyticky řešením Schrödingerovy rovnice a tak nezbývá než uvažovat vlnovou funkci v určité zvolené matematické formě. Přesnost výsledku pak záleží na vhodnosti této formy a jejím rozsahu a také na tom, co nám dovolí počítač, který máme k dispozici. Typickým rysem *ab initio* metod je to, že umíme definovat hierarchicky uspořádané teoretické formulace, které umožní konvergenci k přesnému výsledku kontrolovaným způsobem. Výchozím bodem je nejčastěji model nezávislých elektronů, kdy zpravidla pomocí metody Self-konsistentního pole (SCF) získáme molekulové orbitaly. Elektrony v atomech a molekulách avšak nejsou nezávislé, a tak v dalším kroku se tedy snažíme lépe „korelovat“ jejich vzájemný pohyb a jejich interakce. Tento „mnohačásticový“ pohled je pro aplikace v chemii mimořádně důležitý, jenže je také svízelný jak z hlediska teorie, tak i z hlediska numerické realizace.

Nástrojem teoretické chemie je počítačová chemie. Primárním výsledkem výpočtu (nejčastěji pro zvolenou molekulovou geometrii) je energie molekulového systému. Odvozenými veličinami, které lze získat standardními postupy, jsou harmonické vibrační frekvence, slučovací tepla, reakční entalpie, disociační energie, ionizační potenciály a elektronové afinity, excitační energie, NMR chemické posuny a řada dalších užitečných vlastností molekul. Postupně se zvládá problém chemické dynamiky. Přesnost, spolehlivost a možnosti provádění *ab initio* výpočtů se v posledních letech natolik zlepšily, že se staly

užitečným pomocníkem v chemické laboratoři. Postavení teoretické a počítačové chemie velice dobře vystihuje motto v učebnici kvantové chemie R. Zahradníka a R. Poláka z roku 1976, „*Experiment bez teorie je chaos. Teorie bez experimentu je fantasie*“. Počítačová chemie tedy pomáhá experimentálním chemikům při pochopení a interpretaci experimentálních faktů, jako jsou např. reakční mechanismy či přiřazení pásů ve spektrech. S rostoucí spolehlivostí dat získaných metodami teoretické a počítačové chemie roste její prediktivní síla. Data z počítačových předpovědí struktury, termochemických, spektroskopických, elektrických a dalších vlastností molekul jsou nezřídka jediným zdrojem informací v případech, když chybí experiment. Počítačová chemie se stává často výzvou pro experiment a pro hledání nových chemických látek a jejich vlastností.

Těžištěm článku je jeho čtvrtá část o výhledu do několika nejbližších let, pokud se týká vývoje nových výpočetních metod a možností aplikací *ab initio* výpočtů pro potřeby chemie. Přitom nelze pominout vývoj v letech 1980–2008 a nezmínit se o nejdůležitějších tendencích a úspěších, kterých se dosáhlo v tomto období. O stručnou rekapitulaci jsme se pokusili ve třetí části článku. Odkazy na literaturu uvádíme v minimální míře, protože ty si může zainteresovaný čtenář najít v příručkách k nejpoužívanějším kvantově-chemickým programům[3–7]. Nicméně, abychom učinili tento článek přístupný co nejširší čtenářské obci Chemických listů, uvádíme hned za úvodem přehled nejdůležitějších pojmů a zkratek. V kvantové chemii je jich bohužel mnoho a tak jsme (na návrh recenzenta) považovali za užitečné zahrnout do článku i stručný glosář.

2. Stručný přehled nejdůležitějších pojmů a nejpoužívanějších zkratek

Báze. V tomto článku se omezíme na užší význam tohoto pojmu. Bází budeme rozumět soubor funkcí, nejčastěji gaussiánů typu s, p, d, f, ..., centrovaných na jádrech atomů molekuly, který v lineární kombinaci použijeme pro vyjádření molekulových orbitalů.

CC je zkratka pro Coupled Clusters. Společně s metodou DFT je to nejefektivnější způsob, jak zahrnout do vlnové funkce elektronovou korelaci, tedy následně vylepšit výsledek získaný standardním výpočtem SCF, abychom se v energetických předpovědích přiblížili „chemické přesnosti“. Vlnová funkce v CC metodách je vyjádřena jako exponenciální rozvoj excitačních operátorů, které působí na referenční SCF vlnovou funkci. Zjednodušeně řečeno vlnová funkce CC obsahuje kromě funkce SCF také příspěvky od „klastrů“ T_1, T_2, T_3, T_1T_1, T_1T_2, T_2T_2, ...přičemž T_1 se týká monoexcitací, T_2 biexcitací, T_3 triexcitací, atd.. Klastry T_iT_j jsou důsledkem exponenciálního rozvoje vlnové funkce e^{-T}, $T = T_1 + T_2 + T_3 + ...$ Klastrový rozvoj totiž připomína Taylorův rozvoj exponciály $e^x = 1 + x + x^2/2 + x^3/6 ...$

Koeficientům určujícím míru T_1, T_2, T_3 se říká amplitudy. Nejužívanější variantou metody CC je CCSD (coupled clusters singles doubles, $T = T_1 + T_2$) a přesnější, avšak výpočtově náročnější, CCSD(T), která zahrnuje do vlnové funkce i přibližný efekt triexcitací a tím i větší podíl elektronové korelace. Metoda CCSD tedy bere v úvahu pouze klastry obsahující T_1 a T_2, kdežto metoda CCSD(T) zahrnuje (přibližně) i klastry T_3. Metodou CCSD se amplitudy pro T_1 a T_2 získávají rigorosně iterativní procedurou, kdežto v CCSD(T) se amplitudy pro T_1 a T_2 vezmou z výpočtu CCSD a amplitudy pro T_3 se určí neiterativně a tudíž pouze přibližně z výrazů poruchové teorie.

CI je zkratkou pro konfigurační interakci. Vlnová funkce se formuluje jako lineární rozvoj mono- a biexcitací vůči referenční SCF funkci (CI SD), případně se zahrnou i vyšší excitace (CI SDT...). Rozvojové koeficienty v CI se určí variačně. K přesnému výsledku konverguje CI pomaleji než v exponenciálním CC rozvoji. V multireferenčních MR CI metodách se jako referenční funkce může použít více SCF determinantů nebo obecnější referenční funkce. Totéž, i když poněkud komplikovanějším způsobem, lze formulovat v CC metodách. V CC i CI metodách je možné systematicky zlepšovat matematickou formu aproximace vlnové funkce. V úplném CI (nebo v úplném CC) rozvoji výsledek konverguje k přesné energii v dané bázi atomových orbitalů.

DFT je zkratka pro Density Functional Theory. Princip metody DFT je odlišný od ostatních metod zmiňovaných v tomto článku, protože se v ní nepracuje s molekulovými orbitaly. Využívá se totiž (teoreticky opodstatněné) možnosti vyjádřit energii přímo jako funkcionál elektronové hustoty. Potíž je v tom, že tvar tohoto funkcionálu není znám, resp. dosud se nepodařilo jeho vhodnou formu odvodit. Jsme tedy odkázáni na různé odhady, z nichž mnohé jsou zatíženy značným empiricismem. Vyčlenit metodu DFT z kategorie *ab initio* metod by byl však nežádoucí purismus. Úspěch metody DFT je totiž nesporný. Metoda je úsporná a její přesnost je postačující pro mnohé chemické aplikace. Užitečná je zejména při aplikacích na větší molekulové systémy, pro které se sofistikované metody jako CCSD, CCSD(T), či CI nedají použít z technických důvodů.

Chemická přesnost. Tento pojem si zavedli kvantoví chemici, aby tak označili výpočty, které poskytnou slučovací tepla s přesností lepší než 4 kJ mol^{-1}. Podobně, *spektroskopická přesnost* se týká tolerance 1 cm^{-1} ve vypočtené energii (nebo ve vibračních frekvencích). Dosáhnout spektroskopické přesnosti je zatím neobyčejně svízelné.

Elektronová korelace. Tímto pojmem rozumíme část interakce mezi elektrony v molekule, kterou zanedbáváme, chceme-li získat pouze molekulové orbitaly standardní metodou SCF. Příslušný chybějící příspěvek v energii se nazývá korelační energie.

Korelační energie. Korelační energie je přesně a jednoduše definovaná jako rozdíl přesné energie a energie dané výpočtem SCF při použití stejné báze. Přesnou energií se rozumí přesné řešení Schrödingerovy rovnice. Při potřebě přiblížit se „chemické přesnosti“ je nezbytně nutné doplnit nějakým způsobem chybějící korelační energii, t.j. přesněji, než je tomu v SCF, respektovat mezielektronovou repulsi. K tomu slouží řada metod, z nichž nejznámější jsou MP2, CI SD, CCSD, CCSD(T) a jiné. Semiempirickým způsobem je korelační energie zahrnuta i v metodě DFT.

MP2. Abychom se vyhnuli objasnění původu pojmu „second-order Møller-Plesset theory“, omezíme se pouze na poněkud zjednodušený výklad, že jde o poruchovou metodu, při které se energie získaná výpočtem SCF považuje za „neporušenou“ a korelační energie za „poruchu“. V případě MP2 se uvažuje pouze porucha do druhého řádu.

Relativisticke efekty. Tento pojem nabývá stále většího významu. Jestliže molekula obsahuje atom z dolní poloviny periodického systému, přistupuje k elektronové korelaci jestě další fenomén – relativistické efekty, které se s rostoucím atomovým číslem stávají velice významné. Schrödingerova rovnice tyto efekty nepostihuje, a tak je nutné použít některé z aproximativních řešení Diracovy rovnice. Schopnost postihnout relativistické efekty rozšiřuje zejména aplikace kvantově-chemických metod v anorganické chemii.

SCF je zkratka pro Self-Consistent Field. Samotný pojem se týka spíše způsobu výpočtu než jeho fyzikální podstaty. Pro potřeby tohoto článku postačí, jestliže pod pojmem SCF metody budeme rozumět způsob, jak určit lineární kombinaci gaussiánů použité báze pro optimální vyjádření molekulových orbitalů.

3. Shrnutí vývoje v letech 1980–2008

3.1. Témata do značné míry uzavřená

Řada problémů, které se ještě před rokem 1980 zdály aktuální[2], byla v následujících letech uspokojivě vyřešena. Zmíníme se o těch nejdůležitějších.

Výpočty SCF

Jestliže před rokem 1980 byly výpočty SCF standardním typem *ab initio* výpočtů, po roce 1980 se situace změnila. Výpočet SCF se stal pouze prostředkem pro získání molekulových orbitalů, které se pak použily pro některou z metod zahrnující elektronovou korelaci. Přitom samotné výpočty SCF se daly použít i na podstatně větší molekuly než tomu bylo předtím. Umožnily to nově vyvinuté kvantově-chemické programy, jakož i neustále se zlepšující výkon počítačů. Výpočty SCF se postupně staly pouze přípravným krokem k podstatně náročnějšímu výpočtu zahrnujícímu i elektronovou korelaci. Vylepšování SCF kroku proto přestalo být aktuálním problémem. Přesto se ani v této oblasti pokrok zcela nezastavil. Pro řadu problémů dosáhneme uspokojivé přesnosti, jestliže na výpočet SCF navážeme následným výpočtem MP2, tedy aplikací poruchové teorie druhého řádu. Výpočet MP2 je nejjednodušší způsob získání korelační energie. Dosáhne se tak často lepší přesnost než při výpočtu DFT. V moderních počítačových programech je výpočet MP2 rychlejší než výpočet SCF a pro MP2 se hledají algoritmy, podle kterých počítačový čas závisí lineárně na počtu elektronů. Je proto zřejmé, že stejnou efektivitu a tudíž lineární závislost na počtu elektronů požadujeme také od výpočtu SCF. Vývoj v tomto směru přináší slibné výsledky, s perspektivou výpočtu pro molekuly s více než 1000 atomy[8].

Volba báze

Je potěšitelné, že neustále se zvyšující počet navrhovaných bází nevedl k nepřehledné situaci, jakou jsme zažili v éře semiempirických metod. Naopak, situace se výrazně zjednodušila. Velká část publikovaných výsledků byla získána v bázích vyvinutých tvůrci programu Gaussian nebo bázemi vyvinutými pro výpočty se zahrnutím elektronové korelace. Během doby se zvyšuje dominance bází kartézských gaussiánů centrovaných na jádrech atomů. Opouští se jiné možnosti, jako např. funkce báze centrované mimo jádra, plovoucí funkce nebo Slaterovy báze. Ukazuje se však, že Slaterovy funkce mohou být lepší volbou než gaussiány pro báze uvažující mezielektronovou souřadnici. Další vývoj se proto omezil na báze pro optimální zahrnutí korelační energie (báze „correlation consistent“ umožnující extrapolaci na „úplnou“ bázi[9,10], báze zahrnující r12 souřadnici[11]). Báze vyvinuté Dunningem a spol. [9,10] mají jednu velkou výhodu a sice tu, že jsou hierarchicky uspořádány a jsou tudíž zvlášť vhodné pro extrapolaci k limitě pro saturovanou bázi (CBS – Complete Basis Set limit). Pro přesné výpočty vlastností molekul a reaktivity to má velký význam, protože se tímto způsobem eliminuje jedna z neurčitostí přesných předpovědí, totiž závislost na bázi. Jedním z průkopníků metod pro extrapolaci k limitě CBS byl i profesor Rudolf Zahradník[12]. Vyvíjejí se však i báze speciálně pro určité aplikace (jako např. pro výpočty polarizabilit, disperzních interakcí apod.). V zásadě však platí, že k dispozici je řada bází, vhodných prakticky pro každý problém. Ty však mohou být pro některé speciální výpočty málo efektivní, zvláště pak na korelované úrovni.

3.2. Nové problémy

Pokrok v letech 1980–2008 přinesl řadu výrazných zlepšení a nových přístupů, o kterých se před rokem 1980 vědělo málo a nebyla o nich žádná spolehlivá data. Předně je zde třeba jmenovat metodu DFT a rozšíření jejího používání v chemii, a také obecně velký pokrok ve vývoji teorie a programů pro metody zahrnující korelační energii. Týká se to zejména metod CC. Ty byly před rokem 1980 používány jen zcela výjimečně, zatímco dnes jsou standardním nástrojem kvantové chemie. Novou tvář kvantové chemii pak také vtiskl pokrok v teorii a metodách výpočtů relativistických efektů, což otevřelo cestu k aplikacím *ab initio* výpočtů na molekuly obsahující těžší atomy. Z těch nejdůležitějších ještě zmiňujeme moderní trend propojování kvantově-chemických výpočtů s molekulovou dynamikou. To má zvlášť význam pro interpretaci některých bioprocesů.

DFT

Princip metody DFT byl už znám před rokem 1980, i když spíše pod jménem X-α. Většinou byl přijímán s nedůvěrou. Způsobili si to sami tvůrci DFT metod, protože optimisticky tvrdili, že DFT do několika málo let zcela ovládne kvantovou chemii a je to tedy směr, kterým je třeba se ubírat. Počáteční výsledky však byly neuspokojivé a nemohly konkurovat metodám molekulových orbitalů.

Přesnost výpočtů DFT se však zvyšovala a pro mnohé chemické aplikace je v současné době uspokojivá. Přes některé přetrvávající nedostatky, rozšíření DFT v chemii představuje největší úspěch kvantové chemie za období 1980–2008. Je třeba ovšem poznamenat, že striktně vzato, DFT metody nejsou v praktickém provedení *ab initio* metodami ve smyslu metod SCF, MP2, konfigurační interakce (CI) nebo coupled clusters (CC). Značná efektivita metod DFT je založena na faktu, že aproximují výměnný a korelační člen funkcionálem, přičemž přesný tvar a váha, se kterou se berou v úvahu výměnný a korelační člen, není ve smyslu „*ab initio*" možné určit. Nejčastěji se fitují na přesné *ab initio* výpočty, především na metody CC. Další nevýhodou je to, že není k dispozici univerzální funkcionál vhodný pro výpočty široké palety vlastností. To vede k nepřehlednému množství funkcionálů pro specifické účely. Chybí také kontrola kvality a spolehlivosti předpovědí vlastností molekul a reaktivity. Více než v „tradičních" metodách je třeba se spoléhat na zkušenost s použitím specifických funkcionálů pro konkrétní účel.

Elektronová korelace

Zavedení výpočetních metod pro elektronovou korelaci do kvantově-chemických programů znamenalo kvalitativní proměnu aplikačních možností kvantové chemie. Nejpoužívanější se staly metody založené na mnohočásticové poruchové teorii do druhého (MP2) a vyšších řádů a na teorii coupled clusters (CCSD,CCSD(T)). Metody CC do značné míry vytlačily poruchové výpočty ve vyšších řádech, zejména MP4, které dominovaly ještě na počátku devadesátých let. Česká kvantově-chemická škola[13,14], na kterou později navázaly bratislavské skupiny teoretické a počítačové chemie, přispěla v této oblasti mimořádně významným způsobem. Průkopnický význam prací Jiřího Čížka, který jako první implementoval CC teorii na mnohoelektronové systémy a Josefa Palduse, který je vedoucí světovou osobností ve formulacích UGA (Unitary Group Approach), v multireferenčních CC metodách a dalších problematikách kvantové chemie, je stěží možné přecenit. Zvýšila se tak přesnost a spolehlivost výpočtů a otevřely se možnosti studovat i chemické problémy, pro které byly výpočty SCF nepoužitelné pro zanedbání elektronové korelace.

Zahrnutí relativistických efektů

V molekulách, které obsahují atomy prvků s těžšími jádry, řekněme s atomovým číslem větším než 50, se projevují výrazně relativistické efekty. Schrödingerova rovnice tyto efekty nepostihuje. Přitom jde o efekty, které mohou ovlivňovat energii a chemické vlastnosti molekul zásadním způsobem. Jelikož jde v chemii o málo známý fakt, uvedeme alespoň[15] jeden příklad. Zatímco (holé, nesolvatované) kationty M^+ z řady 3d a 4d tranzitních kovů nedokáží aktivovat methan, kovy z řady 5d dehydrogenují methan podle schematu $M^+ + CH_4 \rightarrow MCH_2^+ + H_2$. Z disociačních energií $D(Ni^+–CH_2)$ = 3,17 eV, $D(Pd^+–CH_2)$ = 2,95 eV a $D(Pt^+–CH_2)$ = 4,80 eV je možné usoudit, že pro zmíněnou reakci je třeba, aby disociační energie $D(M^+–CH_2)$ byla větší než 4,7 eV. *Ab initio* výpočty ukázaly, že sílu vazby $Pt^+–CH_2$ do značné míry určují relativistické efekty. Teoretické zpracování „relativistické chemie" bylo do osmdesátých let minulého století doménou několika specialistů. Pak ovšem nastal velice bouřlivý vývoj metod relativistické kvantové chemie a jejich aplikací[16–18]. V současné době je to široce používaný nástroj, který je dostupný v běžných kvantově-chemických programech. Pro praktické provedení jsou relativně snadno přístupné výpočty, ve kterých se uvažují pouze tzv. skalární (spin-free nebo také jednokomponentní) relativistické efekty. Známá je metoda DKH[19,20] (zkratka označuje jména autorů metody, Douglas, Kroll a Hess), ve které se doplní jednoelektronové členy o relativistické integrály v metodě SCF, takže počítačové provedení není o moc složitější než je standardní výpočet SCF. Navazující korelační krok pak využívá relativisticky ovlivněné orbitaly. Tyto výpočty jsou často dostatečné na vystižení trendu v chemickém chování molekul v řadách Cu, Ag, Au nebo F, Cl, Br, I a podobně. Bez nadsázky lze říci, že bez pochopení relativistických efektů není možné pochopit chemii těžších atomů, trendy a periodické chování prvků a sloučenin s rostoucím atomovým číslem v periodické soustavě a tedy značnou část anorganické chemie. Pozoruhodné jsou např. předpovědi vlastností sloučenin hypertěžkých atomů s atomovým číslem až 120. Pro řadu molekul (včetně některých molekul s uzavřenými elektronovými slupkami) a pro mnohé excitované stavy je nutné zvládnout spin-orbitální efekty. Jejich výpočty se stávají stále přístupnějšími pro numerické realizace. Složitost teorie a náročnost provedení rigorosních čtyřkomponentních relativistických výpočtů (tj. dostatečně přesné aproximace Diracovy rovnice) sice zatím nedovolují dosáhnout přesnosti a efektivnosti obvyklé v jiných oblastech kvantové chemie, avšak pokrok v této oblasti je významný. Pozoruhodné jsou např. předpovědi molekul s pěti či dokonce se šestinásobnými vazbami. V současnosti se pracuje také na efektech kvantové elektrodynamiky. Toto rozšíření aplikačních možností je možné považovat za jeden z hlavních úspěchů kvantové chemie za období 1980–2008.

Excitované stavy

Období 1980–2008 přineslo velký pokrok ve výpočtech elektronických spekter polyatomových molekul. Standardní metodou výpočtu se stala časově závislá verze metody DFT zvaná TD DFT, která do značné míry nahradila v používání metody CI, CC a jejich varianty jako CPF (Coupled Pair Functional, s přibližným zahrnutím vlivu tetraexcitací). Je však třeba upozornit na to, že TD DFT může poskytnout výsledky naprosto nespolehlivé, jestliže při excitaci může v molekule dojít k intramolekulárnímu přenosu náboje nebo když excitovaný stav nabyde charakteru Rydbergova nebo biexcitovaného stavu (u polyénů), má charakter biradikálu, či jestliže excitace vyžaduje silně multikonfigurační popis (např. u benzenu). DFT také dost přehání míru delokalizace a to také může být v mnoha případech potíž. Pro menší molekuly a poněkud poučenější

uživatele jsou v běžně dostupných kvantově-chemických programech k dispozici přesnější metody výpočtu známé pod zkratkami MR CI a EOM CC (Equation of Motion CC, což je v podstatě totéž jako dříve vyvinutá metoda známá pod označením SAC CI) a některé verze „response" CC metod, vhodné také pro výpočty polarizabilit a jiných vlastností, které jsou „odpovědí" molekuly na vliv vnějšího pole. Pro excitované stavy a degenerované systémy je důležitá také metoda CASPT2. Vlnová funkce se vyjádří ve formě úplné CI v prostoru zvolených aktivních molekulových orbitalů (Complete Active Space SCF, t.j. CASSCF) a dynamická korelace se aproximuje druhým řádem poruchového rozvoje vzhledem k této referenční funkci. Za rozšíření aplikovatelnosti na obecné excitované stavy, na výpočty hyperploch energií a zvýšení přesnosti v oblasti vzdálené od rovnováhy tyto metody vděčí svému „multireferenčnímu" charakteru. Dosavadní zkušenost ukázala, že pokud je možné vyjádřit vlnovou funkci molekuly jednodeterminantovou referenční funkcí SCF, metody CC poskytují přesnější a počítačově efektivnější výsledky než metody CI. Je proto přirozené, že bylo věnováno mnoho úsilí i rozšíření standardních „jednoreferenčních" variant metody CC na multireferenční metody CC (MR CC). Ačkoliv bylo již dosaženo významného pokroku[14,21,22], vývoj metody MR CC ještě stále není ve stadiu, aby bylo možné nabídnout metodu pro rutinní aplikace.

Propojení s molekulovou dynamikou

Kombinace kvantově-chemických metod s molekulovou dynamikou není žádnou novinkou. Prof. Zahradník o ní referoval[23] na stránkách tohoto časopisu již v roce 1985. Pro řadu významných chemických aplikací je totiž třeba postihnout dynamickou povahu problému. Platí to zejména pro postižení vlivu rozpouštědla (prostředí) na chemické vlastnosti molekul. Příslušná teorie je jednoduchá a formulace odpovídajících teoretických modelů nečiní potíže. Zásadní problém je technického rázu – smysluplné výpočty jsou totiž neúměrně dlouhé. Aby vůbec byly výpočty proveditelné, nezbylo než používat jednoduchý (a málo přesný) interakční potenciál molekuly s rozpouštědlem. To ovšem přináší nejistotu, pokud jde o věrohodnost výsledků. Zřejmě to nejlepší, co zatím může kvantová chemie nabídnout, je molekulová dynamika s použitím potenciálu DFT[24].

Současný stav

Pro potřeby chemie můžeme současný stav charakterizovat tak, že standardními metodami kvantové chemie dokážeme předpovídat délky chemických vazeb s přesností kolem 0,01 Å a získávat změny energie při chemických reakcích s přesností a spolehlivostí, které jsou k užitku pro praktické potřeby chemie. Rovněž pokud jde o spektroskopii, jsou výsledky dostatečně spolehlivé pro předpovědi vibračních, NMR a elektronických spekter. Teoretické výpočty vibračních frekvencí se stávají nezbytným nástrojem experimentátorů pro identifikaci a interpretaci naměřených spekter. Pro malé molekuly se harmonické vibrační frekvence běžně počítají s přesností kolem 10–20 cm^{-1}, což pro interpretační účely experimentátorů zpravidla stačí. Přesnější předpovědi jsou možné s větším úsilím také. Jít s přesností pod 1 cm^{-1} (spektroskopická přesnost) je ovšem mimořádně obtížné z teoretických i numerických důvodů i pro malé molekuly. Pochopitelně, z praktických důvodů dosažená přesnost a spolehlivost závisejí na velikosti studovaného systému. Obecně se však předpokládá, že i v příštích letech se bude výkonnost počítačů zdvojnásobovat každé dva roky, takže i se současnými metodickými prostředky budou výpočty o stejné spolehlivosti dostupné i pro větší molekuly než tomu bylo možné doposud. Současně s růstem výkonnosti počítačů pokračuje i vývoj teoretických formulací a algoritmů, takže aplikovatelnost metod kvantové chemie s požadovanou přesností se neustále zvyšuje.

4. Výhled do nejbližších let

D F T

Na zasedání Mezinárodní akademie kvantově molekulových věd (IAQMS) v roce 2002 se diskutovalo o tom, co je nejpotřebnější pro další rozvoj a uplatnění kvantové chemie. Jednoznačně vyzněl názor, že kvantová chemie potřebuje nový impuls ve vývoji metody DFT. Byla to právě DFT, která se zasloužila o rozsáhlé rozšíření kvantově-chemických výpočtů v chemii. Poslední léta však jakoby znamenala jistý útlum v dalším vývoji. Je to dáno tím, že teorie DFT nemá prostředky pro postupné a systematické zlepšování metody, jako je postupné zvětšování báze a počtu excitovaných konfigurací v tradiční teorii založené na použití vlnové funkce. Přesný funkční vztah mezi energií a elektronovou hustotou není znám a nahražuje se proto *ad hoc* zvoleným funkcionálem, který pro lepší shodu s experimentem (anebo, a to je častý případ, s přesnými CC výpočty) doznává pak empirických úprav. Vede to bohužel k pestré paletě funkcionálů používaných pro speciální strukturní typy molekul a pro speciální aplikace. Zdá se, jako by se možnosti tohoto „extenzivního" vývoje vyčerpaly. Autorům tohoto článku není znám funkcionál, který by byl univerzálně použitelný a přitom přesnější než funkcionál B3LYP (cit.[25]) vyvinutý už v roce 1993. Stanovený úkol je tedy jasný: najít univerzálně použitelný funkcionál, který bude přesnější než B3LYP, aniž by to bylo na úkor jednoduchosti funkcionálu, což právě činí metodu DFT tak efektivní. Cesta k tomuto cíli byla některými badateli[26–29] naznačena. Podle nich je třeba pomocí nejpřesnějších metod tradiční kvantové chemie přesně vyjádřit chování coulombické, výměnné a korelační složky potenciálu v molekulách a z těchto funkčních závislostí najít poučení, jak vyjádřit funkcionál elektronové hustoty, aby byly odstraněny hlavní nedostatky stávající DFT: neúplné vyrušení coulombické self-interakce výměnným funkcionálem a nedostatečné postihnutí van der Waalsových interakcí korelačním funkcionálem. To vše je třeba udělat bez výraznějšího nárůstu počítačového času vzhledem k výpočtům B3LYP. Úkol jistě ne snadný, ale pro další

uplatnění teorie v chemii úkol zásadní důležitosti. Pro van der Waalsovy interakce jistý pokrok nastal přidáním semiempirického dispersního členu k funkcionálu DFT. Bohužel tato cesta specifických korekcí a specifických funkcionálů DFT nevede obecně k získávání správných výsledků s kontrolovanou přesností, jak je tomu např. u hierarchicky uspořadaných aproximací v metodách CC.

Zvýšení přesnosti výpočtů

Dosažení přesnosti přibližně 4 kJ mol^{-1} v reakčních entalpiích je v současné době možné jenom při použití nejdokonalejších výpočetních metod, při možnosti využívat nadstandardně výkonného počítače a při omezení, že reaktanty a produkty jsou relativně malé molekuly o několika (řekněme 10–15) atomech. Příznivá prognóza pro stále rostoucí výkonnost počítačů sama o sobě tuto situaci výrazně nezmění. Současně proto s vývojem DFT se pracuje i na vylepšení metod tradičního typu („wave function methods“). Už v současnosti je možné počítat např. metodou CCSD(T) velice přesně spektroskopické, termodynamické a elektrické (lineární i nelineární) vlastnosti malých, několikaatomových molekul. To má velký význam v řadě disciplin, chemických i fyzikálních. Současně se zvyšováním přesnosti pro malé molekuly se postupně zvyšuje aplikovatelnost metody CCSD(T) i na větší molekuly. Dnešní formulace metody a současný nejefektivnější software s využitím masivní paralelizace umožňují výpočty CCSD (T) energií molekul až s 80–100 korelovanými elektrony a s bázemi 1500–2000 kontrahovaných Gaussových funkcí. Jde ovšem o velice specifické, zdaleka ne rutinní výpočty. Zvláště svízelný krok v CCSD(T) je výpočet triexcitací. Je možné říci, že v posledních několika letech se podařilo formulovat metody, které zrychlily CCSD(T) výpočty o řád se zachováním přesnosti. Jsou to metody, ve kterých se využívá lokalizovaných orbitalů a při výpočtu korelačních příspěvků ve fragmentech se zanedbávají příspěvky od vzdálených vazeb. Dále se podařilo alespoň z části eliminovat problém velikého počtu virtuálních orbitalů (s jejich počtem počítačové nároky rostou více než kubicky). Dále jsou to metody s explicitním zahrnutím mezielektronové souřadnice r12 do vlnové funkce, (CCSD (T)-R12), ve kterých je možné použít menší báze než v konvenčních výpočtech. Také v hierarchii CC výpočtů nastal významný pokrok (velice kompetentní výčet vývoje teoretických formulací lze najít v cit. 14). „Zlatý standard kvantové chemie“, jak se někdy přezdívá metodě CCSD (T), bude jistě v dohledné době překonán. Zmíníme se o několika okolnostech, které k takovému optimistickému výhledu opravňují. Stále víc jsou aplikovatelné CC výpočty s iteračním výpočtem tri- nebo dokonce tetraexcitací. Pokrok nastal v zavedení přibližných metod pro výpočet vyšších excitací. Je tomu tak také proto, že díky mnohočásticovým diagramatickým metodám je možné najít algoritmy pro automatické odvození a dokonce naprogramování rovnic pro zpracování vyšších excitací, které by jinak bylo pro jejich komplikovanost stěží možné naformulovat. Je třeba říci, že tento vývoj je důležitý v tom, že jasně definovaná hierarchie metod s rostoucí přesnosti ve výpočtu elektronové korelace v kombinaci s extrapolací k limitě CBS (Complete Basis Set) vede k tomu, čemu říkáme „přesný výsledek z dobrých důvodů“. V nedávné minulosti se totiž stávalo, že se sice získal výsledek v dobrém souladu s experimentem, ale bylo to díky kompenzaci chyb. Na to se ovšem nemůžeme spoléhat při předpovědi vlastností molekul, pro které experiment není k dispozici. Je třeba dodat, že zvyšování přesnosti je aktuální i pro malé molekuly. Pro mnohé z nich nejsou k dispozici žádná experimentální data a kvantově-chemický (velmi přesný) výpočet je pak jediným zdrojem informací.

Reaktivita v excitovaných stavech

Pokrok v metodách pro elektronicky excitované stavy umožňuje výpočty reakcí na přetínajících se hyperplochách (conical intersections) a jejich dynamiku. To umožní lépe pochopit fotodisociační procesy a fotochemické reakce[30,31].

Výpočty molekul s těžšími atomy

Vývoji metod se zahrnutím relativistických efektů se věnuje velká pozornost. Můžeme proto čekat, že i anorganická chemie bude mít z kvantové chemie větší prospěch než dosud. Lze se domnívat, že kvantová chemie přinese nová a často překvapivá vysvětlení některých vlastností sloučenin obsahujících těžké atomy[32].

Výpočty spekter NMR

Nedávný přehledný referát[33] ukazuje, že je technicky proveditelný výpočet chemických posunů pro molekuly o 1000 atomech. Zatím však pouze na SCF či DFT úrovni. Myslíme si proto, že není odvážné tvrdit, že v nejbližší době se budou teoretická spektra NMR počítat stejně běžně jako spektra infračervená, a to se stejnou spolehlivostí.

QM/MM

Toto je zkratka pro quantum mechanics/molecular mechanics a značí výpočty, v nichž se kombinuje přesnější kvantově-chemická metoda (obvykle DFT nebo MP2) s méně přesnou metodou (obvykle empirický potenciál nebo semiempirická kvantově-chemická metoda). Přesnější metoda se aplikuje na reakční centrum systému a pro „méně důležitý“ zbytek se použije méně přesná metoda. QM/MM nachází uplatnění při aplikacích na veliké systémy. Typickými příklady jsou biochemické aplikace a aplikace na katalytické procesy na površích pevných látek. QM/MM přístup byl navržen už v sedmdesátých letech minulého století[34], ale jeho užitek se projeví teprve v příštích letech. Metodický pokrok i stále výkonnější hardware nebudou ještě dlouho stačit na to, aby se tak velké systémy počítaly celé metodami *ab initio*. Smysluplné použití QM/MM vyžaduje, aby se přesnou metodou počítalo celé reakční centrum, nejlépe ještě rozšířené o nejbližší okolí

„méně významné“ části. Těžko si např. představit, že by klastr SiO_4 byl dobrým modelem pro reakční centrum zeolitu. Pro větší model je těžké použít metodu přesnější než DFT a to přináší do získaných výsledků řadu nejistot. Domníváme se, že budoucí lepší výpočtové možnosti dovolí použít pro QM/MM přesnější metodu a přinesou tak pokrok ve výpočtu solvatačních efektů. Je žádoucí, aby jednoduché metody modelující rozpouštědlo kontinuálním médiem byly nahrazeny realističtějším modelem, při kterém se uvažuje mobilní soubor diskrétních molekul rozpouštědla. To však souvisí i se současným použitím molekulové dynamiky, o které se zmiňujeme v posledním odstavci.

Některé nové směry

Značnou pozornost mezi metodami pro řešení problému elektronové korelace si získává metoda Quantum Monte Carlo[35,36]. Jde o rozsáhlou třídu počítačových algoritmů, ve kterých se řeší mnohoelektronový problém ve vlnové funkci Monte Carlo simulacemi. Nejznámější jsou verze variační a „fixed node“ Quantum Monte Carlo metody. Metoda se velice dobře uplatňuje zejména v řešení problému tuhé faze a reakcí na površích kovů[37].

Možná, že se podaří pokročit i ve vývoji metody, která dovoluje získat přesné řešení Schrödingerovy rovnice bez použití báze, aby byla použitelná i na molekuly větší než biatomika[38].

Propojení s molekulovou dynamikou

Domníváme se, že pravý užitek tento přístup teprve přinese. Elementární reakce typu $AB + C \rightarrow A + BC$ nebo reakce jen mírně složitější dokáže několik předních laboratoří zpracovat přesným kvantově-mechanickým výpočtem. Jinak je však použití metod přesnějších než DFT zatím stěží proveditelné. Ve většině studií byly proto použity metody semiempirické nebo byl dokonce použit empirický potenciál. Získané výsledky jsou pak vždy zatíženy nejistotou, do jaké míry se v nich projevuje přibližný charakter potenciálu. Nicméně už nyní jsme svědky toho, že metody molekulové dynamiky propojené s *ab initio* výpočty se stávají součástí dostupného kvantově-chemického programu (např. program[39] Q-Chem 3.0). Zatím se sice síly pro průběh dynamiky získávají pouze na úrovni SCF a DFT, ale jistě se dá předpokládat používání přesnějších potenciálů už v nejbližší budoucnosti. Můžeme tak očekávat, že prezentace těchto výpočtů na konferencích a při přednáškách nebudou pouze (obvykle) graficky krásné animace, ale i spolehlivý a názorný zdroj informací o mechanismu a průběhu chemických přeměn složitých systémů.

5. Závěr

Výpočtová kvantová chemie se od roku 1980 zásadně změnila. Z oblasti výzkumu pro hrstku odborníků se stala nástrojem všeobecně užitečným v chemii. Sledujeme stále větší rozsah aplikací i v oblastech příbuzných chemii, jako jsou chemie materiálů, environmentální chemie, biochemie a molekulová biologie. Přibývá publikací, ve kterých se využívá symbiózy teorie a experimentu a které ukazují, jak se počítačové modelování dá využít pro lepší orientaci v experimentu a jeho interpretaci. Pokusili jsme se ukázat, jaké jsou hlavní tendence ve vývoji výpočetních metod a odhadnout, co můžeme očekávat v několika příštích letech. Při optimistickém odhadu můžeme doufat, že se stále více budeme přibližovat k ideálu, kdy kvantová chemie bude schopna ušetřit část drahého a časově náročného experimentu. Význam tohoto trendu narůstá tím víc, čím jsou přístroje dražší a počítače levnější. Neméně důležitá je funkce kvantově-chemických *ab initio* výpočtů jako nástroje pro předpověď vlastností a reaktivity v situacích, kdy z různých příčin nelze příslušnou informaci získat z experimentu. Nedá se vyloučit ani příjemné překvapení, že se podaří vyvinout metodu, která bude prostá všech technických omezení týkajících se rozvoje vlnové funkce do báze atomových funkcí a funkcí potřebných pro popis elektronové korelace, tedy metodu, která poskytne přesné řešení Schrödingerovy rovnice bez použití báze. Taková možnost existuje[38] a můžeme si jen přát, aby tento postup byl brzy použitelný i na molekuly větší než H_2 a LiH.

Aby spolupráce experimentu a teorie fungovala, je třeba, aby experimentální partneři v chemii měli přiměřené vzdělání v této oblasti. Tento trend ve světové vědě potvrzuje rostoucí počet publikací, ve kterých se experimentální práce kombinuje s výsledky počítačového modelování. Podle naší zkušenosti rozvoj *ab initio* kvantové chemie neodpovídá trendu ve vysokoškolské výuce chemie na našich univerzitách. Nejenže se na českých a slovenských univerzitách výuka teoretické chemie nerozšiřuje, ale dochází k redukci kurikula ve fyzice, matematice a dokonce také i v teoretické a počítačové chemii. To je v rozporu s vývojem chemie jako vědní discipliny a s jejím uplatněním v jiných oblastech výzkumu a v průmyslu ve světě a také v rozporu s tendencí výuky na významných evropských a světových univerzitách. Troufáme si však tvrdit, že další vývoj v oblasti chemie si sám vynutí příslušnou korekci.

LITERATURA

1. Dumas A.: *Tři mušketýři po dvaceti letech.* Albatros, Praha 1982.
2. Čársky P., Urban M.: *Ab Initio Calculations: Methods and Applications in Chemistry.* Springer-Verlag, Berlin 1980.
3. Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., Scuseria G. E., Robb M. A., Cheeseman J. R., Montgomery J. A., Jr., Vreven T., Kudin K. N., Burant J. C., Millam J. M., Iyengar S. S., Tomasi J., Barone V., Mennucci B., Cossi M., Scalmani G., Rega N., Petersson G. A., Nakatsuji H., Hada M,, Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Klene M., Li X., Knox J. E., Hratchian H. P., Cross J. B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R. E., Yazyev O., Austin A. J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J. W., Ayala P. Y., Morokuma K., Voth G. A., Salvador

P., Dannenberg J. J., Zakrzewski V. G., Dapprich S., Daniels A. D., Strain M. C., Farkas O., Malick D. K., Rabuck A. D., Raghavachari K., Foresman J. B., Ortiz J. V., Cui Q., Baboul A. G., Clifford S., Cioslowski J., Stefanov B. B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Martin R. L., Fox D. J., Keith T., Al-Laham M. A., Peng C. Y., Nanayakkara A., Challacombe M., Gill P. M. W., Johnson B., Chen W., Wong M. W., Gonzalez C., Pople J. A.: *Gaussian 03, Revision C.02*. Gaussian, Inc., Wallingford CT 2004.

4. Werner H.-J., P. J. Knowles, Lindh R., Manby F. R., Schütz M., Celani P, Korona T., Rauhut G., Amos R. D., Bernhardsson A., Berning A., Cooper D. L. , Deegan M. J. O., Dobbyn A. J., Eckert F., Hampel C., Hetzer G., Lloyd A. W., McNicholas S. J., Meyer W., Mura M. E., Nickla A., Palmieri P., Pitzer R., Schumann U., Stoll H., Stone A. J., Tarroni R., Thorsteinsson T.: *MOLPRO*.
5. Stanton J. F., Gauss J., Watts J. D., Nooijen M., Oliphant N., Perera S. A., Szalay P. G., Lauderdale W. J., Kucharski S. A. , Gwaltney S. R., Beck S., Balková A., Bernholdt D. E., Baeck K. K., Rozyczko P., Sekino H., Hober C., Bartlett R. J.: *ACES II* , Quantum Theory Project, University of Florida.
6. Andersson K., Barysz M., Bernhardsson A., Blomberg M. R. A, Carissan Y., Cooper D. L., Fülscher M. P., Gagliardi L., de Graaf C., Hess B. A., Hagberg D., Karlström G., Lindh R., Malmqvist P-Å., Nakajima T., Neogrády P., Olsen J., Raab J., Roos B. O., Ryde U., Schimmelpfennig B., Schütz M., Seijo L., Serrano-Andrés L., Siegbahn P. E. M., Stålring J., Thorsteinsson T., Veryazov V., Widmark. P.-O.: *MOLCAS – 7*, Lund University, Sweden 2007.
7. Karlström G., Lindh R., Malmqvist P. A., Roos B. O., Ryde U., Veryazov V., Widmark P. O., Cossi M., Schimmelpfennig B., Neogrády P., Seijo L. Comput. Mater. Sci. *28*, 222 (2003).
8. Salek P., Host S., Thogersen L., Jorgensen P., Manninen P., Olsen J., Jansik B., Reine S., Pawlowski F., Tellgren E., Helgaker T., Coriani S.: J. Chem. Phys. *126*, 114110 (2007).
9. Dunning T. H.: J. Chem. Phys. *90*, 1007 (1989).
10. Dunning T. H., Peterson K. A., Woon D. E.: *Encyclopedia of Computational Chemistry* (von R. Schleyer P., ed.). Wiley, Chichester 1998.
11. Klopper W., Manby F. R., Ten-no S., Valeev E. F.: Int. Rev. Phys. Chem. *25*, 427 (2006).
12. Zahradník R., Šroubková L.: Isr. J. Chem. *43*, 243 (2003).
13. Čížek J.: Adv. Chem. Phys. *14*, 35 (1969).
14. Paldus J., Li X.: Adv. Chem. Phys. *110*, 1 (1999).
15. Schröder D., Diefenbach M., Schwarz H., Schier A., Schmidbaur H.: *Relativistic Effects in Heavy-Element Chemistry and Physics*, kap. 6 (Hess B. A ed.). Wiley, 2001.
16. Pyykkö P.: Chem. Rev. *88*, 563 (1988); *97*, 597 (1997).
17. Pyykkö P.: Adv. Quantum Chem. *11*, 353 (1978).
18. Schwerdtfeger P (ed.): *Relativistic Electronic Structure Theory, Part 1., Fundamentals*. Elsevier, Amsterdam 2002.
19. Douglas M., Kroll N. M.: Ann. Phys. *82*, 89 (1974).
20. Jansen G., Hess B. A.: Phys. Rev., A *39*, 6016 (1989).
21. Bartlett R. J.: Int. J. Mol. Sci. *3*, 579 (2002).
22. Čársky P., Pittner J., Hubač I.: *Theory and Applications of Computational Chemistry: The First Forty Years*, str. 465 (Dykstra C., Frenking G., Kim K. S., Scuseria G. E., ed.). Elsevier, 2005.
23. Zahradník R.: Chem. Listy *79*, 561 (1985).
24. Car R., Parrinello M.: Phys. Rev. Let. *55*, 2471 (1985).
25. Becke D.: J. Chem. Phys. *98*, 5648 (1993).
26. Baerends E. J, Gritsenko O. V.: J. Phys. Chem. *101*, 5383 (1997).
27. Baerends E. J.: Phys. Rev. Lett. *87*, 133004 (2001).
28. Bartlett R. J., Lotrich V. F., Schweigert I. V.: J. Chem. Phys. *123*, 062205 (2005).
29. Kutzelnigg W.: Lecture Series on Computer and Computational Sciences *6*, 23 (2006).
30. Worth G. A., Robb M. A.: Adv. Chem. Phys. *124*, 355 (2002).
31. Schreiber M., Barbatti M., Zilberg S., Lischka H., Gonzalez L.: J. Phys. Chem., A *111*, 238 (2007).
32. Gagliardi L.: Theor. Chim. Acc. *116*, 307 (2006).
33. Ochsenfeld V., Kussmann J., Koziol F.: Angew. Chem., Int. Ed. *43*, 4485 (2004).
34. Warshel A., Levitt M.: J. Mol. Biol. *103*, 227 (1976).
35. Lester W. A. (ed.): *Recent Advances in Quantum Monte Carlo Methods*. World Scientific, Singapore 1997.
36. Lester W. A. , Rothstein S. M., Tanaka S. (ed.): *Recent Advances in Quantum Monte Carlo Methods Part II*. World Scientific, Singapore 2002.
37. Foulkes W. M. C., Mitáš L., Needs R. J,. Rajagopal G.: Rev. Mod. Phys. *73, 33 (2001)*.
38. Nakatsuji H., Nakashima H., Kurokawa Y., Ishikawa A.: Phys. Rev. Lett. *99*, 240402 (2007).
39. Head-Gordon M. a kolektiv: *Q-Chem 3.0*, Q-Chem Inc.

P. Čársky and M. Urban *(J. Heyrovský Institute of Physical Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, Prague; Department of Physical and Theoretical Chemistry, Faculty of Science, Comenius University, Bratislava):* ***Ab Initio* Calculations in Chemistry after 28 Years**

This is an overview of the present state of *ab initio* quantum chemical calculations and their applications in chemistry for nonspecialists. An outlook for further development in the near future was attempted. Primarily, the following topics were discussed: DFT, electron correlation, attainable accuracy and reliability of calculations, relativistic effects, QM/MM and combined QM and molecular dynamics calculations.