

Formulár ZK - Závěrečná karta projektu

Riešiteľ: Dr. Vladimír Malkin, DrSc	Evidenčné číslo projektu: APVT-51-45502
Názov projektu: Aplikácie metód založených na DFT pre interpretáciu NMR a EPR spektier anorganických zlúčenín (s dôrazom na skúmanie komplexov prechodných kovov) a biosystémov	
Na ktorých pracoviskách bol projekt riešený:	Ústav Anorganickej Chémie, SAV
Ktoré zahraničné pracoviská spolupracovali pri riešení (názov, štát):	Institut für Anorganische Chemie, Universität Würzburg, Am Hubland, D-97074 Würzburg, Germany
Udelené patenty alebo podané patentové prihlášky, vynálezy alebo úžitkové vzory vychádzajúce z výsledkov projektu:	
Publikácie (knihy, články, prednášky, správy a pod.) zhrňujúce výsledky projektu (uved'te i publikácie prijaté do tlače alebo pripravované):	S. Komorovský, M. Repiský, O.L. Malkina, V.G. Malkin, I. Malkin, M. Kaupp, "Resolution of identity Dirac-Kohn-Sham method using the large component only. Calculations of g-tensor and hyperfine tensor", J. Chem. Phys., 2006, 124 , 084108.
	E. Malkin, I. Malkin, O.L. Malkina, V.G. Malkin, M. Kaupp, "Scalar relativistic calculations of hyperfine coupling tensors using the Douglas-Kroll-Hess method with a finite-size nucleus model", Phys. Chem. Chem. Phys., 2006, 8 , 4079 - 4085.
<i>Uvádzajte maximálne päť najvýznamnejších publikácií.</i>	O. V. Yazyev, L. Helm, V. G. Malkin, O. L. Malkina, "Quantum chemical investigation of hyperfine coupling constants on first coordination sphere water molecule of Gadolinium(III) aqua complexes" J. Phys. Chem. A 2005, 109, 10997-11005.
	M. Kaupp, A. Patrakov, R. Reviakine, O. L. Malkina, "Understanding the Conformational Dependence of Spin-Spin Coupling Constants: Through-Bond and Through-Space J(³¹ P, ³¹ P) Coupling in Tetraphosphane-1,4-diides [M(L) _x] ₂ [P ₄ R ₄]", Chem. Eur. J. 2005, 11, 2773 – 2782.
	M. Straka, P. Hrobarik, M. Kaupp, "Understanding Structure and Bonding in Early Actinide 6d ⁰ 5f ⁰ MX ₆ ^q (M) Th-Np; X) H, F) Complexes in Comparison with Their Transition Metal 5d0 Analogues", J. Am. Chem. Soc., 2005, 127, 2591-2599.
V čom vidíte uplatnenie výsledkov tohto projektu:	Boli navrhnuté, implementované, a aplikované nové relativistické prístupy pre kvantovo-chemické výpočty NMR/EPR parametrov pre paletu systémov . Tieto metódy dovoľujú získať viac informácii o štruktúre študovaných zlúčenín z experimentálnych spektier.

Podpisom záverečnej karty riešiteľ vyjadruje svoj súhlas ku zverejneniu údajov v nej uvedených.

Podpis riešiteľa:

Dátum:

Charakteristika výsledkov

Evidenčné číslo: APVT-51-45502

Súhrn výsledkov riešenia projektu a naplnenia cieľov projektu (max. 20 riadkov) - slovensky:

Nové relativistické prístupy pre kvantovo-chemické výpočty NMR a EPR parametrov boli vyvinuté, implementované a aplikované na interpretáciu a predpoveď spektier zlúčenín s ťažkými prvkami. To zahŕňa : a) jedno-komponentnú metódu pre výpočet tenzora hyperjemného štiepenia a g-tenzora na úrovni Douglas-Kroll-Hess (DKH) teórie do druhého poriadku (kde boli po prvýkrát implementované DKH transformované magnetické operátory); b) dvoj-komponentnú nekolineárnu DFT schému (na úrovni DKH); c) dvoj-komponentnú Dirac-Kohn-Shamovu metódu ktorá používa operátor identity; d) plne relativistickú (štvor-komponentnú) metódu pre výpočet tenzora jadrového tienenia založenú na zovšeobecnenej kineticky balancovanej báze v rámci modifikovanej Dirac-Kohn-Shamovej rovnice. Posledné dve metódy (c, d) dovoľujú zahrnutie relativistických efektov na Diracovej úrovni teórie s priemernými výpočtovými nárokmi typickými pre aproximatívnejšie dvoj-komponentné metódy (akými sú napr. DKH, ZORA a pod.) Navyše, skalárna relativistická metóda pre výpočet tenzora hyperjemného štiepenia na DKH úrovni bola rozšírená o zahrnutie modelu jadra s konečnou veľkosťou a Gaussovským rozložením náboja a magnetického momentu. Efekt modelu jadra s konečnou veľkosťou je malý pre ľahšie atómy ako napr. Cu, ale podstatne znižuje vypočítané hodnoty (zhruba o 20 %) pre ťažšie prvky ako Au alebo Hg. Tieto efekty zlepšujú súhlas s experimentom. V súčasnosti pracujeme na zahrnutí tohto prístupu do našej 4-komponentnej metódy. S využitím horeuvedených metód sme: a) študovali chemické posuny ^{17}O a ^{13}C na jadrách ligandu v paramagnetických komplexoch Gd(III) s kyselinou salicylovou vo vodnom roztoku; b) vypočítali a interpretovali chemické posuny ^{13}C a ^1H v NMR spektrách paramagnetických metalocénov ($^4\text{VCp}_2$, $^3\text{CrCp}_2$, $^2\text{MnCp}_2$, $^6\text{MnCp}_2$, $^2\text{CoCp}_2$, a $^3\text{NiCp}_2$); c) simulovali paramagnetické NMR spektrum modelového $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$ komplexu; d) vizualizovali cestu nukleárnej spin-spinovej $J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P})$ interakcie v tetrafosfán-1,4-diidoch s alkalickými kovmi ako kontra-iónmi; e) študovali štruktúrne trendy v hexakoordinovaných komplexoch aktinoidov s formálnou konfiguráciou $6d^0 5f^0 \text{AnX}_6^q$ ($\text{X}=\text{H}, \text{F}$; $\text{An}=\text{Th-Np}$; $q=-2, -1, 0, +1$).

Súhrn výsledkov riešenia projektu a naplnenia cieľov projektu (max. 20 riadkov) - anglicky:

A few new relativistic approaches for quantum-chemical calculations of NMR and EPR parameters were developed, implemented, and applied for interpretation and prediction of NMR/EPR spectra of heavy element compounds. This includes: a) one-component approach at the Douglas-Kroll-Hess (DKH) second-order level of theory for calculation of hyperfine structure tensor and g-tensor (where for the first time picture-change transformed magnetic operators were implemented); b) two-component non-collinear DFT scheme (at the DKH level); c) two-component Dirac-Kohn-Sham resolution of identity approach; d) and finally a fully relativistic (4-component) generalized kinetically balanced method for calculation of nuclear magnetic shielding tensors in the framework of the modified matrix Dirac-Kohn-Sham equation. The latter methods allows one to treat relativistic effects at the Dirac level of theory with moderate computational efforts typical for more approximate two-component methods (like DKH, ZORA and similar). In addition, a scalar relativistic method to calculate hyperfine coupling tensors at the DKH level has been extended to incorporate a finite-size nucleus model using a Gaussian charge and magnetic moment distribution. The effect of the finite nuclear size is small for lighter atoms like Cu but reduces the computed values by up to 20% for heavy elements like Au or Hg. The effects, which are cumulative, improve agreement with experiment. Currently, we are working on inclusion of this approach in our 4-component method. Using our methods we a) have studied ^{17}O and ^{13}C paramagnetic NMR (PNMR) shifts of Gd complexes with salicylic acid in water solution, b) have calculated ^{13}C and ^1H NMR signal shifts of the 3d metallocenes ($^4\text{VCp}_2$, $^3\text{CrCp}_2$, $^2\text{MnCp}_2$, $^6\text{MnCp}_2$, $^2\text{CoCp}_2$, and $^3\text{NiCp}_2$), c) have simulated PNMR spectra of model $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$ aqua complex, d) have visualized $J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P})$ spin-spin coupling constants in alkali metal tetraphosphane-1,4-diides, e) have studied structural trends of the hexacoordinated actinide $6d^0 5f^0$ complexes as well as performed some other applications.

Podpis riešiteľa: