

## Záverečná karta projektu

Názov projektu Evidenčné číslo projektu **LPP-0150-09**

**Chemické modelovanie medzimolekulových interakcií v extrémnych podmienkach existencie molekúl a iónov**

Zodpovedný riešiteľ **Prof. RNDr. Ivan Černušák, DrSc.**

Príjemca **Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta**

### Názov pracoviska, na ktorom bol projekt riešený

1. Katedra fyzikálnej a teoretickej chémie Prírodovedeckej fakulty UK v Bratislave
- 2.
- 3.
- 4.
- 5.

### Názov a štát zahraničného pracoviska, ktoré spolupracovalo pri riešení

1. Ústav organickej chémie a biochémie AV ČR, Praha. ČR
2. PhysicoChimie des Processus de Combustion et de l'Atmosphère, Université Lille 1 Sciences et Technologies, Cité Scientifique, Bât. C11/C5, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France
- 3.

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

- 1.
- 2.
- 3.

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

1. I. Černušák; J. Federič; P. Jungwirth; M. Uhlár: Effects of Micro-hydration in Proton Transfer from H<sub>2</sub>S...NO<sup>+</sup> Complex to Water: ab initio and Molecular Dynamics Study, Collection of Czechoslovak Chemical Communications 76, 585-603 (2011).
2. M. Čukovičová; J. Federič; I. Černušák: Alkali Metal Borides MeB (Me = Li, Na, K, Rb, Cs, Fr): CASPT2 Calculations, International Journal of Quantum Chemistry 111, 3438-3451 (2011).
3. I. Černušák, F. Louis, K. Mečiarová, S. Canneaux, J. Federič, Reactivity of iodoalkanes,

Nonequilibrium processes in Plasma, Combustion, and atmosphere (A. M Starik, S. M. Frolov, Eds.). - Moscow: Torus press, 2012. - ISBN 978-5-94588-121-1. - pp. 3-9.

4. K. Šulková, J. Federič, F. Louis, L. Cantrel, L. Demovič and I Černušák, Thermochemistry of small iodine species, Physica Scripta (prijaté do tlače, 2013)

5. W.-L. Li, A. S. Ivanov, J. Federič, C. Romanescu, I. Černušák, A. I. Boldyrev, and L.-S. Wang, On the way to the highest coordination number in the planar metal-centred aromatic Ta@B10- cluster: Evolution of the structures of TaB<sub>n</sub>- (n = 3–8), J. Chem. Phys. 139, 104312 (2013).

## **Uplatnenie výsledkov projektu**

Projekt mal charakter základného výskumu a preto uplatnenie jeho výsledkov je vo vedeckých publikáciách, následných citáciách a uvedení niektorých nových výpočtových metód do kurikula magisterského a doktorandského programu. Teoretická a počítačová chémia. Prínosom je aj adekvátne uplatnenie vyškoleného doktoranda v praxi.

## **CHARAKTERISTIKA VÝSLEDKOV**

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

V uvedenom súhrne publikácií sme sa zamerali na dva aspekty extrémnych podmienok života molekúl. Prvým je štúdium environmentálne dôležitých atmosférických procesov (práce 1, 3, 4), druhým sú excitované stavy (práce 2 a 5). Ciele, ktoré sme si stanovili sa podarilo splniť - aplikovali sme nové výpočtové postupy na objasnenie mechanizmov chemických reakcií v prostredí tropo- a stratosféry, objasnenie mechanizmu mikrohydratácie pre iónové páry, ako aj na výpočty termokinetických parametrov reakcií jódu. V oboch prípadoch sú experimentálne merania veľmi náročné. Vplyv mikrohydratácie sme demonštrovali zavedením ab initio molekulárnej dynamiky pre procesy s prenosom protónu, kde sme poukázali na extrémne dôležitú úlohu v kooperácii vodíkových väzieb. Podarilo sa nám upresniť hodnotu zlučovacieho tepla molekuly HOI (-69.0 +- 3.7 kJ/mol), ktorá je významným intermediátom v chémii ozónu. Štúdium excitovaných stavov vyžadovalo rutinné zvládnutie náročných multireferenčných prístupov a relativistických metód. V práci č. 2 sme po prvý raz komplexne analyzovali obraz pre tzv. "manifold" excitovaných stavov alkali-boridov, ktoré sú dôležité pri vývoji nových materiálov. Otvoreným cieľom, ktorý je pokročilo rozpracovaný, ešte ostáva dynamika ostreľovania modelových povrchov (napr. Be) atómami vodíka, deutéria a trícia. Záverom možno konštatovať, že projekt splnil aj ďalší (vyvolaný) cieľ - zvládnutie pokročilých metód kvantovej chémie (multireferenčná CASSCF/CASPT2, spinorbitálne korekcie, ab initio molekulárna dynamika), ktoré idú nad rámec ich tzv. "black-box" rutinného používania.

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

The collection of publications listed above summarizes two aspects of extremal conditions of molecule's lifetime. In the first one (papers 1, 3, 4) there are environmentally important atmospheric processes, in the second one (papers 2 and 5) are excited states. We managed to fulfill our aims - to apply new computational strategies for elucidation of reaction mechanisms in tropo- and stratospheric conditions, to describe microhydration of ion-pairs and to calculate thermo-kinetic parameters for iodine chemistry (not easily amenable to experiment). We have pinpointed the effect of microhydration in ab initio molecular dynamics studies in H-transfer processes, where we demonstrated crucial role of the cooperativity of hydrogen bonds. We have refined the heat of formation of HOI molecule (-69.0 +- 3.7 kJ/mol) which is an important intermediate in ozone chemistry. To study excited states one has manage the demanding multireference and relativistic methods. In paper 2 we reported (for the first time) the complicated manifold for alkali borides, important precursors for new materials. Still, an open task and challenge is the semi-finished dynamics of chemi-sputtering of model Be-surface by hydrogen/deuterium/ tritium atoms. To summarize - we can state that this project fulfilled also another (secondary) goal - to master well-advanced quantum chemistry methods (multi-

reference CASSCF/CASPT2, spin-orbit corrections, ab initio molecular dynamics), going beyond the framework of the so-called "black-box" routine approach.

Svojím podpisom potvrdzujem, že údaje uvedené v záverečnej karte sú pravdivé a úplné a súhlasím s ich zverejnením.

**Zodpovedný riešiteľ**

prof. RNDr. Ivan Černušák, DrSc.

V Bratislave 27. 09. 2013

**Štatutárny zástupca príjemcu**

prof. RNDr. Karol Mičieta, PhD.

V Bratislave 27. 09. 2013

.....  
podpis zodpovedného riešiteľa

.....  
podpis štatutárneho zástupcu príjemcu