

Záverečná karta projektu

Názov projektu Evidenčné číslo projektu **LPP-0155-09**

Referenčné Coupled Cluster výpočty vlastností molekúl a ich interakcií

Zodpovedný riešiteľ **Prof. RNDr. Miroslav Urban, DrSc.**

Príjemca **Univerzita Komenského, 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. Heyrovského ústav fyzikálnej chémie Akademie vied, Praha, Česká republika
- 2.
- 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. M. Melicherčík, L. F. Pašteka, P. Neogrády, M. Urban, Electron Affinities of uracil: Microsolvation effects and the Polarizable Continuum model. J. Phys. Chem. A 116, 2343 – 2351 (Dec. 2012)
2. L. F. Pašteka, M. Melicherčík, P. Neogrády, M. Urban, CASPT2 and CCSD(T) calculations of dipole moments and polarizabilities of acetone in excited states, Mol. Phys. 110, 2219 – 2237 (2012).
3. L. F. Pašteka, T. Rajský, M. Urban, Towards understanding the bonding character in complexes of coinage metals with lone-pair ligands. CCSD(T) and DFT computations. J. Phys. Chem. A 117, 4472 - 4485 (2013).
4. Pozvaná prednáška (M. Urban) CCSD(T), MP2 and DFT investigations of Electron

Affinities of Uracil: Microsolvation and the Polarized Continuum Model: Konferencia "Quantum Systems in Chemistry and Physics" (QSCP-XVI) Kanazawa, Japonsko, Sept. 11-17, 2011.

5. Prednáška (M. Urban) "Theoretical study on properties of the valence excited states of acetone" WATOC congress (World Association of Theoretical and Computational Chemists) Santiago de Compostela, Španielsko, 15. 7. 2011 do 23. 7. 2011; postre doktoranda L. Pašteku na kongrese WATOC a na 14th International Congress of Quantum Chemistry, Boulder Colorado, USA, June 25-30, 2012.

Uplatnenie výsledkov projektu

Ide o výsledky základného výskumu. Publikácie vypracované v rámci riešenia projektu v r. 2012 boli citované dosiaľ 10 krát v časopisoch registrovaných vo WOK.

CHARAKTERISTIKA VÝSLEDKOV

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

CCSD(T) a CASPT2 metódy sme použili na benchmark výpočty dipólových momentov a polarizateľností prototypovej molekuly acetónu v základnom a excitovaných stavoch. Dáta pre excitované stavy sú kľúčové pre pochopenie solvatochromných posunov v absorpčných a fluorescenčných spektrách, vývoji optoelektronických zariadení atď. Dipol momenty valenčných excitovaných stavov v dôsledku excitácie klesli na polovicu v porovnaní so základným stavom. Polarizability sa menia menej, vzrástli asi o 30%. Druhou oblasťou sú benchmark výpočty elektrónovej afinity (EA) uracilu. Predpokladá sa, že zachytenie nízko energetických elektrónov v bázach nukleových kyselín (NBA) sa zúčastňuje na mechanizme radiačného poškodenia duplexu DNA v živých organizmoch. Presvedčivo sme ukázali, že EA uracilu je nulová, ale mikrohydratáciou vzrastie na 0.7 eV a po zahrnutí prostredia polarizovaným kontinuálnym modelom až na 2 eV. DFT metódy preceňujú EA uracilu o 0.3 eV, ale trendy pri solvatácii reprezentujú správne. Získali sme tiež presné interakčné energie pre komplexy Cu, Ag, Au s ligandami (H₂O, OF₂, OMe₂, NH₃, NMe₃, H₂S, SF₂, PH₃, PF₃, PCI₃, PMe₃) poskytujúcimi voľný elektrónový pár. Aj tu sú DFT metódy nepresné, ale trendy s PBE0 funkcionálom vystihujú správne. Mimoriadna stabilita komplexov Au súvisí s relativistickým vzrastom elektrónovej afinity (EA) zlata. Popri EA kovu poradie interakčných energií v M-L komplexoch súvisí s ionizačným potenciálom ligandu. Silná interakcia v komplexoch obsahujúcich P súvisí s nízkym IP týchto ligandov a lone pair -- atóm elektrónovou donáciou a spätnou donáciou charakteristickou pre fosfor obsahujúce ligandy.

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

Using accurate CCSD(T) and CASPT2 methods we calculated dipole moments and polarizabilities of acetone in its ground and excited states. Data for excited states play a key role in understanding the solvatochromic shifts of absorption and fluorescence spectra, in constructing the optoelectronic devices etc. We showed that dipole moments of valence excited states decrease significantly upon excitation, being about one half of the ground state dipole moment. Polarizabilities change much less (increase by about 30%). Our second topic are benchmark calculations of the electron affinity (EA) of uracil. There is an indication that low-energy electron binding processes of nucleic acid bases (NBA) participate in the mechanism of the radiation damage to living tissues that can cause strand breaks in the DNA duplex. We showed convincingly that EA of the free uracil is zero, but upon micro hydration it rises up to 0.7 eV and even to 2 eV in the bulk environment treated by the polarized continuum model. DFT overestimates EA's by 0.3 eV, but trends are represented reasonably well. We also provide benchmark data for Cu, Ag, and Au interacting with lone-pair ligands, H₂O, OF₂, OMe₂, NH₃, NF₃, NMe₃, H₂S, SF₂, SMe₂, PH₃, PF₃, PCI₃, and PMe₃. Also here DFT data are not reliable, but trends are represented by the PBE0 functional satisfactorily. Exceptional stability of gold complexes is due to large relativistic enhancement of the electron affinity (EA) of Au. Along with EA of a metal, we link the pattern of interaction

energies in ML complexes with ionization potentials (IPs) of ligands. Strong interaction with P containing ligands is attributed to their lower IP and the lone pair → metal electron donation accompanied with the backdonation characteristic for P containing ligands.

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

Zodpovedný riešiteľ

Prof. RNDr. Miroslav Urban, DrSc.

V Bratislave 29. 09. 2013

Štatutárny zástupca príjemcu

Prof. RNDr. Karol Mičieta, CSc.

V Bratislave 30. 09. 2013

.....
podpis zodpovedného riešiteľa

.....
podpis štatutárneho zástupcu príjemcu