

4IL-01

CHEMISTRY AND SPECTROSCOPY WITH FREE ELECTRONS

MICHAL ALLAN, OLIVIER MAY, DUŠAN KUBALA,
and BOGDAN C. IBANESCU*Département de Chimie, Université de Fribourg, chemin du
Musée 9, 1700 Fribourg, Suisse
Michael.Allan@unifr.ch*

A large majority of readers is likely to consider electron-driven chemistry as an exotic field of questionable relevance and usefulness – and it is true that it is of little use as a synthetic tool for fine chemicals. It does play a major role in a surprisingly wide range of natural and man-made environments, however. In the gas phase it is the principal channel of chemical change in plasmas, both natural such as found in the interstellar space and the upper atmospheres of planets, and technological, such as those used to provide reactive intermediates in many production steps in microelectronics.

Electron-driven chemistry is also found in condensed state. Examples are radiation damage to living tissue, important for radiation therapy, and the recent technology to produce nano-sized devices by EBID – electron-beam induced deposition. The present study is concerned with isolated molecules, but gas phase data are often used in the simulation of condensed phase. The list of examples is far from being exhaustive – electron-driven processes are important in plasma-disinfection, cleaning, modification of surface properties, toxic waste disposal, satellite propulsion, electron-beam induced polymerizations, lighting and other applications.

An interesting point is that the research field in its modern form was founded to a large degree by George Jiří Schulz, originally from Brno, who then did his research at Westinghouse and at Yale University in the United States¹. The author had the privilege to learn the techniques in Schulz's laboratory at Yale (albeit after his premature death).

The research in Fribourg continues in Schulz's spirit of evaluating the fundamental principles and mechanisms of electron-induced processes on isolated molecules and on measurement of high quality quantitative electron-molecule scattering data. Substantial progress has been achieved. The techniques have been greatly refined and a number of new phenomena were discovered or are now much better understood.

Often they involve processes at low energies (called threshold phenomena)² and/or polyatomic molecules. Measurement of experimental data extending down to low energies (about 0.1 eV), covering a wide angular range (for inelastic processes 0°–180°), and in particular measurements of quantitative, absolute cross sections are emphasized.

The theory of electron-induced processes is very strong in the Czech Republic³, emerging from the long Czech and Slovak tradition of quantum chemistry and the primarily experimental work in Fribourg has often been carried out in cooperation with one of the Prague theory groups. The talk will concentrate on these fruitful cooperations, including highly precise nonlocal resonance model calculations on diatomic molecules⁴, and the innovative theory permitting calculations even on large polyatomic molecules⁵. The interesting

case of formic acid dimer (also in focus of interest of Czech quantum chemists⁶) which represents the first step in the transition from isolated molecule to condensed phase will be mentioned⁷.

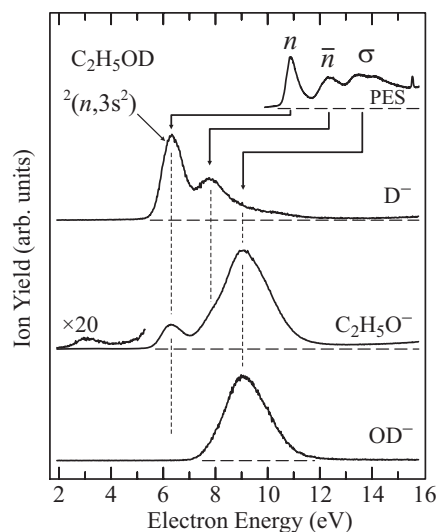


Fig. 1. Dissociative electron attachment spectra of ethanol-d₁

Finally, a chemically interesting phenomenon often encountered in electron-induced dissociation, is state selectivity. This means, that different excited states of the intermediate negative ion resonance, prepared by electrons of different energies, show different dissociative patterns⁸. The course of the reaction can thus be influenced by selecting the proper energy of the incident electrons. An example is shown in Fig. 1 where the lowest Feshbach resonance, $^2(n,3s^2)$, is capable of breaking the O-H bond, but not the C-O bond⁹. This observation is general, found in all alcohols and ethers studied so far⁸.

This work was supported by grant 200020-113599/1 of the Swiss National Science Foundation and by COST Action CM0601

REFERENCES

- Schulz G. J.: *Rev. Mod. Phys.* **59**, 423 (1973).
- Hotop H., Ruf M.W., Allan M., Fabrikant I. I.: *Adv. At. Mol. Opt. Phys.* **49**, 85 (2003).
- Horáček J.: *Čs. Čas. Fyz.* **55**, 157 (2005).
- Čížek M., Horáček J., Allan M., Fabrikant I. I., Domcke W.: *J. Phys. B* **36**, 2837 (2003).
- Čurík R., Čárský P., Allan M.: *J. Phys. B* **41**, 115203 (2008).
- Chocholoušová J., Špirko V., Hobza P.: *Phys. Chem. Chem. Phys.* **6**, 37 (2003).
- Allan M.: *Phys. Rev. Lett.* **98**, 123201 (2007).
- Ibanescu B. C., Allan M.: *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11**, 7640 (2009).
- Ibanescu B. C., Allan M.: *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10**, 5232 (2008).

4IL-02

NUCLEAR MAGNETIC DIPOLE MOMENTS FROM NMR SPECTRA

ANDREJ ANTUŠEK^{a*}, MICHAŁ JASZUNSKI^b,
and KAROL JACKOWSKI^c

^a Slovak University of Technology in Bratislava, Faculty of Materials Science and Technology, Institute of Materials Science, Slovakia, ^b Institute of Organic Chemistry, Polish Academy of Sciences, Poland, ^c Laboratory of NMR Spectroscopy, Faculty of Chemistry, University of Warsaw, Poland
andrej.antusek@stuba.sk

We present precise values of nuclear magnetic dipole moments obtained from combination of ab initio calculations of NMR shielding constants and corresponding experimental nuclear magnetic resonance frequencies measured in gas phase.

Widely accepted values of nuclear magnetic dipole moments¹ measured in 1960s and 1970s by NMR techniques contain systematic error which originates from rough approximation of NMR shielding constants used in derivation procedure. Order of magnitude of this error, as was showed in our work², is approximately $10^{-4} \mu_N$ for light nuclei and probably even larger for heavy nuclei.

The procedure of nuclear dipole moment remeasurement is illustrated on example of nuclear magnetic dipole moments of boron isotopes ^{10}B and ^{11}B based on new gas-phase NMR experiment and precise ab initio calculations of NMR constants in BF_3 molecule³. Coupled cluster calculations of NMR shielding constants in BF_3 molecule are presented – including vibrational corrections, temperature corrections and relativistic corrections estimated as difference between relativistic Dirac-Hartree-Fock and corresponding non-relativistic Hartree-Fock values of NMR shielding constants. Gas-phase resonance frequencies of boron measured in BF_3 molecule were extrapolated to zero density which corresponds to single molecule and the need of theoretical description of interaction induced chemical shift was avoided.

Accurate values of nuclear magnetic dipole moments could lead to alternative standardization of NMR spectroscopy⁴ or to better comparison of hyperfine splitting experiments with QED theoretical predictions⁵.

REFERENCES

1. Raghavan P.: At. Data Nucl. Data Tables 42, 189 (1989).
2. Antušek A., Jackowski J., Jaszunski M., Wilczek M.: Chem. Phys. Lett. 411, 111 (2005).
3. Jackowski K., Makulski W., Szyprowska A., Antušek A., Jaszunski M., Juselius J.: J. Chem. Phys. 130, 044309 (2009).
4. Jackowski K., Jaszunski M., Wilczek M.: J. Phys. Chem., A 114, 2471 (2010).
5. Sunnergren P., Persson H., Salomonson S., Schneider S. M., Lindgren I., Soff G.: Phys. Rev., A 58, 1055 (1998).

4IL-03

SINGLETOVÉ ŠTĚPENÍ PRO SOLÁRNÍ ČLÁNKY

JOSEF MICHL^{a,b}

^a Ústav organické chemie a biochemie AV ČR, v.v.i., Flemingovo nám. 2, 166 10 Praha, ^b Department of Chemistry and Biochemistry, University of Colorado, Boulder CO 80309-01
michl@eefus.colorado.edu

Singletové štěpení je dávno známý proces, v němž chromofor excitovaný do singletového stavu sdílí excitační energii se sousedním chromoforem v základním stavu tak, že oba skončí excitováni do stavu tripletového. Kdyby bylo možno oba excitované chromofory použít k přenosu elektronu nezávisle na sobě, mohl by tento proces být užitečný ve slunečních článcích, protože by zvýšil jejich účinnost asi o polovinu. V přednášce bude diskutován problém výběru vhodných chromoforů a jejich vzájemné interakce. V krystalu 1,3-difenyliiso-benzofuranu byl pozorován kvantový výtěžek až 150 % tripletu.

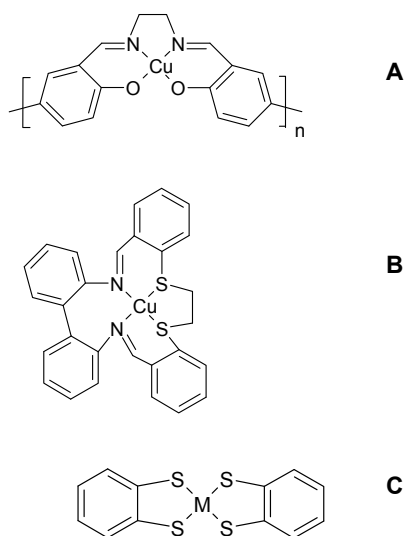
4IL-04

EPR A UV-VIS-NIR SPEKTROELEKTROCHEMICKÉ ŠTUDIE KOORDINAČNÝCH ZLÚČENÍN OBSAHUJÍCICH MEĎ, NIKEL ALEBO ZINOK V RŮZNYCH OXIDAČNÝCH STUPŇÍCH

PETER RAPTA

Ústav fyzikálnej chémie a chemickej fyziky, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenská technická univerzita, Radlinského 9, 812 37 Bratislava
peter.rapta@stuba.sk

Komplexy prechodných prvkov tvoria v oblasti materiálového výskumu kľúčovú úlohu pri štúdiu aktívneho centra



katalyzátora, ale tiež pri modelových sústavách biologických systémov. V práci je prezentovaný prehľad niekoľkoročného výskumu štruktúry a reaktivity paramagnetických medziproduktov pre sériu komplexov prechodných prvkov s dôrazom na aplikáciu spektroskopických metód (EPR, UV-vis-NIR spektroskopie) a elektrochemických techník (cyklická voltampérometria). Významná pozornosť je venovaná prenosu náboja na komplexy prechodných prvkov a stabilite novo vzniknutých redox stavov.

Aplikácia EPR spektroskopie ako mimoriadne citlivej techniky pri elektrochemických štúdiách je vhodná hlavne pre systémy, kde sa paramagnetické častice s nespáreným elektrónom tvoria priamo v priebehu elektródových reakcií. Na druhej strane oxidačno-redukčné a optické vlastnosti koordinačných zlúčenín, ktoré sú úzko spojené s ich elektrónovou štruktúrou, môžu byť výhodne študované využitím cyklickej voltampérometrie a optickej absorpčnej spektroskopie. UV-vis-NIR spektroskopia je významnou spektroskopickou technikou, dnes široko využívanou na charakterizáciu optických vlastností ako aj reakcií koordinačných zlúčenín tak vo východnom stave, ako aj počas ich elektrochemickej oxidácie resp. redukcie.

Pri sledovaní redox dejov vodivých polysalénov typu poly(*N,N*-etylén-bis-(salicylideneiminato)Cu(II)), **A**, pomocou *in situ* EPR, UV-vis a FT-IR-ATR spektroeletrochémie, pripravených anodickou oxidáciou, sa dokázala prítomnosť antiparalelnej interakcie paramagnetického centra Cu(II) s kladne nabitým polaronickým polysalénovým reťazcom v polyméri¹. Charakteristický široký EPR signál elektroaktívneho poly(Cu(II)-salénu) zaniká pri elektrochemickej oxidácii, pričom sa súčasne pozorujú charakteristické polaronické prochody polysalénu v UV-vis spektrách.

In situ EPR/UV-vis-NIR cyklovoltampérometrické štúdie pri rôznych teplotách modelových koordinačných zlúčenín modrých proteínov, ako napr. [Cu^I(bite)]BF₄ a [Cu^{II}(bite)](BF₄)₂ (bite – bifenyldiimino ditioéter), **B**, v acetonitrile poukázali na chemicky vratné procesy, pričom relatívne komplikované voltampérometrické odozvy je možné vysvetliť aplikáciou dvojcestnej štvorcovej redox schémy. Pri spektroeletrochemických experimentoch v oblasti nízkych teplôt (77 K) sa potvrdila tvorba metastabilného pseudo-tetraedrického [Cu^{II}(bite)]²⁺ medziproduktu indikujúceho preferenčný prenos elektrónu na pseudo-tetraedrický [Cu^I(bite)]⁺ ako počiatočný krok².

Najnovšie výskumy boli zamerané na štúdium komplexov medi a niklu (MePh₃P)[M(bdt)₂] s oxidačným číslom tri pomocou voltampérometrických a spektro-elektrochemických techník so zameraním na UV-vis-NIR a EPR spektroskopiu s cieľom ozrejmiť redox reakcie týchto zlúčenín v roztoku³. V ostatných rokoch sa komplexy s *S,S*-ligandami typu ditiolátov stali veľmi zaujímavými látkami pre vedu a výskum. Dôvodom je ich potenciálne použitie v priemyselnej chémii ako supravodiče, pesticídy, živice a prepínače farby pre IČ spektroskopiu, látky s nezvyčajnými magnetickými vlastnosťami a tiež pre ich využitie ako biokatalyzátory v biochémií. Medzi takéto komplexy patria aj skúmané benzén-1,2-ditioláty (bdt), **C**, so všeobecným vzorcom R[M(bdt)₂], ktoré obsahujú rôzne amonné a fosfóniové deriváty ako kationy (R). Získala sa databáza oxidačno-redukčných potenciálov pre skúmané komplexy vzhľadom

k vnútornému štandardu ferocénu tak pre redukciu ako aj pre oxidáciu. Posúdili sme aj reverzibilitu redoxných dejov študovaných koordinačných zlúčenín v organických rozpúšťadlách. Pri *in situ* spektroeletrochemických UV-vis-NIR štúdiách sa podarilo namerať redukované formy komplexov v roztoku. Pomocou EPR spektroskopie bol analyzovaný komplex Ni^{III}, pričom sme pozorovali jednoduchý singlet bez štiepenia indikujúci delokalizáciu spinu, respektíve procesy s prenosom náboja.

Tato práca vznikla za podpory grantov APVV-0093-07 a VEGA 1/0018/09.

LITERATÚRA

1. Tarábek T., Rapta P., Kalbáč M., Dunsch L.: Anal. Chem. 76, 5918 (2004).
2. Rapta P., Kožíšek J., Breza M., Gembický M., Dunsch L.: J. Electroanal. Chem. 566, 123 (2004).
3. Machata P.: *Bakalárska práca*. Slovenská technická univerzita, Bratislava 2009.

4IL-05

ELECTRONIC STRUCTURE OF MOLECULAR SYSTEMS: A BRIDGE BETWEEN QUANTUM MONTE-CARLO AND QUANTUM CHEMISTRY

RENE DERIAN^a, MATÚŠ DUBENCKÝ^a, LUBOS MITAS^b, and IVAN ŠTICH^a

^a Center for Computational Materials Science (CCMS), Institute of Physics, Slovak Academy of Sciences, Bratislava,

^b Dept. of Physics, North Carolina State University, Raleigh, 27695, U.S.A.
ivan.stich@savba.sk

A well-balanced combination of quantum Monte-Carlo techniques (QMC) and medium accuracy quantum chemistry (CAS-SCF) techniques are used to obtain energies at selected points on the potential energy surfaces of a photoswitchable molecule, azobenzene, along the torsion pathway (CNDC dihedral angle), in the ground and first excited singlet states. The size of the molecule with about hundred electrons precludes use of highly correlated quantum chemistry methods. We study the excitation energies of well separable *cis*- and *trans*-conformers, and energy of transition state located at 90°. By a careful QMC optimization of the Slater-Jastrow wavefunction with a modest number of up to 500 determinants from CAS-SCF expansion, chemical accuracy is obtained. In particular, we provide radically new insights into the structure and convergence properties of fermion nodes of the trial wave function, which appear as the only practically and fundamentally important barrier in achieving absolute accuracy. The quality of obtained results is remarkably high and enables to confirm the experiments^{1,2} within chemical accuracy and, in addition, the predictions are reliable enough to identify experimental values which appear to be biased by experimental data analysis limits^{1,2}. Our results clearly outperform all the available quantum chemistry results such as CAS-SCF, CAS-PT2 (ref.³⁻⁵), as well as DFT results with proper spin symmetry taken into account (ROKS)⁶. The com-

bination of QMC, with medium accuracy quantum chemistry methods, enhanced by methods to characterize and control the convergence of the fermion nodal surfaces, provide a key to overcoming the fixed-node bias for ground and excited states in large molecular systems which are out of reach of more traditional correlated methods based on basis sets.

REFERENCES

1. Hamm P., Ohline S. M., Zinth W.: J. Chem. Phys. 106, 519 (1997).
2. Andersson J.Å., Pettersson R., Tegnér L.: J. Photochem. 20, 17 (1982).
3. Gagliardi L., Orlandi G., Bernardi F., Cembran A., Garavelli M.: Theor. Chem. Acc. 111, 363 (2004).
4. Cembran A., Bernardi F., Garavelli M., Gagliardi M., Orlandi G.: J. Am. Chem. Soc. 126, 3234 (2004).
5. Conti I., Garavelli M., Orlandi G.: J. Am. Chem. Soc. 130, 5216 (2008).
6. Turanský R., Konopka M., Doltsinis N. L., Stich I., Marx D.: ChemPhysChem 11, 345 (2010).

4IL-06

EPR SPEKTROSKOPIA KOMPLEXU Cu(II) S PROTIRAKOVINOVÝM LIEČIVOM KAMPTOTECÍN

DANA DVORANOVÁ, VLASTA BREZOVÁ
a MARIÁN VALKO*

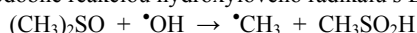
*Institute of Physical Chemistry and Chemical Physics, Faculty of Chemical and Food Technology, Slovak University of Technology in Bratislava, Radlinského 9, 812 37 Bratislava
marian.valko@stuba.sk*

Fotochemická nestabilita niektorých farmaceutických prípravkov môže pri ich aplikácii viesť k vzniku neprijemných vedľajších účinkov u pacientov a technických problémov pri manipulácii s liečivami. Na druhej strane schopnosť farmaceutických preparátov a liečiv po fotoexcitácii generovať veľmi reaktívne medziprodukty (hydroxylový radikál, superoxidový radikálový anión, singletový kyslík) sa využíva pri deštrukcii nádorových buniek fotodynamickou terapiou. Jedným z takýchto liečiv je kamptotecín (CPT), ktorý sa pôvodne získal zo stromu *Camptotheca accuminata* rastúceho v Číne, kde ho poznali aj pod menom „xi – shu“ (strom šťastia), pričom extrakty využívali najmä na liečbu nádorových chorôb zažívacieho traktu¹. Viaceré prechodné prvky majú biogénny charakter (napríklad železo, meď) a sú schopné tvoriť komplex s CPT. Je známe že, prítomnosť iónov prvkov zvyšuje efektivitu tvorby radikálov. Z toho dôvodu sme študovali mechanizmus radikálových reakcií CPT s Cu(II).

In situ fotochemické pokusy komplexu Cu(II)/CPT (1:1) v DMSO roztoku (ožarovanie systému priamo v dutine EPR spektrometra) pri monochromatickej excitácii ($\lambda = 365$ nm) ukázali, že dochádza k exponenciálnemu poklesu EPR signálu Cu(II) pri laboratórnej teplote, ktorý možno vyjadriť formálnou kinetickou rovnicou 1. poriadku a ktorý je spôsobený redukciou Cu(II) na diamagnetické ióny² Cu(I). V inertnej atmosfére možno pozorovať rýchly pokles signálu okamžite po začiatku ožarovania, avšak prítomnosť kyslíka sa prejavuje

existenciou indukčnej periódy v trvaní 3 minút. Rýchlosť poklesu EPR signálu Cu(II) je závislá od koncentrácie kyslíka v danom roztoku. Pri ožarovaní Cu(II)/CPT v prítomnosti kyslíka a DMPO (5,5-dimetyl-1-pyrrolín *N*-oxid) sa počas indukčnej periódy dokázal vznik superoxidového radikálového aniónu. Keďže excitácia systému Cu(II)/CPT viedla ku vzniku voľných organických radikálov, snažili sme sa identifikovať radikálové medziprodukty vznikajúce počas ožarovania aplikáciou EPR techniky spinových lapačov DMPO a ND (nitrozoduren).

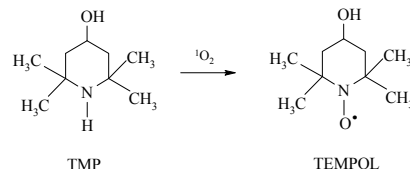
Pri ožiarení CPT v DMSO roztoku v prítomnosti spinového lapača ND sme pozorovali vznik jedného aduktu, ktorý sme priradili $\cdot\text{ND-CH}_3$ aduktu. Metylový radikál vzniká pravdepodobne reakciou hydroxylového radikálu s DMSO:



Hydroxylový radikál je produktom fotochemickej excitácie CPT, pričom s vysokou pravdepodobnosťou pochádza z laktónového kruhu² CPT.

Ak ožiarieme systém, kde je prítomný ako spinový lapač DMPO, dochádza ku vzniku komplexnejšieho spektra. Okrem naadovaného metylového radikálu (adukt $\cdot\text{DMPO-CH}_3$) sa pozorujú ďalšie signály, ktoré možno priradiť aduktu $\cdot\text{DMPO-OR}$, ktorý pravdepodobne patrí rozštiepenému laktónovému kruhu. Pomer aduktov $\cdot\text{DMPO-CH}_3/\cdot\text{DMPO-OR}$ je približne 1:2. Okrem týchto dvoch signálov vzniká v nízkej koncentrácii tretí, uhlíkom centrováný radikál.

Pri fotochemických reakciách v prítomnosti kyslíka môže dôjsť ku tvorbe singletového kyslíka, ktorý je omnoho reaktívnejší ako kyslík v základnom stave (tripletový kyslík). Na identifikáciu $^1\text{O}_2$ sa využíva selektívna reakcia s 4-hydroxy-2,2,6,6-tetrametylperidínom (TMP), ktorý sa reakciou so singletovým kyslíkom oxiduje na stabilný nitroxyl radikál 4-hydroxy-2,2,6,6-tetrametylperidín-*N*-oxyl (TEMPOL, obr. 1). EPR spektrum tohto radikálu² tvorí charakteristický triplet s pomerom intenzít 1:1:1.



Obr. 1. Vznik radikálu TEMPOL reakciou TMP a singletového kyslíka

Výsledky EPR štúdia potvrdili, že v systéme dochádza k prenosu energie z excitovaného CPT na molekulu kyslíka za vzniku singletového kyslíka. Ožiarením DMSO roztoku CPT dochádza k tvorbe hydroxylového radikálu, singletového kyslíka a v prítomnosti kyslíka aj k superoxidovému radikálu. Nízкотеплотné EPR pokusy potvrdili, že medzi CPT a Cu(II) dochádza ku vzniku slabého komplexu. Pri ožarovaní Cu(II)/CPT je tvorba hydroxylového radikálu potlačená a vznikajú uhlíkom centrovane radikály, pochádzajúce z rozštiepenia laktónového kruhu CPT. Získané výsledky naznačujú, že ožiarený kamptotecín je vhodným kandidátom na jeho testovanie ako potenciálneho fotosenzitizéra pre fotodynamickú terapiu nádorov.

This study was financially supported by Scientific Grant Agency of the Ministry of Education of the Slovak Republic (Projects VEGA 1/0018/09, 1/0575/08) and Research and Development Agency of the Slovak Republic (contracts No. APVV 0055-07 and SK-AT-0016-08).

LITERATÚRA

1. Potmesil M., Pinedo H. (ed.): *Camptothecins: New Anti-cancer Agents*. CRC Press, Boca Raton 1995.
2. Brezová V., Valko M., Breza M., Morris H., Telser J., Dvoranova D., Kaiserova K., Varecka L., Mazur M., Leibfritz D.: *J. Phys. Chem., B* 107, 2415 (2003).

4IL-07

PROPERTIES OF MOLECULAR SYSTEMS USING LARGE-SCALE CC CALCULATIONS

PAVEL NEOGRÁDY^{a,*}, MICHAL PITOŇÁK^{a,b}, MIROSLAV MELICHERČÍK^a, PAVEL HOBZA^{b,c}, and MIROSLAV URBAN^{a,d}

^a Department of Physical and Theoretical Chemistry, Faculty of Natural Sciences, Comenius University, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava, ^b Institute of Organic Chemistry and Biochemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, v. v. i. and Center for Biomolecules and Complex Molecular Systems, Flemingovo nám. 2, 166 10 Praha 6, ^c Department of Physical Chemistry, Palacký University, 771 46 Olomouc, ^d Slovak University of Technology in Bratislava, Faculty of Materials Science and Technology, Institute of Materials Science, J. Bottu 25, 917 24 Trnava
palo@fns.uniba.sk

Popular coupled clusters singles, doubles and perturbative triples (CCSD(T)) method represents one of the most trusted and routinely used methods for obtaining highly accurate energies, geometries and numerous molecular properties for ‘well-behaved’, single-reference (and single determinant) systems. Its popularity originates mostly from its exceptional accuracy/computational demands ratio. Nevertheless, its applicability is still, due of the N^7 ($N_o^3 N_v^4$, o – occupied, v – virtual orbitals) scaling with the system size, rather limited.

Two different, but compatible approximations towards the large scale CCSD(T) calculations with controlled accuracy are discussed. The first one, Cholesky decomposition (CD) of the AO integrals allows the elimination of the storage bottleneck of the CCSD(T) calculations, while the second one, optimized virtual orbital space (OVOS) method, allows reducing of the number of active virtual orbitals. To exploit fully the advantage of both approximations, a novel CCSD(T) implementation¹ in MOLCAS program package², utilizing the idea of full segmentation of the computed intermediates and massive parallelization, were introduced. As the result of this complex methodology, the limits of applicability of the CCSD(T) approach has been significantly extended to systems with up to 100–150 correlated electrons and up to 1000–1500 virtual orbitals.

This methodology was successful applied in, for instance, pair-^{3,4} and many-body⁵ noncovalent interactions of

the DNA bases and π - π stacking model systems^{6,7} or the electron affinity of the uracil molecule⁸.

This work was supported by the Slovak Grant Agency VEGA under the contract No. 1/0520/10.

REFERENCES

1. Neogrady P., Aquilante F., Noga J., Pitoňák M., Hobza P., Urban M.: in preparation.
2. Aquilante F., De Vico L., Ferre N., Malmqvist P. A., Neogrady P., Pedersen T., Pitoňák M., Reiner M., Roos B. O., Serrano-Andrés L., Urban M., Velyazov V., Lindh R.: *J. Comput. Chem.* 31, 224 (2010).
3. Pitoňák M., Riley K. E., Neogrady P., Hobza P.: *ChemPhysChem* 9, 1636 (2008).
4. Pitoňák M., Janowski T., Neogrady P., Pulay P., Hobza P.: *J. Chem. Theory Comput.* 5, 1761 (2009).
5. Pitoňák M., Neogrady P., Hobza P.: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12, 1369 (2010).
6. Pitoňák M., Neogrady P., Řezáč J., Jurečka P., Urban M., Hobza P.: *J. Chem. Theory Comput.* 4, 1829 (2008).
7. Dedíková P., Pitoňák M., Neogrady P., Černušák I., Urban M.: *J. Phys. Chem., A* 112, 7115 (2008).
8. Dedíková P., Demovič L., Pitoňák M., Neogrady P., Urban M.: *Chem. Phys. Lett.* 481, 107 (2009).