



Symbióza kvantových chemiků s experimentátory - a zase jsme o krok dál

*Nový algoritmus umožnil efektivní výpočet absorpčních spekter,
a podpořil tak závěry experimentu s Berkelem*

Kvantový chemik Jiří Brabec z Oddělení teoretické chemie Ústavu fyzikální chemie J. Heyrovského AV ČR přispěl pomocí nového algoritmu umožňujícího efektivní výpočet absorpčních spekter k ucelenějšímu pochopení chemických vlastností transuranových prvků vyskytujících se při jaderném štěpení, ať už v reaktorech nebo při atomovém výbuchu.

Prakticky všechny chemické (a tedy i biologické) procesy probíhají přes excitované stavy molekul. Jejich správný popis je tak esenciální pro pochopení drtivé většiny všeho, co se v přírodě odehrává. Teoretická kvantová chemie v současné době nabízí celou řadu metod, z nichž jednou z nejpůvodnějších je time-dependent density functional theory (TDDFT). Ačkoliv je ve srovnání s jinými metodami sama o sobě nepříliš výpočetně náročná, studium skutečně velkých komplexů o stovkách nebo tisících atomech je velkou výzvou. Zvláště, pokud pro výpočet absorpčního spektra v daném regionu (například UV/VIS) se nacházejí stovky nebo i více excitovaných stavů. Pro takový výpočet již nepřicházejí v úvahu standardní algoritmy, a tak přichází na řadu aproximativní techniky. Jiří Brabec vyvinul během své postdoktorální stáže ve skupině Chao Yanga v Berkeley National Laboratory symetrický Lanczos algoritmus pro výpočet absorpčních spekter velkých molekul, který dále zefektivnil a paralelně naimplementoval do programu NWChem. Tento algoritmus aproximuje původní problém pomocí postupné konstrukce redukovaného modelu, který je výpočetně mnohem levnější, a zároveň umožňuje flexibilně stanovit kritérium, kdy je rozlišení počítaného aproximativního spektra již dostatečné. Díky němu se podařilo podpořit experimentální závěry i z pohledu teorie, což by bez tohoto algoritmu a na dané úrovni bylo náročné nebo dokonce nemožné.

Transurany jsou prvky, které následují v periodické tabulce za uranem, přičemž ty lehčí z nich vznikají běžně při provozu reaktorů v jaderných elektrárnách. Berkelium je hraniční případ, protože ačkoliv již patří mezi těžší transurany, množství, v jakém může vzniknout při jaderném štěpení, není zanedbatelné. Zároveň je chemie Berkelia značně neprobádaná oblast, a to kvůli jeho silné radioaktivitě a krátkému poločas rozpadu. Bk je také jediný transuranový prvek, u kterého byl předpovězen výskyt oxidačních stavů jak +III tak +IV v roztoku, avšak dokázat výskyt ve stavu +IV se doposud nepodařilo. Pochopení chemických vlastností, vlivu na organismy a toxicity, je velmi důležité například pro vývoj metod jak provádět dekontaminace, sanace nebo izolace všech těchto radioaktivních prvků.

Experimentální výzkum, který je stěžejním v publikované práci, iniciovala skupina Rebecca J. Abergel z prestižní Lawrence Berkeley National Laboratory. Zabývá se koordinační chemií těžkých prvků a studuje mimo jiné metabolické účinky komplexů lanthanoidů a aktinoidů. Připravili komplex Bk za mírných podmínek ve vodném roztoku, u kterého naměřili absorpční spektrum i provedli hmotnostní spektrometrii. Teoretické výpočty absorpčních spekter ve VIS oblasti komplexů dalších lanthanoidů a aktinoidů v oxidačních stavech M(III) a M(IV) realizované Jiřím Brabcem pak ukázaly, že ty s M(III) vykazují posun absorpčního maxima oproti M(IV) k větším vlnovým délkám. Z naměřené pozice absorpčního maxima Bk komplexu vůči Pu(IV) a Am(III) pak konzistentně s výpočty vyplývá, že připravený komplex obsahuje Bk ve stavu +IV, což bylo podpořeno i výsledky z hmotnostní spektrometrie.

PUBLIKOVÁNO ONLINE: **Nature Chemistry** - 11.04. 2017 | DOI: **10.1038/NCHEM.2759**

“Chelation and stabilization of berkelium in oxidation state +IV”

Gauthier J.-P. Deblonde, Manuel Sturzbecher-Hoehne, Peter B. Rupert, Dahlia D. An, Marie-Claire Illy, Corie Y. Ralston, **Jiri Brabec**, Wibe A. de Jong, Roland K. Strong and Rebecca J. Abergel

Pro více informací prosím kontaktujte:

Dr. Jiří Brabec, ÚFCH JH AV ČR, Dolejškova 3, 182 23 Praha 8, tel.: 266053276, jiri.brabec@jh-inst.cas.cz.

ÚFCH J. Heyrovského AV ČR, v.v.i.

Ústav byl zřízen k 1. 3. 1972 pod názvem Ústav fyzikální chemie a elektrochemie J. Heyrovského ČSAV. Vznikl sloučením Polarografického ústavu, který byl založen v roce 1950 a k 1. 1. 1953 začleněn do ČSAV, a Ústavu fyzikální chemie ČSAV,

Kontakt: ÚFCH JH AV ČR, v.v.i., Dolejškova 2155/3, 182 23 Praha 8

Tel.: 266053265, 604896480; kvetoslava.stejskalova@jh-inst.cas.cz; www.jh-inst.cas.cz.



který byl zřízen k 1. 1. 1955 z dřívější Laboratoře fyzikální chemie, založené v ČSAV k 1. 1. 1953. Současný název ústavu byl přijat k 1. 8. 1993. Od 1. ledna 2007 se ústav stal veřejnou výzkumnou institucí ve smyslu zákona č. 341/2005 Sb.

Předmětem činnosti ÚFCH JH je v první řadě badatelský výzkum ve fyzikální chemii včetně elektrochemie, v analytické chemii a v chemické fyzice, uskutečňovaný teoretickými (výpočetními) a experimentálními metodami. Ústav dále napomáhá uplatňování výsledků svého badatelského výzkumu v praxi. Významně se též ve spolupráci s vysokými školami podílí na výuce a vzdělávání vysokoškolských studentů a doktorandů.

ÚFCH JH je se svými téměř 200 zaměstnanci (s celkovým počtem úvazků 165), přičemž více než 75 procent jsou vysokoškolsky vzdělaní vědečtí a odborní pracovníci, jedním ze 6 ústavů chemické sekce II. vědní oblasti o živé přírodě a chemických vědách AV ČR (www.cas.cz). Více informací naleznete ve webové aplikaci ústavu s adresou www.jh-inst.cas.cz.