

Posudek práce

předložené na Matematicko-fyzikální fakultě
Univerzity Karlovy

- posudek vedoucího
 bakalářské práce
- posudek oponenta
 diplomové práce

Autor/ka: Adam Vavrečka
Název práce: Studium elektronových přeskoků v systému konjugovaných molekul metodami kvantové mechaniky.
Studijní program a obor: Fyzika
Rok odevzdání: 2023

Jméno a tituly vedoucího/opponenta: Mgr. Filip Šebesta, Ph.D.
Pracoviště: Katedra chemické fyziky a optiky, MFF UK
Kontaktní e-mail: filip.sebesta@mff.cuni.cz

Odborná úroveň práce:

- vynikající velmi dobrá průměrná podprůměrná nevyhovující

Věcné chyby:

- téměř žádné vzhledem k rozsahu přiměřený počet méně podstatné četné závažné

Výsledky:

- originální původní i převzaté netriviální kompilace citované z literatury opsané

Rozsah práce:

- veliký standardní dostatečný nedostatečný

Grafická, jazyková a formální úroveň:

- vynikající velmi dobrá průměrná podprůměrná nevyhovující

Tiskové chyby:

- téměř žádné vzhledem k rozsahu a tématu přiměřený počet četné

Celková úroveň práce:

- vynikající velmi dobrá průměrná podprůměrná nevyhovující

Slovní vyjádření, komentáře a připomínky vedoucího/oponenta:

Bakalářská práce Adama Vavrečky s názvem „Studium elektronových přeskoků v systému konjugovaných molekul metodami kvantové mechaniky“ se věnuje určení středních dob života dvou nejnižších excitovaných singletních stavů pro lineární trans-polyeny od ethenu po dokosaundekaen v roztoku n-hexanu. Navazuje na předešlé diplomové práce ve skupině prof. Burdy, kdy střední doby života singletních stavů pro studované systémy byly stanovoveny v plynné fázi. Určené hodnoty pro stav S_1 byly ale v porovnání s experimentem znatelně delší a do výpočtů bylo nezbytné zahrnout rozpouštědlo, což představuje náplň posuzované bakalářské práce. Jejím výsledkem je srovnání výpočtů na izolovaných molekulách (v plynné fázi), v roztoku n-hexanu pomocí hybridní QM/MM metody a dostupných experimentálních dat. Správné stanovení energetických hladin u polyenů však představuje náročný úkol a v práci bylo nutné využít několika pokročilých a moderních technik – multireferenčního popisu stavů z důvodu jejich biexcitovaného charakteru na úrovni CI, hybridní QM/MM metodou pro zahrnutí rozpouštědla a Tullyho dynamik s elektronovými přeskoky pro stanovení dob život. Celkově je posuzovaná práce z pohledu množství použitých technik nadstandardní na bakalářskou práci, přičemž metody byly autorem pochopeny na dostatečné úrovni pro dosažení správných výsledků.

Samotná práce je sepsána srozumitelně a čtivě s minimem překlepů vyskytujících se víceméně v posledních kapitolách. V rámci teorii jsou zmíněny základy technik využitých v rámci simulací, kdy bylo popsáno vše podstatné a použité v rámci provedených výpočtů. Detailně je především představena Bornova-Oppenheimerova aproximace, semiempirická metoda MNDO a Tullyho metoda elektronových přeskoků (surface hopping dynamika) včetně přeskálování rychlostí během přeskoků. U některých rovnic by mohlo být lépe vysvětleno použité značení – které indexy odpovídají obsazeným a neobsazeným orbitalům u metody konfigurační interakce nebo které z uvedených atomových orbitalů jsou centrované na jádru A a které na jádru B u popisu semiempirické metody MNDO. Věcné chyby se v textu téměř nevyskytují s výjimkou znaménka energetického členu pro popis vazby v harmonické aproximaci u molekulové mechaniky, kdy by tento člen neměl minimum, a prohození limit pro meziatomovou vzdálenost R_{AB} u aproximace dvouelektronových integrálů pomocí multipólového rozvoje, kdy pro $R_{AB} \rightarrow \infty$ by se správně měly výrazy blížit klasickým a pro $R_{AB} \rightarrow 0$ semiempirickým hodnotám integrálů. Doporučil bych detailnější popis obrázků s vysvětlením, jaká data jsou přesně zobrazena a to především v přílohách, aby byly grafy jasné i bez delšího dohledávání v textu. Zdroje byly citovány v odpovídajícím rozsahu.

Pro výpočty bylo využito několik kvantově-chemických programů – Gaussian, Newton-X, MNDO99 a MNDO2020 a molekulově-mechanických Amber a Gromacs a autor si musel osvojit jejich použití. Výpočty a analýza dat navíc vyžadovala i základní znalosti z Unixu a skriptování. Příprava modelovaných systémů, provedení simulací a analýza výsledných trajektorií je podrobně zdokumentována tak, že by bylo možné výpočty reprodukovat. Navíc je velmi jasně vysvětlen důvod nastavení jednotlivých parametrů s ohledem na předchozí publikace, což přispívá k věrohodnosti práce. Užitečné je i přiložení vstupních souborů do jednotlivých programů, kterých by bylo možno využít pro opakování simulací.

Výsledky jsou zpracovány přehledně a jsou diskutovány v logickém pořadí. Zde bych se zastavil pouze u použitého modelu. Střední doby života nejnižších singletních stavů S_1 a S_2 polyenů byly stanoveny fitováním modelu, jež předpokládá pouze přechod druhého singletního excitovaného stavu S_2 na první excitovaný stav S_1 a následně z tohoto stavu do základního stavu (viz rovnice 2.1 a 2.2 v posuzované práci). Jiné přechody nejsou uvažovány. V simulacích se ale v malém počtu objevují i přeskoky z druhého excitovaného stavu přímo do základního stavu stejně jako větší počet excitací. V posuzované práci je tato skutečnost diskutována s tím, že je potřeba kontrolovat výskyt deexcitací $S_2 \rightarrow S_0$ a excitací pro platnost modelu a jsou uvedeny

jejich počty. Především zpětné excitace $S_1 \rightarrow S_2$ se ale vyskytují ve významném počtu a to zhruba u 60 – 80 % trajektorií, což by mělo být zohledněno při analýze dat a model by se měl více přizpůsobit vývoji systémů. Ke snížení množství přeskoků mezi stavy S_1 a S_2 v rámci simulací by pravděpodobně také přispělo započtení korekcí pro dekoherenci stavů (např. Granucci, G.; Persico, M. *J. Chem. Phys.* **2007**, 126, 134114). Získané odhady středních dob života obou stavů jsou podrobně porovnány s experimentálními daty a předešlými výpočty na izolovaných molekulách. Především srovnání trendů pro jednotlivé sety dat a diskuse vlivu solventu je pečlivě provedená. Navíc bylo zoptimalizováno více jak sto geometrií odpovídajících kónickým intersekcím pro každý studovaný polyen, které byly následně analyzovány.

Celkově se jedná o nadstandardní bakalářskou práci s originálními výsledky a velkým rozsahem, která je sepsána srozumitelně s minimem chyb, kdy výsledky této práce po dokončení některých analýz mohou být publikovány formou článku. Navrhují proto hodnotit tuto práci stupněm výborně.

Případné otázky při obhajobě a náměty do diskuze:

- 1) Jaký algoritmus a jaký časový krok byl použit pro propagaci elektronové vlnové funkce? Jak by se prodloužil čas simulací, kdyby se tento časový krok ponechal a zkrátil se pouze časový krok u integrace klasických pohybových rovnic z 0,5 fs na 0,1 fs?
- 2) Které referenční konfigurace je potřeba uvažovat při MRCI výpočtech, abychom získali správný popis elektronových stavů polyenů, a s jakými referenčními konfiguracemi byly výpočty ve skutečnosti provedeny?
- 3) Je možné v programu Newton-X započítat korekci na dekoherenci stavů u Tullyho dynamik s elektronovými přeskoky? Byla tato korekce případně aplikována ve výpočtech?
- 4) Pokud by se do použitého modelu pro vývoj populací elektronových stavů zahrnula excitace $S_1 \rightarrow S_2$, jak by se to projevilo na rovnicích udávajících časový vývoj populací ve stavech S_1 a S_2 ? Dal by se model rozumně fitovat a získat z něj střední doby života stavů?

Práci

doporučuji

nedoporučuji

uznat jako diplomovou/bakalářskou.

Navrhují hodnocení stupněm:

výborně velmi dobře dobře neprospěl/a

Místo, datum a podpis vedoucího/oponenta:

V PRAZE DNE 14. 6. 2023

Silvia Gebesová