

Oponentský posudek diplomové práce pana

18. srpna 2023

**Bc. Ondřeje Tichého**

na téma

*Studium elektronových přeskoků v systému konjugovaných molekul metodami kvantové mechaniky*

Předkládaná práce se zabývá studiem nezářivé relaxace elektronově excitovaných stavů u dvou tříd molekul s konjugovanými vazbami - derivátů cytozinu a triazinu resp. u karotenoidů, a to se zahrnutím solvatačních efektů ve vodě resp. n-hexanu. Za tím účelem je použita neadiabatická molekulová dynamika na QM/MM úrovni s periodickými okrajovými podmínkami, přičemž jako QM metoda je použito semiempirické OMx-MRCI. Práce poskytuje rozsáhlé numerické výsledky, které jsou s výjimkou pokusů o simulaci druhého excitovaného stavu u karotenoidů v kvalitativní shodě s experimentálně zjištěnými dobami života excitovaných stavů.

Diplomand tak bezpochyby prokázal, že si osvojil znalosti o semiempirických kvantově chemických metodách a o technikách neadiabatické molekulové dynamiky a že zvládá použití těchto metod ve výpočetní praxi.

K předkládané práci mám jen drobné připomínky - v zásadě jde jen o několik podle mého názoru trochu zavádějících tvrzení či nepřesných formulací, které ale nepředstavují závažné nedostatky.

- V rovnici (1.7) potenciál  $U(R_j)$  by měl být totožný s  $E_e(R_j)$  v předchozí rovnici.
- Tvrzení o Slaterových funkcích dole na str. 8 "chybí jim však uzly" v tomto kontextu srovnání s Gaussovými funkcemi vyvolává dojem, jako by Gaussovy funkce (radiální) uzly měly - v tomto bodě jsou na tom však oba typy funkcí stejně.
- V rovnici (1.20) jsou překryvy  $S_{mn}$  Kroneckerovo delta, pokud se vychází z orthonormálních HF orbitalů, což autor předpokládá.
- Na str. 12 autor zmiňuje "tzv. úplnou MRCI metodu" - taková metoda se ovšem nepoužívá, protože by v ní jen každý determinant byl obsažen mnohokrát redundantně a neobsahovala by nic navíc vůči (jednoreferenční) úplné CI (přitom tuto redundanci v MRCI autor výše zmiňuje).
- V rovnici (1.36) chybí znaménko — má být  $F' = S^{-1/2}FS^{-1/2}$  - jinak by šlo o podobnostní transformaci a spektrum  $F'$  by bylo stejné jako spektrum  $F$  bez ohledu na matici  $S$ .
- Na str. 18 a jinde: "Klopmanovo-Ohnovo faktorem" není patrně jazykově spisovné - lepší by bylo "Klopmanovým-Ohnovým".
- V rovnici (1.65) a na pár dalších místech autor předpokládá platnost Hellmanova-Feynmanova teorému, ten však platí jen pro přesné vlnové funkce. Speciálně, při použití v kvantové chemii obvyklýchází AO centrováných na atomech HF teorém rozhodně nelze použít, ke gradientům přispívají i derivace dvuelektronových integrálů.
- Rovnice (1.66) je časová Schroedingerova rovnice, ale v tomto MD kontextu se obvykle používá bezčasový formalismus generující PES.
- V sekci 1.10 by mohlo být vysvětleno, proč Ehernfestova dynamika může být nefyzikální, proč se vlastně místo ní obvykle používá Tullyho metoda.
- Název sekce 1.11 "Tullyho elektronová dynamika" vyvolává dojem, jako by šlo o dynamiku elektronů, nikoli jader - v literatuře se spíše mluví o "Tully's (fewest switches) surface hopping", což je podle mne vhodnější.

- Ve vzorcích (1.74) a (1.87) je navzájem nekonzistentní pořadí indexů  $k, l$ .
- V sekci 1.13 by kromě Barbattiho práce z roku 2014 mohlo být citováno i jeho nové review o Newton-X z roku 2022.
- V sekci 2.1.2 autor mluví o použití Ehrenfestovy dynamiky, ale jen pro základní stav. Pokud uvažujeme jen jeden stav, jde o "obyčejnou" MD na jednom PES, Ehrenfestova dynamika je v triviálním režimu průměrování přes jediný stav a použití tohoto termínu je dle mého názoru zavádějící.

Během obhajovy bych též rád položil několik otázek:

- V rovnici (1.83) se obvykle integrand považuje na tom intervalu délky  $\Delta t$  za konstantní, takže vyčíslení integrálu je triviální. Autor neuvádí obvyklý finální vzorec bez integrálu, používal nějakou lepší aproximaci?
- V práci mi chybělo porovnání "stacionárních" absorpčních spekter spočtených metodami použitými pro MD s experimentem. Možná, že to bylo již publikováno v dřívějších článcích, ale i tak by bylo dobré je mít k dispozici v rámci této diplomové práce resp. při její obhajobě.
- V tabulkách počtu dokončených trajektorií mi chybí informace, s kolika počátečními podmínkami se začínalo (resp. kolik bylo neúspěšných trajektorií.) Trajektorie, které "havarovaly" např. kvůli nekonvergenci SCF mohou, alespoň v principu, ukazovat na nějaký reakční kanál, např. disociaci vazby, což právě k problémům s konvergencí vede, a je tedy vhodné analyzovat, co se v těchto trajektoriích děje. Fakt, že počet úspěšných trajektorií velmi závisel na délce kroku podle mého názoru indikuje, že by se snad mohlo dát dosáhnout zlepšení úspěšnosti vyladěním parametrů pro konvergenci SCF.
- Nejsem odborník na modelování kapalin, ale rozdíly hustot v Tab.1 a jejich časové fluktuace v Grafu1 se mi zdají ne úplně malé. Je to možná malou velikostí simulační cely? Pro účely popisu solvatace to patrně nevádí, ale jaké shody s experimentální hustotou se dosahuje v MD určené pro simulaci vlastností kapalin?
- Není citován zdroj pro "správné pořadí charakterů excitovaných stavů" u karotenoidů na str. 51, jaké metody slouží jako "benchmark"?
- V závěru autor píše, že plánuje lépe popsat dynamiku vyšších excitovaných stavů karotenoidů - máte již nějakou konkrétní ideu, jak toho dosáhnout?

Přes uvedené drobné nedostatky je třeba konstatovat, že předložená práce je odborně fundovaná, zajímavá a je sepsána velmi pečlivě a hezkým stylem. Práce přináší nové výsledky, které jsou nepochybně kvalitní a již prošly standartním recenzním řízením v mezinárodních impaktovaných časopisech a byly nedávno publikovány. Z výše zmíněných důvodů doporučuji tuto diplomovou práci k obhajobě a navrhuji známku "výborně".

Praha, 18. 8. 2023

Doc. Mgr. Jiří Pittner, Dr. rer. nat., DSc.