



Posudek oponenta diplomové práce

Autor: Bc. Roman Staňo

Study programme: Chemistry

Study branch: Physical chemistry

Název práce: Vliv acidobazických rovnováh na asociační chování polyelektrolytů

Oponent: RNDr. Jan Heyda, Ph.D.

První část předložená diplomová práce prezentuje vývoj pokročilého modelu, Grandkanonického reakční souboru, kombinujícího Monte-Carlo kroky s Langevinovskou dynamikou a zároveň zahrnující krok chemické reakce. Druhá část práce pak prezentuje využití tohoto modelu při studiu několika komplexních systémů (na zhrubené úrovni), kde důležitou roli hraje vliv pH; obsahujících slabý polyelektrolyt (PE), ionty, a případně další komponenty. Tak jsou postupně představena témata: 1) Tvorba koacervátů a distribuce mono- a multivalentních iontů mezi vodnou a polymerní fází. 2) Afinita multivalentních iontů k slabým PE v čistých a směsných roztocích solí. 3) Ovlivnění stupně ionizace krátkých peptidů přítomností fragmentů DNA. 4) Tvorba a studium vlastností reverzibilních gelů tvořených slabými PE.

Je vhodné zdůraznit, že některé části práce již byly publikovány v *Soft Matter* 2020 (SNUK20), část práce (4) byla provedena v rámci stáže ve skupině prof. Holma.

Předložená diplomová práce je sepsána v angličtině. Práce obsahuje jen minimum gramatických chyb (čárky kolem *however*), tradičně problematické používání členů je zde na velmi dobré úrovni. Práce je psána pečlivě s jasně vymezenou motivací. Vzhledem k rozsahu práce (93 stran textu) oceňuji zahrnutí dílčích úvodů a závěrečných shrnutí.

Metodický úvod práce je velmi detailní a věřím, že dobře poslouží i mnoha mladším členům skupiny jako první ale i opakované čtení o modelování polyelektrolytů. Těžištěm této části je představení speciálních souborů: Constant-pH, Reaction, a Grand-reaction a dále metod pro výpočet chemického potenciálu. Práce také zavádí tradičně měřené veličiny, škálovací koncepty a zmiňuje některé *mean-field* postupy pro charakterizaci studovaných systémů, což dále umožňuje konfrontování jejich předpokladů a predikcí se simulačními výsledky.

Výsledky práce jsou přehledně rozděleny do 4 podkapitol. V těchto jsou prezentovány ve formě grafů, diskutovány v kontextu simulací jiných skupin, *mean-field* teorií, případně vztaženy k experimentálními datům.

Rád bych kandidátovi položil několik otázek a prosil bych o jejich zodpovězení, např. během prezentace.

1) Na straně 10 autor píše, že kondenzace protiontů na PE je fázovým přechodem 2. druhu. Mohl by toto tvrzení více rozvést? Pojem “kondenzovaného protiontu” lze netriviálně definovat jen u lineárního PE – viz práce Manning, příp. Deserno&Holm. Zajímal by mě názor autora (v kontextu níže přiloženého článku) na “kondenzaci protiontů” na hvězdovitých PE, které po kolapsu už fakticky nejsou 1D PE.

Bruno H. Zimm & Marc Le Bret (1983): Counter-Ion Condensation and System Dimensionality, *Journal of Biomolecular Structure and Dynamics*, 1:2, 461-471



2) Jsou výsledky (partitioning between reservoir and coacervate) v obr. 4.4 a diskuse pod ním konzistentní s entropickým “counterion-release” mechanismem diskutovaném dříve?

Lze “counterion-release” mechanismus využít i pro interpretaci simulačních výsledků v obr. 4.9?

3) V několika výsledcích, např. obr. 4.7 se používá pojem “charge condensation,” který se projevuje ve velkém obohacení iontů (až 10x pro 3+ cation) uvnitř asymetrických coacervátů oproti rezervoáru. Bylo by vhodné vyhodnotit, kolik z těchto iontů je triviální kompenzace náboje a kolik je skutečný přebytek/excess “soli”? Důvodem je, že pouze excess ionty ovlivňují chemický potenciál solutů (viz Kirkwoodova-Buffova teorie).

4) Obrázek 4.18 poukazuje (porovnáním distribuce 1+ a 3+ iontů) na deficitní popis distribuce protiiontů pomocí Donnanova modelu, tj. v zanedbání ion-ion korelací. Vzhledem k tomu, že jde o analýzu simulačních dat, zdá se mi, že velkou část pozorovanému rozdílu lze naopak připsat odlišnému conformačnímu ensamble PE v těchto dvou solích, viz obr. 4.12 a 4.14.

5) Z textu práce mi není jasné, zda pH bylo počítáno z c_{H^+} , nebo z a_{H^+} . Prosím o vysvětlení.

6) Podle mého názoru, obsahují rovnice 1.14 ($d \times i$), 1.16 (chybí \ln) a 1.17 (+/-) chyby/překlepy. Motivace k použití pK_A alaninu (=9.87) na str. 80 je zvláštní. Očekával bych dvě pK_A odpovídající $-NH_2$ a $-COOH$ skupinám.

Předložená práce dokazuje, že si student osvojil široký arzenál simulačních technik, které umí vhodným způsobem aplikovat na komplexní systémy, ve kterých hrají klíčovou roli elektrostatické interakce.

Z výše uvedeného je patrné, že předloženou práci plně **doporučuji k obhajobě** a hodnotím ji známkou **výborně**.

V Praze, 3. 9. 2020
Jan Heyda