

Posudek oponenta na disertační práci RNDr. Roberta Váchy

*Molecular Simulations of Surfaces of Aqueous Solutions*

Předložená práce je rozsáhlou studií chování iontů i jiných látek na povrchu vody či v interakci s membránou nebo proteiny. Hlavní metodou studia je klasická molekulární dynamika doplněná kvantovými výpočty (a v mnoha případech experimentem, který prováděli spolupracovníci). Počet prací, 18 (z čehož je 8× doktorand prvním autorem) je impozantní a svědčí o mimořádných schopnostech doktoranda. Práce byly publikovány většinou v renomovaných časopisech a prošly recenzním řízením, a proto na mě již mnoho práce nezbylo – doktorand prokázal několikanásobně schopnost vědecké práce.

Vlastní disertace je velmi stručně komentovaným souborem zmíněných 18 prací. V úvodu jsou vloženy použité MD metody; na můj vkus příliš stručně, resp. jsou pouze zopakovány nejjednodušší principy MD a stavby silových polí, což je standardní učebnicový materiál, zatímco mnoho speciálnějších postupů použitých v práci není ani zmíněno (pressure tensor a povrchové napětí, polarizovatelnost). Následuje opět stručný úvod do problematiky náboje povrchu vody a dalších studovaných systémů a stručný přehled výsledků.

K diskusi mám následující dotazy:

- V práci ani člancích není uvedeno mnoho parametrů simulací a detaily metod. Doktorand v této nemístné stručnosti není žádnou výjimkou, naopak v poslední době se v simulačních studiích kromě jména simulačního balíku člověk nic nedozví. Přitom molekulární dynamika je plná různých aproximací až záludností, které ovlivňují přesnost výsledků. Kokrétně:
  1. Jaké jsou typické korelační časy použitého Berensena termostatu? Nepatřím sice mezi skalní zastávce Nosé-Hooverova termostatu (jako někteří recenzenti v PCCP nebo MolPhys) a sám ho používám, avšak příliš krátká relaxační doba může vést k porušení ekvipartičního principu (různé množství energie v rotačních a ostatních stupních volnosti); podobně se projevuje příliš dlouhý integrační krok. Sledoval jste nějak splnění ekvipartičního principu?
  2. Podobný dotaz pro Berensenuv barostat. Zde nesprávný poměr obou korelačních časů může vést k mechanické nestabilitě systému. Bylo přeskálování systému prováděno vzhledem k těžištím molekul (viz též bod 4)? Toto je zvláště podstatné u simulací proteinů [PMAS 103 15440, (2006)]; typ barostatu zde není vůbec zmíněn, je však zmíněna dynamika s vazbami pomocí algoritmu SHAKE. Přeskálování celé konfigurace (vzhledem k atomům) barostatem vede k porušení délek vazeb, které sice SHAKE vyrovná, ale za cenu změny tvaru molekuly, je proto nutné mít velmi dlouhou časovou konstantu barostatu (velkou hmotnost „virtuálního pístu“). Setkal jsem se proto s pracemi, kde pro podobné systémy byl použit skutečný píst, nikoliv přeskálování. Můžete uvést detaily implementace barostatu?
  3. Jak byla implementována polarizovatelnost? Jak byly integrovány pohybové rovnice? Opět platí, že některé metody jsou dosti nepřesné.
  4. Jak byl implementován pressure tensor? Na úrovni těžiště či atomů? Pomocí virtuální změny objemu a tvaru simulační buňky?
  5. Sledoval jste nějak přesnost Ewaldovy sumace? Např. stopa pressure tensoru pro elektrostatické síly (počítané v pracích pomocí Ewaldovy sumace s aplikací FFT v k-prostoru, v čemž je ukryta spousta aproximací) se má rovnat podle

virialového teorému elektrostatické energii. Toto je poměrně silný test přesnosti výpočtů a pokud se pressure tensor stejně počítá, je již zadarmo.

- K článku PCCP 9, 4736 (2007):  
V článku se studuje m.j. disociace vody. Zatímco existence hydronia a hydroxylu blízko sebe vede rychle k anihilaci, opačný proces nebyl pro velkou aktivační energii pozorován. Patrně se tedy ve vodě vyskytují po nějakou dobu páry hydronium–hydroxyl blízko sebe; jsou-li blízko sebe, je aktivita obou složek menší než u volných iontů, tj. nepůsobí tolik v procesech řízených aktivitou iontů (stanovení pH), mohou však přesto působit svým nábojem. Koncentrace iontů ve vodě je tedy větší než  $10^{-7}$  M. Může mít toto nějaký vliv na sporný náboj povrchu vody?  
Difuzivita vody uvedená v článku pro 298 K je špatně, viz ref. 50. Odkazovaná ref. 51 nemá nic společného s difuzivitou vody.
- Nepracuji aktivně v oblasti kvantové chemie, nicméně jsem žil v domnění, že kvantové metody se dělí na dvě skupiny: *ab initio*, nazývané tak proto, že jediným vstupem jsou základní konstanty a atomová čísla, a DFT, které využívají funkcionál hustoty obsahující jisté parametry nastavené, lidově řečeno „tak, aby to chodilo“. V práci (v několika člancích) se však mluví o *ab initio* DFT. Prosím o upřesnění.
- Pokusy o klasický model vody s disociací byly činěny, kdysi byly nazývány „central force models“. Z novějších by se mohl hodit model *A fully polarizable and dissociable potential for water* by E. Lussetti, G. Pastore, and E. Smargiassi: Chemical Physics Letters 381 (2003) 287-291.

Na závěr bych poznamenal, že v zájmu ochrany našich lesů i páteře postarších recenzentů bych doporučoval takto rozsáhlou práci tisknout oboustranně.

*Práci jsem prostudoval a doporučuji ji k obhajobě.*

doc. RNDr. Jiří Kolafa, CSc.  
ÚFCH VŠCHT Praha

3. 6. 2009