

V Praze, 25. května 2009

Re: Posudek na diplomovou práci Bc. Róberta Sedláka “*Ab initio* kvantově chemická studie fenylacetylenových komplexů” obhajované na katedře fyzikální a makromolekulární chemie.

Předkládaná diplomová práce pojednává o přesných výpočtech interakčních energií a volných entalpií (ΔG) molekuly fenylacetylenu s malými ligandy (vodou, metanolem, amoniakem, metylaminem, a trimetalborazanem) a jejich srovnání s experimentálními infračervenými spektry. Začneme-li hodnocení formální stránkou, lze konstatovat že styl, úprava i jazyk (práce je psána v anglickém jazyce) jsou na vysoké úrovni. Práce je doplněna třemi přílohami, ve kterých lze nalézt jednu publikaci již vyšlou a dva rukopisy k publikování odeslané či přijaté, což považuji za hmatatelný důkaz kvality práce (i přes to, že první práce s předloženou diplomovou prací přímo nesouvisí).

Jak bylo uvedeno výše, obsahem práce jsou přesné kvantově-chemické výpočty rozšiřující naše poznání základních parametrů slabých mezimolekulových interakcí. Fenylacetylen se jeví jako vhodný modelový systém neboť skýtá několik odlišných možností pro interakci s jiným ligandem (skrze π -elektronovou hustotu na benzenovém kruhu, tedy jako akceptor X-H - nejčastěji C-H - vazby, π -elektronovou hustotu na C \equiv C vazbě a konečně skrze terminální C-H skupiny jako donory vodíkové vazby). Použitou metodikou je protokol, který bych se nebál nazvat „školou Prof. Hobzy“, tedy vyzkoušené extrapolační schéma, které nás přibližuje k tzv. CCSD(T)/CBS limitě (CBS ... complete basis set). Použití těchto schémat je plně odůvodněné požadovanou přesností, kdy interakční energie se pohybují mezi 5-15 kJ.mol⁻¹, jejich rozdíly pak ještě o řád níže. Přesto, že porovnání s experimentem je nepřímé, je povětšinou dosažen uspokojivý soulad, snad jen s výjimkou komplexu metylaminu. Velice oceňuji snahu o rozložení interakčních energií do jednotlivých příspěvků. Toto nám umožňuje pochopit fyzikální podstatu studovaných interakcí, rovněž tak úvahy a výpočty volných entalpií (ΔG).

Podle mého názoru si diplomant při vypracování diplomové práce vedl více než zdatně, osvojil si metody a postupy výpočetní chemie na výborné úrovni, včetně prezentace výsledků. Splnil tím cíl diplomové práce a tuto pak jednoznačně doporučuji k dalšímu řízení.

Níže uvádím celou řadu drobných připomínek, které mohou posloužit jako náměty pro další práci diplomanta, či upozorňují na drobné nedostatky v diplomové práci. Některé z nich (uvádím je ve výčtu jako první) pak mohou iniciovat diskusi při vlastní obhajobě diplomové práce. Tyto připomínky však v žádném případě nesnižují výbornou kvalitu předložené diplomové práce.

Obecné poznámky:

(1) Jelikož ve všech případech byly prováděny výpočty vibračních frekvencí (normálních modů v harmonické aproximaci), trošku postrádám přímé srovnání vypočtených frekvencí s naměřenými spektry, či minimálně diskusi, proč je toto srovnání obtížné provést (zmínku lze nalézt pouze v příloženém rukopise č. 3).

(2) Na straně 16 se diskutuje o protonové afinitě, kyselosti či zásaditosti studovaných látek. Mohl by diplomovat stručně popsat a vysvětlit jednotlivé pojmy? Uvedení experimentálních protonových afinit v plynném stavu (věřím, že pro některé ze studovaných látek je lze dohledat) by zcela jistě podpořilo některé argumenty kvantitativně.

(3) Co znamená „Fermi resonance coupling“ mezi vibračními mody? Uvítal bych (v sekci Background) 2-3 stránky popisující experimentální metody, ke kterým se výpočty vztahují. Podrobný popis nelze nalézt ani v přílohách, ve kterých se odkazuje na starší práce Patwari *et al.*

(4) Téměř všechny členy v DFT-SAPT rozvoji mají svoji fyzikální podstatu. Domnívám se, že tato pramení z multipólového rozvoje interagujících subsystémů (použitím poruchové teorie)? Co však znamená člen δHF ?

(5) Čistě ze zvědavosti, jaký je správný název molekuly $(CH_3)_3NBH_3$? Nalezl jsem několik možností, vč. „trimethylborazane“?

(6) Uvítal bych poznámku o přesnosti použitých metod. I když je metoda CCSD(T) zřejmě nejpresnější použitelná, domnívám se, že je obtížné očekávat menší chybu než cca $2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. To lze demonstrovat na tabulce 4.3, kde hodnota $E_{CCSD(T)/CBS}$ je primárně určena MP2 hodnotou. Domnívám se, že i přesnost extrapoláčních schémat je limitována. Co se týká

tabulky 4.3., chtěl bych se též dotázat, proč pro molekulu $(\text{CH}_3)_3\text{NBH}_3$, která představuje největší systém ze všech studovaných byly použity pouze dvě výchozí geometrie?

(7) Nelíbí se mi hypotéza o „kinetic trapping“ jako vysvětlení rozporu mezi teorií a experimentem. Buď musíme tento efekt uvažovat pro všechny systémy, a nějak ho (alespoň kvalitativně) diskutovat nebo ho vynechat i u metylaminu, kde došlo k rozporu s experimentem. Co mimochodem přesně tento efekt znamená?

Drobné poznámky a komentáře sloužící jen pro potřebu diplomanta

(i) Lépe „interaction partners“ než „reaction partners“.

(ii) Str. 14: ref. 18 mi na tomto místě přijde nevhodná. Očekával bych místo toho nějaký souhrnný článek.

(iii) Mnoho zkratk není v práci uvedeno při jejich prvním výskytu (PW, PMA, atd...)

(iv) Členění kapitoly 3 mě přijde trošku umělé a nešikovné.

(v) Co znamená spojení „density-fitting used consistently“ (str. 20). Domnívám se, že minimálně pro CCSD(T) metody žádné „density-fitting“ použito nebylo?

(vi) Věta „...including ZPE we pass to interaction enthalpy“ je nepravdivá. Přidáním ZPE stále zůstáváme u vnitřní energie, pro získání entalpie musíme přidat člen pV .

(vii) str. 22: „we implemented“? Nemá být „we used“?

Dr. Lubomír Rulíšek

ÚOCHB AV ČR, Praha