



Praha, 17. srpna 2012

Posudek dizertační práce pana **Mgr. Onřeje Maršálka**

na téma

Structure and dynamics of electronic defects in liquid water

Hlavním tématem předložené dizertační práce pana Mgr. Onřeje Maršálka je studium dynamiky ultrarychlých procesů následujících po fotoionizaci vody a vlastností solvatovaného elektronu a kationické "díry". Byly studovány jak klastry, tak i voda v kapalně fázi (s periodickými okrajovými podmínkami). Jedná se tedy o téma z hlediska současné chemie zajímavé a důležité, které prohlubuje porozumění radiační chemii klastrů vody a vodných roztoků a souvisí např. i se zajímavým tématem sekundárního radiačního poškození DNA.

Práce se skládá z pěti kapitol a je k ní přiloženo šest publikovaných článků, na nichž je pan Mgr. Maršálek prvním autorem či spoluautorem. První kapitola podává stručný úvod do problematiky ionizace vody fotony a vysokoenergetickými elektrony a přehled relevantních experimentálních a teoretických studií. Druhá kapitola pojednává o metodách použitých v této práci, což je klasická molekulová dynamika na bázi empirických silových polí, DFT metoda s korekcí na self-interakci a disperzi a jejich QM/MM kombinace. Pro simulaci časově závislých spekter byla použita též EOM-IP-CCSD metoda. Pozornost je rovněž věnována důležitému tématu analýzy trajektorií a charakterizace rozložení náboje nepárového elektronu. Jádrem práce, kde se nachází originální přínos autora, jsou následující dvě kapitoly: Třetí kapitola se zabývá dynamickými procesy následujícími po fotoionizaci vody. Je ukázáno, že výsledky pro klastry vody nelze extrapolovat do kapalně fáze, neboť fotoionizace nastává vždy na povrchu. Proto byly provedeny simulace s periodickými okrajovými podmínkami, včetně simulace časově závislého elektronického spektra. Jedna sekce této kapitoly je věnována optimalizaci "range-separated" hybridního funkcionálu tak, aby pokud možno vyhovoval Koopmansově teorému pro daný soubor geometrií. Čtvrtá kapitola je pak věnována studiu elektronu hydratovaného v klastrech i v kapalně vodě. Jsou ukázány odlišnosti chování hydratovaného elektronu v klastrech o laboratorní teplotě a v (experimentálně dostupných) studených klastrech. Byla rovněž studována reakce hydratovaného elektronu s hydratovaným protonem za vzniku atomárního vodíku. Následně autor popisuje studii hydratovaného elektronu v kapalně vodě pomocí QM/MM techniky a periodických okrajových podmínek; tato část výzkumu ale ještě nebyla zcela dokončena a publikována. Poslední kapitola pak představuje závěr shrnující dosažené výsledky a náměty pro budoucí studie.

Po formální stránce je práce velmi pečlivě zpracovaná a je vidět, že autor výborně ovládá odbornou angličtinu. Použité metody plně odpovídají state-of-the-art v oboru a představují maximum

dosažitelné pro systémy této velikosti na dnes dostupných počítačích. Vhodnost použitého DFT funkcionálu byla ověřena srovnáním s EOM-IP-CC výpočty v dostatečně velké bázi. Výsledky této dizertace představují bezpochyby nové vědecké poznatky, přínosné k tématice ionizačních procesů ve vodném prostředí, jež hraje důležitou roli v celé řadě chemických procesů. Zajímavé je i vysvětlení závislosti některých vlastností klastrů vody na teplotě podané v této práci a upozornění na fakt, že tudíž nelze extrapolovat vlastnosti solvatovaného elektronu z experimentálních výsledků pro klastry o nízké teplotě a získat tím správné výsledky pro kapalnou fázi.

K práci nemám žádné zásadní připomínky, nicméně při jejím čtení mne napadlo několik otázek, které bych rád během obhajoby položil:

- Bylo by podle Vašeho názoru možné (a výpočetně schůdné) zahrnout kvantové efekty pohybu jader do Vašich simulací pomocí techniky "multiple spawning"?
- Vliv kvantových efektů jader by bylo možné ovšem zmenšit použitím těžké vody, což by bylo zřejmě jednoduché simulovat. Existují v literatuře nějaké odpovídající experimentální práce?
- Je známo, zda jsou excitované stavy hydratovaného elektronu dostatečně energeticky vzdálené od základního stavu (pro relevantní geometrie), nebo by mohly neadiabatické efekty hrát nezanedbatelnou roli?
- Zkoušel jste spočítat FFT autokorelační funkce rychlostí pro klastry vody o různé teplotě jako charakterizaci jejich tuhého/kapalného charakteru a srovnat to se závislostí vlastností hydratovaného elektronu na teplotě?

Závěrem nezbyvá než konstatovat, že předložená práce prezentuje výzkum na světové úrovni, jehož výsledky již prošly recenzním řízením v prestižních mezinárodních časopisech a byly publikovány, přičemž pan Mgr. Maršálek je prvním autorem pěti z šesti přiložených článků. Jsem si jist, že kandidát touto dizertací prokázal schopnost samostatné vědecké práce v teoretické chemii a dosáhl výsledků plně opravňujících udělení doktorského titulu. Vřele tedy doporučuji práci k obhajobě a po jejím úspěšném absolvování navrhuji udělení titulu Ph.D. předkladateli této práce.

Mgr. Jiří Pittner, Dr. rer. nat.
Ústav fyzikální chemie J. Heyrovského AV ČR, v.v.i.
Dolejškova 3
CZ-18223 Praha