

Oponentský posudok k diplomovej práci **Bc. Mateja Švaňu** s názvom **“Study of Diradicals By Explicitly Correlated Multireference Coupled Clusters Methods”**.

Bc. Matej Švaňa vypracoval diplomovú prácu zaoberajúcu sa porovnaním a aplikáciou multireferenčných metód spriahnutých klastrov so zahrnutím explicitnej korelácie na štúdium konvergenencie absolútnych a relatívnych energií vybraných molekulových štruktúr, kľúčových v procese izomerizácie cyklopropánu na propén. Problematika rozpracovaná v diplomovej práci je zaujímavá a aktuálna z niekoľkých hľadísk, či už je to porovnanie jedno- a multireferenčných metód spriahnutých klastrov, analýza vplyvu zahrnutia explicitnej korelácie, ako aj v neposlednom rade, získanie doposiaľ najpresnejších relatívnych energií intermediátov spomínanej izomerizácie cyklopropánu na propén. Kombinácia multireferenčných metód spriahnutých klastrov s explicitnou koreláciou je pomerne nová a množstvo publikovaných (nie len) chemicky zaujímavých štúdií týmito metódami je zatiaľ málo. Aplikácia na tak intenzívne, či už experimentálne alebo teoreticky, študovanú reakciu akou je izomerizácia cyklopropánu je teda veľmi šťastnou voľbou jednak pre demonštráciu užitočnosti, ako aj popularizáciu tohto prístupu. Z výsledkov práce je zrejmé, že multireferenčný popis diradikálu trimetylénu, ako intermediátu izomerizácie, na úrovni spriahnutých klastrov, skonvergovaný k limitu úplnej bázy, je kľúčom k presnej a spoľahlivej predpovedi mechanizmu študovanej izomerizácie.

Predkladaná diplomová práca je vypracovaná v anglickom jazyku, pričom úroveň jazykového spracovania vzhľadom na vek a skúsenosti diplomanta vysoko oceňujem. V pomerne detailne spracovanej teoretickej časti práce, diplomant ďalej jasne demonštroval, že je v nadštandardne náročnej problematike multireferenčných metód spriahnutých klastrov so zahrnutím explicitnej korelácie dobre zorientovaný. Aj keď diplomant v práci príliš nediskutuje technické detaily získania výsledkov, z vlastnej skúsenosti môžem predpokladať, že rozhodne nešlo o rutinné výpočty, ale výpočty vyžadujúce si zručnosť aj v oblasti programovania a správy vysoko-výkonnej výpočtovej techniky. Isté rezervy v kvalite práce, by sa snád' dali nájsť, napríklad už v spomínanej strohej diskusii technických detailov. Čitateľov práce by mohlo zaujímať, aká bola časová náročnosť výpočtov k prezentovaným výsledkom, obzvlášť z hľadiska porovnania jedno- a multireferenčných výpočtov, či bola a s akou účinnosťou využitá paralelizácia a pod. Taktiež by som v tabuľkách, či už absolútnych ako aj relatívnych energií, ocenil (kde je to možné), separátne vyhodnotenie príspevkov prislúchajúcich vyššiemu ako druhému rádu poruchového rozvoja, t.j. CCSD-MP2, v zmysle tzv. “focal-point” analýzy. Táto separácia by umožnila transparentnejšie porovnanie efektu veľkosti bázy na úrovni druhého poriadku poruchového rozvoja, “post-MP2”

príspevku mono- a biexcitácii ako aj poruchového zahrnutia triexcitácií. Ďalej v obrázkoch 3.5-3.8, demonštrujúcich rýchlosť konvergencie vypočítaných energií s veľkosťou bázy, by možno bolo vhodnejšie použitie logaritmickéj škály. Zaujímavé by bolo taktiež porovnať výsledky s výpočtami na úrovni UCCSD(T) v blízkosti limitu úplnej bázy.

Na záver dodávam, že práca spĺňa všetky nároky kladené na diplomovú prácu, doporučujem ju ako podklad k obajobe a hodnotím ju stupňom "A".

Do diskusii mám nasledujúce otázky:

- 1) Úvodom kapitoly 3 autor uvádza, že najnižší singletový a tripletový stav trimetylénu sú si energeticky blízke. Má autor k dispozícii rozdiel energií týchto stavov aj na najvyššej teoretickej úrovni použitej v tejto práci? Je predpoklad, že základný stav trimetylénu je singletový, podložený dostatočne presnými teoretickými predpoveďami?
- 2) Ako výrazné je navýšenie výpočtovej záťaže pri zahrnutí explicitnej korelácie v multireferenčných metódach spriahnutých klastrov?

V Bratislave, 28. 8. 2013

Mgr. Michal Pitoňák, PhD.

