

Oponentní posudek diplomové práce Bc. Jakuba Langa
Aplikace explicitně korelovaných multireferenčních metod spřažených klastrů

Metoda spřažených klastrů (CC) patří mezi nejčastěji používané a nejpřesnější přístupy ke studiu elektronové korelace, což představuje klíčový problém kvantové chemie. Tyto metody zaznamenaly pozoruhodný úspěch v přesné predikci energetiky i spektroskopických charakteristik menších molekul a získané výsledky pro jednotlivé systémy se často používají jako referenční data pro ostatní kvantověchemické metody. V posledních zhruba dvaceti letech byly vyvinuty různé multireferenční (MR) verze metody CC, které mají zásadní význam pro studium molekul v nerovnovážných konfiguracích nebo v kvazidegenerovaných stavech. Metody využívající explicitně korelované funkce se používají už od pionýrských dob kvantové mechaniky, ale od 90. let minulého století zaznamenávají výraznou renesanci v různých oblastech fyziky a chemie vícečásticových systémů. Cílem diplomové práce J. Langa byly aplikace multireferenčních MRCC metod včetně explicitně korelovaných výpočtů.

Práce se zabývá zejména dvěma problémy: MRCC výpočty tranzitních stavů izomerace bicyklobutanu (BCB) a explicitně korelovanými výpočty molekuly tetramethylenethanu (TME). Nejvíce místa je věnováno teoretickému úvodu do studované problematiky a potřebnému kvantověchemickému aparátu (zhruba 30 stran); vlastní výsledky a diskuse řešení obou výše zmíněných problémů jsou prezentovány na 17 stranách. Co se týče členění práce, úvodní kapitola obsahuje vedle vlastního úvodu i stručný nástin některých základních kvantověchemických pojmů. Bylo by vhodnější tuto partii zahrnout do další kapitoly věnované teoretickému úvodu. Některé pojmy uvedené v této části jsou zbytečné (např. Hartreeho součin), naopak např. pojem Bornova-Oppenheimerova aproximace v práci zcela chybí. Poněkud širší zmínku by zasluhovaly i metody CASSCF či CASPT2, jež autor používá.

Z dalších drobnějších připomínek či chyb uvádím tyto:

- a) Drobné nepřesnosti, např. v definici korelační energie (str. 21), či neúplný (nebo ne zcela vhodný) text k některým obrázkům, např. u obr. 1.1 (diagram rozdělení energie).
- b) Bylo by vhodné v práci uvést seznam použitých zkratk (některé, jako např. IRC,

nejsou v textu vysvětleny) a naopak vypustit zbytečný seznam obrázků a tabulek.

- c) Zbytečné a nevhodné užívání anglických pojmů ve slovenském textu: Např. v názvu práce je uvedena metoda spřažených klastrů avšak v textu se používá výlučně anglický termín; místo pojmů full CI, state specific, coupling příspěvky, triple korekcie, okupované MO, occupation number, clusterové operátory, rezolucie jednotky atd. lze dobře použít slovenské (české) označení. (Někdy se však anglickým pojmům nelze dost dobře vyhnout; buď nejsou zavedeny nebo působí šroubovaně.)
- d) Často jsou některá adjektiva psána chybně počátečním velkým písmenem, např. ve slovech Coulombický, Gaussovský, Hartree-Fockovský. Slovo hamiltonián by se ve slovenštině i češtině mělo psát malým písmenem.
- e) Autor používá neobvyklou (a nepříliš vhodnou) konvenci pro citace, kde v závorce uvádí číslo stránky. Krom toho citace obsahují nemálo překlepů.

Diplomová práce J. Langa přináší řadu cenných výsledků. Co se týče druhého problému, bylo by zajímavé vypočítat hodnotu singlet-triplet štěpení pro TME a porovnat s jinými MRCC údaji.

Otázky k diskusi: 1. Autor zaznamenal konvergenční problémy zejména při výpočtu molekuly BCB. Lze je připsat tzv. vnuceným (“intruder”) stavům? Byl tento problém podrobněji analyzován? 2. Při výpočtu aktivačních bariér BCB dává nejlepší výsledky metoda MR MkCCSD(T) s CASSCF orbitaly (v porovnání s metodou MR BWCCSD(T) a s použitím HF orbitalů. Je tento výsledek obecnější povahy (ve srovnání s dříve studovanými systémy)?

Souhrnně konstatuji, že předložená diplomová práce je kvalitním příspěvkem k metodě spřažených klastrů a přináší řadu velmi hodnotných výsledků. Proto doporučuji diplomovou práci Jakuba Langa k přijetí k obhajobě.

Doc. RNDr. Jiří Fišer

KFMCh PřF UK

Praha, 27.5. 2014.