

Posudek oponenta na disertační práci Martina Muchy  
*Modeling of Structure and Dynamics of Liquid Clusters and Surfaces*

Obor fyzikální chemie povrchů se nyní prudce rozvíjí. Důvodem jsou jednak nové spektroskopické metody, jednak pokrok v technologii výpočtů – kvantové metody (DFT) a molekulární simulace. Jednotlivou myšlenkou předložené práce je vliv polarizovatelnosti velkých aniontů na jejich tendenci se přesunout k povrchu vodného roztoku. Výsledky jsou významné např. v chemii atmosférických aerosolů.

Práce se skládá ze sedmi článků a komentáře. Články kombinují experiment, kvantové výpočty a simulace metodou molekulární dynamiky (MD). Doktorand prováděl v tomto komplexním týmovém výzkumu MD výpočty a na ty je zaměřen i podrobný komentář. Jak vyplývá z výsledků i z faktu, že v prestižním “feature article” v *J. Phys. Chem.* je prvním autorem, je jeho příspěvek klíčový.

Práce prošla tedy nepřímo recenzním řízením v několika časopisech a ani já nemám žádné zásadní námítky a považuji práci za velmi kvalitní. Jako náměty do diskuse uvádím:

1. Polarizační katastrofa, tj. divergence rovnic pro self-konzistentní řešení pole indukované dipóly, vypovídá o nepřesnosti použitého silového pole. Z tří existujících metod (kromě zmenšení polarizovatelnosti), jak tento problém řešit (polarizovatelnost závislá na vzdálenosti [Madden], “shell-core” model [Akdeniz, Tosi], saturovaný polarizovatelný dipól), si autor vybral třetí, podle svých zkušeností nejméně přesnou možnost. Důvodem jsou příliš velké silové konstanty vibrací pro vázané páry kation-anion, tj. potenciálová jáma je příliš úzká.
2. Polarizovatelnost dlouhých aniontů ( $\text{SCN}^-$ ,  $\text{N}_3^-$ ) je až dvakrát větší podél osy než v příčném směru, je však nahrazena symetrickým tenzorem. Nemůže tato aproximace ovlivnit orientaci aniontu v povrchové vrstvě tak, že uměle zvýhodní konformace paralelní s povrchem?
3. “Efektivní” polarizovatelnost molekuly (iontu) v kapalině je menší než volné molekuly (iontu), protože elektronový obal se působením ostatních molekul smáčkne. Toto je zvláště významné u roztavených solí, ve vodných roztocích je vliv menší. I použitá silová pole však škálují polarizovatelnost k poněkud nižším hodnotám. Prosím o komentář.
4. Metoda Monte Carlo, případně vhodný protokol simulated annealing, by byly vhodnější pro simulaci malého klastru za nižších teplot.

Práce je psána čtivě a přehledně, i když se autor nevyhnul určitému opakování myšlenek. Formálních nedostatků je málo, např. by pomohlo doplnit obr. 8 na str.

24 experimentálními výsledky z ref. [34]. Pro radiální distribuční funkci platí (viz poslední článek)  $\lim_{r \rightarrow \infty} g(r) = 1$ ; použití libovolných jednotek zde i pro hustotní profily svědčí o lenosti se nad správným škálováním zamyslet.

MD simulace s polarizovatelností nejsou stále běžné a na cestě k výsledku bylo nutné zvládnout spoustu technických překážek, např. polarizační katastrofu. Domnívám se, že doktorand zvládl výborně tento úkol, metodologii molekulárního modelování i klíčové postupy počítačové chemie a prokázal schopnost samostatně tvořivě vědecky pracovat.

Práce splňuje všechny náležitosti kladené na disertační práci a doporučuji ji k obhajobě.

V Praze dne 21.8.2006

