



V Praze dne 24. srpna 2018

### Posudek oponenta na dizertační práci Mgr. Karla Šindelky

V dizertační práci nadepsané *The study of the association behaviour of the amphiphilic copolymers in solutions containing low molar compounds by means of computer simulations* předkládá Mgr. Karel Šindelka soubor studií asociativních polymerů. Jednotící linií těchto studií je metodika – technika *dissipative particle dynamics* (DPD) – která je využita pro nejrůznější typy polyelektrolytů. DPD představuje jeden z přístupů *coarse-grained* modelování, které si klade za cíl zlevnit běžněji užívané atomistické simulace. Použití těchto technik pro polyelektrolytické systémy je netriviální. Autor se věnuje modelování různých typů blokových kopolymerů a jejich směsí. Konkrétně se zaměřuje na tři projekty: (i) asociaci nestechiometrických směsí blokových kopolymerů obsahující neutrální a (různě) nabitě bloky (ii) směsí diblokových kopolymerů s neutrálními řetězci a homopolyelektrolyty a (iii) systém emulující poly(N-isopropylamid) ukončený řetězcem dodecylového surfaktantu na jedné a karboxylovou skupinou na druhé straně. První dvě studie mohou být považovány za pokračování ve směru nastaveného autorem v jeho diplomové práci. Autor zde studuje vliv a význam jednotlivých parametrů zvoleného modelu na strukturu těchto polymerních systémů. Třetí oblast vychází z experimentálních dat získaných na školitelském pracovišti a je z mého pohledu asi nejzajímavější.

Výsledky práce byly publikovány v několika studiích, konkrétně v *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18, 16137 (2016), *Colloid Polymer Sci.* 295, 1429 (2017) a částečně v *topical review* v *Mol. Phys.* 21, 3077 (2016) a ve *feature article* v *Polymer Science, Ser. C* 59, 77 (2017). Publikace výsledků dizertační práce je pochopitelně žádoucí, překvapilo mne ovšem, že tyto studie nebyly v práci citovány ani na ně nebylo jinak odkazováno. Dizertace tak vzbuzuje nesprávný dojem, že všechna data s výjimkou těch v kapitole 5.1.1 jsou dosud nepublikovaná.

Autor naopak odkazuje na svou práci diplomovou (ref. 77), ze které ve své dizertační práci vychází. Jsem mírně v rozpacích při porovnání diplomové a předkládané dizertační práce – oba

texty jsou si v kapitolách předcházející výsledky a diskuze značně podobné. Při četbě se nemohu ubránit dojmu, že úvodní pasáže nynějšího textu vznikly přepracováním již existující diplomové práce, což textu spíše nepomohlo. Mimochodem, původní diplomová práce obsahuje menší počet překlepů a opomenutí než práce současná.

Práce je psána slušnou angličtinou. Drobná stylistická vylepšení by práci vylepšila, nicméně text je psán způsobem zcela srozumitelným. Po typografické stránce je práce provedena výtečně a textu nechybí také užitečné drobnosti typu seznamu zkratek a symbolů – obojí je v rámci mé zkušenosti v zásadě úplné. Kvalitně je zpracována také literatura, snad až na neupravená velká písmena v názvech článků. Text byl nejspíše psán v jistém chvatu, takže pozornosti autora unikly některé překlepy a drobné nedodělky (např. „...mixtures and are charged...“ na str. 3, „...nanoparticles are find applications...“ na str. 6, chybějící levá strana rovnice 3.2, „...an uses statistical mechanics...“ na str. 10, „...velocity-dependant...“ na str. 13 atd.). V práci by se daly naleznout také určité věcné nekonzistentnosti, například potenciál dle vztahu 3.3 by měl být vektorovou veličinou, u rovnice 3.13 naopak chybí označení vektorů na pravé straně,  $\epsilon_0$  je permitivita vakua, nikoliv jeho dielektrická konstanta.

Z pohledu vědeckého přínosu hodnotím práci jako adekvátní, ba významnou. Autor vygeneroval značné množství dat, které je užitečné pro komunitu makromolekulárních chemiků i expertů v oblasti molekulových simulací. Předložená dizertační práce představuje završení autorovy snahy ukázat, že techniky DPD mohou být užitečným nástrojem pro studium polyeketrolytických systémů. Za výsledek kandidátovy činnosti je možné považovat také program pro analýzu DPD trajektorií, zveřejněný prostřednictvím repozitáře *github*.

Navrhuji následující témata pro rozpravu:

1. Na příkladu studie modifikovaného PNIPAm by autor mohl ukázat, jakým způsobem je reálný systém mapován na potenciál typu DPD. Jaké experimentální informace jsou potřeba k vytvoření modelu, kde se získají parametry pro jednotlivé komponenty? Z čeho například vyplývá volba repulzního parametru  $H^+$  s konkrétní hodnotou 25? Bylo by možné získat parametry modelu také v rámci přístupu *bottom-up*? Pro uvedený systém by

nejspíše bylo realistické provést atomistické simulace a výsledky by tak mohly být přímo srovnány.

2. Autor srovnává výsledky svých simulací s gyačným poloměrem získaným ze SAXS experimentu (obr. 5.72). Jde o nepublikovaná experimentální data? Kdo je jejich autorem? V textu jsem nenalezl odkaz. V úvodu autor také zmiňuje, že data byla porovnána s daty z rozptylu světla. Bylo toto srovnání zahrnuto do práce? Z obr. 5.72 je vidět (a detailně diskutován) dramatický nesoulad simulací s experimentem pro vysoké koncentrace surfaktantu. Dovede si autor představit modifikaci potenciálu typu DPD (tj. nový člen, nikoliv odlišné parametry), které by specifické interakce byly schopny zahrnout?
3. Autor zmiňuje, že použil k integraci pohybových rovnic algoritmus VV, který pak prezentuje ve vztahu 3.14. Tento vztah představuje VV algoritmus pro systémy se silou závislou pouze na poloze, pro systémy s frikčním členem se obvykle používají modifikované algoritmy, viz např. ref. 47. Byl při integraci pohybových rovnic skutečně použit vztah 3.14?
4. Není mi jasný autorův výklad v úvodu, kde v souřadném smyslu píše o entalpických, elektrostatických a entropických efektech. Nepřispívají elektrostatické efekty svým dílem k entalpické i k entropické složce?
5. Autor zmiňuje, že micelární koncentrace pro blokové polymery je výrazně nižší než pro polymery. Má tím na mysli hmotnostní nebo molární koncentraci?
6. Autor zmiňuje na str. 10, že zhrubené potenciály mohou být získány z *ab initio* MD simulací, cituje přitom ref. 45. V něm ale autoři konstruují atomistické silové pole. Existují studie, kde by byly CG potenciály konstruovány přímo z *ab initio* simulací?
7. Jakým způsobem se při přechodu mezi rovnicemi 3.10 a 3.11 „vytratí“ konstanta  $\alpha_p$ ?
8. Na str. 15 je zmínka „*Classical SI units are either too small or too large to be used in computer algorithms.*“ a jsou zavedeny redukované jednotky. Tyto jednotky jsou používány v pracovních rovnicích, aby tak zjednodušily práci v programech, podobně jako se používají atomové jednotky v kvantové teorii? Uvedená sada jednotek v tomto směru nepůsobí konzistentně.
9. Při diskuzi statistických chyb se předpokládá exponenciální vyhasínání autokorelační funkce. Je tento předpoklad nutně splněn pro polymerní roztoky?
10. V kapitole 4.2 diskutuje autor obsáhle volbu parametru popisující elektrostatický „chuchvalec“. Argumentuje přitom pro nutnost zvolit nižší hodnotu parametru  $\lambda$  ve

Slaterově formuli oproti publikovaným datům, mimo jiné kvůli překryvu nábojů jednotlivých částic. Nevyřešil by se tento problém zcela přirozeně volbou Gaussovského rozložení náboje?

Celkově konstatuji, že práce splňuje požadavky kladené na dizertační práci a doporučuji ji k dalšímu řízení.

Prof. RNDr. Petr Slavíček, Ph.D.