

Oponentský posudek disertační práce

Theory and application of optical spectroscopic methods for structural molecular studies

Vypracované RNDr. Janou Hudecovou

Doktorská disertační práce předložená Janou Hudecovou popisuje použití kombinace spektroskopických metod, především chirooptických. Pojednány jsou zejména tyto metody Ramanská optická aktivita (ROA), vibrační cirkulární dichroismus (VCD) a kruhově polarizovaná fluorescence (CPL). Zásadní část práce pak představují kvantově chemické výpočty, které slouží k modelování spekter, získání strukturních informací a k pochopení jevů (např. vlivu rozpouštědel) pozorovaných v několika, jednodušších modelových i relativně komplikovaných organických materiálech.

Práce je postavena na čtyřech publikacích v renomovaných impaktovaných časopisech, kde je J. Hudecová třikrát první a jednou druhou autorkou. Články jsou doprovázeny doplňkovými informacemi „Supporting information“, které jsou zde také přiloženy.

Vyzdvihnul bych zejména druhý článek, publikovaný v *Journal of Chemical Theory and Computation*, který je velmi rozsáhlý - obsahuje velké množství experimentálních dat (ROA, VCD, IR) a výpočtů – jsou zde mimo jiné náročné anharmonické výpočty pomocí metody „limited vibrational configuration method“ (LVCI). Vyvinutá implementace LVCI umožňuje rychlou diagonalizaci velmi velkých vibračních matic (kolem miliónu stavů) a konzistentní výpočet spekter v dvojité anharmonické aproximaci.

Velmi zajímavý je také poslední článek popisující interakci peptidů s komplexy obsahujícími europium. Jako většina lanthanoidů má i Eu velmi úzké luminiscenční čáry. Při vhodné excitační vlnové délce je lze pozorovat v rozsahu Ramanského spektra jako „falešné“ Ramanské pásy a použít ROA aparaturu také k detekci CPL. Složitost lanthanidových komplexů zatím neumožňuje přesný teoretický popis. Přesto se podařilo prokázat citlivost CPL na interakci Eu komplexu s peptidy a jejich případné použití ke studiu sekundární a terciální struktury peptidů a proteinů.

Kromě zmíněných publikací práce obsahuje velmi rozsáhlý úvodní text (90 stran a 300 referencí), který podrobně popisuje principy chirooptické spektroskopie, použité experimentální a hlavně výpočtové metody. Pečlivě jsou komentovány také dosažené výsledky z přiložených čtyř publikací.

Po technické stránce nelze práci téměř nic vytknout, je napsána dobrou angličtinou, čtivě a bez překlepů a chyb.

Pro diskusi během obhajoby navrhuji následující otázky:

- Zásadní otázkou ohledně experimentů ROA je určitě stabilita zkoumaných vzorků. V práci není nijak zvlášť pojednána, ale na několika místech na ni narazíme. Třeba na str. 153 se uvádí, že výkon laseru (DPSS laser 532 nm, není uvedeno, zda kontinuální nebo pulsní) je v místě vzorku 30-60 mW (o tvaru a velikosti stopy se nikde nemluví) a „higher powers would cause faster degradation of the sample“. Z toho plyne, že i při použitém výkonu zřejmě nastává degradace, pouze „slower“. Evidentně je třeba se pohybovat s výkonem „na hraně“, aby byl experiment proveditelný. I tak trvá značnou dobu: několik hodin se na začátku vzorek excituje pro vybělení fluorescence, vlastní akvizice ROA trvá 20 hodin a opakuje se 2 – 3x. U jiných experimentů zahrnutých v disertaci je to

podobné. Můžete prosím diskutovat tento experimentální problém? Jak se stanovují optimální podmínky experimentu?

- Druhá otázka se týká porovnání vypočítaných a experimentálních spekter ROA. Obecně lze říci, že shoda je často velmi dobrá, ale nápadná je větší šířka spektrálních struktur v experimentálních spektrech oproti teoretickým (např. spektra laktamidu ve vodě obr. 5.1 na str. 62). Typické experimentální šířky pásů jsou podstatně větší než uváděné rozlišení (obvykle kolem 7 cm^{-1} , viz str. 57 a 58). V případě simulovaných spekter je zřejmě šířka dána především průměrováním různých konformací studovaných molekul v rozpouštědle (nebo se pletu?). Kde je tedy zdroj tohoto nesouladu? Neobsahuje experiment nějaký další zdroj rozšíření pásů? Může to být projev zahřívání či degradace vzorku?
- Poslední dotaz je spíše výzvou k odhadu dalšího vývoje. Když se podíváme na komplexnost výpočtu ROA nebo VCD (a koneckonců i experimentu), viz schéma na str. 30, vidíme, že postup obsahuje mnohé volby, aproximace, různé cesty k dosažení dobré shody s experimentem v rozumném čase, které se mění *ad hoc* podle zkoumaného systému. Je šance, že by se ROA a VCD staly široce využívanými charakterizačními metodami? To by znamenalo, že by musely aparatury zahrnovat uživatelsky přívětivé způsoby vyhodnocení naměřených spekter. Může vývoj dospět k takovému stavu nebo spíše tyto metody zůstanou výsadou specializovaných laboratoří?

Celkově mohu konstatovat, že předložená práce, dle mého názoru, splňuje požadavky kladené na doktorské disertační práce. Autorka (dle popisu na str. 114 a 115) prováděla především výpočty a simulace spekter, interpretaci experimentů a přípravu článků. Zmíněno je ještě pět dalších článků nezahrnutých do disertace. Také výborné provedení vlastní disertační práce prokazuje schopnost autorky vést vědecký výzkum a kvalitně prezentovat jeho výsledky.

Předloženou disertační práci Jany Hudecové proto jednoznačně doporučuji k obhajobě.

V Praze, 1. srpna 2018

.....
Prof. RNDr. Jan Valenta, Ph.D.