

***Posudek na dizertační práci „Anharmonic and solvation effects in vibrational spectroscopy“ Mgr. Petra Daněčka***

Předkládaná práce se věnuje studiu výpočetních metod pro předpovědi Ramanových vibračních spekter a optické aktivity (ROA).

V teoretickém úvodu (kapitola 2), který je velmi obsáhlý, jsou diskutovány mnohé aspekty, nejprve poruchová teorie pro časově nezávislý poruchový operátor a pro periodickou poruchu v čase. Dále je diskutováno řešení Schrodingerovy rovnice pro elektronový problém od zavedení Bornovy-Openheimerovy aproximace přes naznačení řešení HF problému, metodu konfigurační Interakce, CC a MP2 přiblížení až po DFT a semiempirické techniky. V další části se pak disertant věnuje podrobné diskuzi řešení pohybových rovnic pro atomová jádra. Zde je hlavní důraz položen na možnosti výpočtů anharmonických korekcí metodami VSCF, VPT a VCI. V poslední části se pak zabývá přístupy k řešení pohybu molekul v elektromagnetickém poli s ohledem na absorpci a rozptyl záření těmito částicemi.

Z formy, jakou je tato část napsána je zřejmé, že si dizertant velmi dobře osvojil všechny tyto přístupy a svědčí o jeho hlubokých teoretických základech.

I přes velmi pečlivé zpracování teoretického úvodu uniklo dizertantovi několik drobných chyb a překlepů:

- v rovnici 2.3.3 by měl být přítomen i jednoelektronový člen pro elektronovou atrakci s jádrem.
- v 2.3.22 je kvadratický člen operátoru  $T_1$ .
- v 2.5.20 by měla být amplituda souřadnice  $Q_i^0$ .

Kapitola 3 pak pojednává o dosažených výsledcích, které doktorand získal po naprogramování metod z teoretického úvodu. Je zřejmé, že zahrnutí anharmonických korekcí představuje výpočetně velmi náročný úkol. Proto bylo doposud možné aplikovat tyto korekce jen na velmi malé molekuly jako např. voda, formaldehyd a furan. Tyto systémy jsou použity pro demonstraci použitelnosti metod a získání prvních odhadů výše

zmíněných anharmonických frekvencí. Z výsledků je patrné, že pro velmi přesné elektronové potenciály získané na úrovni CCSD jsou anharmonické korekce zpřesněním vzhledem k experimentálně stanoveným vibračním přechodům, zejména pro vysokoenergetické stretchové mody C-H, O-H a pod.

Malou poznámku bych měl k relativně velké nepřesnosti CCSD pro stanovení stretchové frekvence karbonylové vazby formaldehydu. Zde by chyba mohla být i v „nepřesném“ elektronovém potenciálu pro takto delikátní úlohu. Vezmou-li se v úvahu difuzní funkce (např. již na úrovni aug-cc-pVDZ), dojde ke zpřesnění již harmonického řešení (frekvence  $1783\text{ cm}^{-1}$  stejně i zbývajících nízkoenergetických modů). To zřejmě svědčí o nedostatečné flexibilitě i tak velké báze jakou cc-pVTZ jistě je, pro přesný popis systému, který je vyžadován pro takto jemné efekty.

Co se týče výpočtů Ramanových spekter a spekter ROA je vidět, že úsilí dizertanta bylo rovněž zúročeno ve zpřesnění souhlasu s experimentálními spektry  $\alpha$ -pinenu na úrovni poruchových metod.

Dvě publikace v předních fyzikálně-chemických časopisech jakými jsou J. Comput. Chem a J.Phys. Chem. samy jasně mluví o kvalitě a významu celé práce. Zde bych si dovolil poslední malou poznámku (postesknutí). Přestože v publikaci v J.Phys.Chem. byla použita velmi impresivní sada všech možných funkcionalů hustoty (23!!) celá diskuze jejich přenosti a rozdílů je shrnuta v jediném (kratkém) odstavečku, což mi přijde trochu jako škoda vynaložené práce.

Otázka do diskuze: Z výsledků v kapitole 3 vyplývá, že není potřeba anharmonických korekcí pro nízkoenergetické mody. Podle toho, co nám bylo přednášeno, jsou ale právě tyto pohyby silně anharmonické. To by pak mělo dále vést k odchylkám při stanovení entropie na základě harmonického přiblížení. Mohl by se k tomu dizertant vyjádřit.

Po formální stránce je doktorská práce napsána velice pečlivě s minimálním počtem chyb i přes skutečnost, že je psána v anglickém jazyce. Rovněž grafická úroveň je více než velmi dobrá.

Předkládaná práce prezentuje vědeckou aktivitu Mgr. Petra Daněčky a lze konstatovat, že výsledky publikované v příložených pracích představují velmi kvalitní vědecký materiál, který dosahuje vysoké úrovně jak po metodické stránce, tak i díky systematickému a tvořivému přístupu kandidáta.

Dizertační práce jednoznačně prokazuje předpoklady autora k samostatné tvořivé vědecké práci a doporučuji proto přijetí dizertační práce k obhajobě a udělení titulu Doktora filosofie (Ph.D.).

V Praze 10.11.2007



Doc. RNDr. Ing. Jaroslav Burda, CSc.