

Oponentský posudek diplomové práce Jana Hermanna

„Nonlocal correlation in density functional theory“

V posledních zhruba dvaceti letech došlo k výraznému pokroku jak v experimentálním, tak i teoretickém výzkumu nekovalentních interakcí v různých molekulových systémech a fyzikálně chemických procesech, počínaje např. interakcemi biomolekul, přes adsorpční, solvatační a agregační procesy a konče třeba katalýzou či materiálovou chemií. Z mnoha metod výpočetní chemie se ukázaly pro tyto účely jako nejnadějnější metody funkcionálu elektronové hustoty (DFT). Ukázalo se však, že neschopnost (semi)lokálních funkcionálů popsat korelační efekty dlouhého dosahu jako jsou disperzní interakce, jejichž zahrnutí je pro výše uvedené systémy zcela nezbytné, představuje jejich výrazné omezení. V literatuře bylo navrženo několik metod, jak tyto interakce začlenit do DFT formalismu. Mezi nejčastěji používané neempirické metody tohoto typu patří metoda vdW-DF.

V předložené disertační práci se autor zabývá dvěma způsoby zvýšení přesnosti této metody. První cesta spočívá v optimalizaci částečně volného parametru Z_{ab} pro několik semilokálních funkcionálů. Druhý postup nazvaný korekční schéma vdW-DF/CC kombinuje vdW-DF proceduru a metodu DFT/CC (nedávno vyvinutou na pracovišti školitele).

Disertační práce obsahuje vedle úvodní kapitoly věnované širšímu okruhu čtenářů podrobnou metodickou část (kap. 2 a 3), v nichž je shrnut základní fyzikální aparát, na němž jsou oba přístupy založeny. Hlavní autorovy výsledky jsou popsány v kap. 4 a 5, které se zabývají rovněž testováním obou metod na vhodně vybraných systémech. Autor ukázal, že s testovací databází S22 a optimálním funkcionářem se chyba výpočtu snižuje zhruba o $\frac{1}{4}$. Korekční DFT schéma úspěšně testoval na sérii 5 malých molekul interagujících s povrchem křemene a s lamelou zeolitu UTL a prokázal tak možnost výpočtu spolehlivých adsorpčních energií. Nedílnou a velmi cennou částí práce je autorova implementace vdW-DF metody v jazyce MATLAB, která je uvedena a stručně komentována v Dodatku A diplomové práce.

Práce je pečlivě sepsána v angličtině a má vysokou odbornou úroveň. Z drobných připomínek (vedle několika překlepů) uvádím: 1. V první větě Abstraktu používá autor pojmy vdW interakce a disperzní síly nevhodně jako synonyma; na str. 5 však souvislost mezi oběma pojmy upřesňuje. 2. Myslím, že rychlejší orientaci čtenáře v práci by napomohl seznam použitých zkratk. 3. Bylo by vhodné klasifikovat elektronové stavy

excimeru benzenu (např. v obr. 4.3) jako takové a nejen podle excitovaných stavů monomeru.

Navrhuji, aby se autor v diskusi vyjádřil ke dvěma otázkám: 1. Je známo, že v některých slabě vazaných systémech se uplatňují tříčásticové efekty. Jsou tyto efekty nějakým způsobem zahrnuty v použitém formalismu? 2. Druhá autorova metoda je založena na DFT/CC proceduře. Lze si představit případ, kdy jednoreferenční popis interakce dvou slabě interagujících subsystémů metodou CC nemusí být vyhovující (viz T1 diagnostiku). Je pak takový postup použitelný?

Soudím, že jde o výbornou diplomovou práci, jež je kvalitním podkladem pro publikaci. Získané výsledky představují nesporný přínos ke studované problematice. Diplomovou práci Jana Hermanna proto rád doporučuji k obhajobě.

Doc. RNDr. Jiří Fišer
KFMCh PřF UK

Praha, 20.5. 2013