

Praha, 14. srpna 2014

Posudek dizertační práce pana **M.Sc. Franka Uhliga** na téma
Structure, dynamics and reactivity of the hydrated electron

Tématem předložené dizertační práce pana Franka Uhliga je studium hydratovaného elektronu, který vzniká při radiolýze vody a hraje roli např. v procesech radiačního poškození DNA nebo v chemii radioaktivních látek. Jedná se tedy o téma z hlediska současné chemie velmi aktuální a důležité.

První kapitola této práce je úvodní a podává stručný přehled literatury pojednávající o hydratovaném elektronu. Jádro práce tvoří kapitoly 2-4, kde jsou popsány použité výpočetní metody a podány vlastní výsledky doktoranda.

Kapitola dva podává přehled metod kvantové chemie, molekulové dynamiky a molekulárního modelování, které byly v průběhu práce použity. Z této části je zřejmé, že se v žádném případě nejedná o rutinní výpočty, ale doktorand musel zvládnout širokou škálu technik - DFT, solvatační modely, periodické okrajové podmínky, optimalizaci reakční cesty, molekulovou dynamiku, výpočty excitovaných stavů a optických vlastností atd., přičemž jejich aplikace na daný problém nebyla zdaleka triviální.

Třetí kapitola podává přehled vlastních výsledků doktoranda a je členěna na sedm sekcí odpovídajících jednotlivým publikovaným článkům. V první a druhé sekci je studován hydratovaný elektron na úrovni klastrových modelů; přesnost SIC-DFT výpočtů je porovnávána s ab initio metodami. V dalších dvou sekcích je studována jeho solvatace v kapalně fázi s periodickými okrajovými podmínkami a na povrchu. Sekce 3.5 představuje přehledový článek o teoretickém studiu chování iontů na rozhraní voda/pára. Další sekce je věnována TDDFT výpočtu optické absorpce hydratovaného elektronu v kapalně fázi a na povrchu. Poslední sekce se zabývá dynamikou lokalizace elektronu po ionizaci vody, výpočty ukazují ve shodě s experimentem, že za 1-2 ps se elektron lokalizuje do formy hydratovaného elektronu.

V kapitole 4 pan Uhlig prezentuje dosud nepublikované výsledky a diskutuje některé technické aspekty výsledků z předchozí kapitoly. V její první sekci se pojednává o vlivu různých okrajových podmínek pro simulace 3D prostředí a pro simulace povrchu na VDE a další vlastnosti. Druhá sekce se věnuje dosud nepublikovaným výpočtům hydratační volné energie hydratovaného elektronu na povrchu a uvnitř kapalně fáze. Třetí sekce je věnována problému korekce self-interakce pro GGA DFT funkcionál, kterou autor reoptimalizoval tak, aby nedocházelo k delokalizaci hydratovaného elektronu, což je nefyzikální artefakt způsobený vlivem chyby SIC. (Hybridní funkcionál PBE0 nešlo použít vzhledem k výpočetní náročnosti.)

Pátá kapitola pak stručně shrnuje hlavní poznatky práce a podává výhled na budoucí možné směry pokračování tohoto výzkumu.

Přílohou práce je 7 původních článků publikovaných v impaktovaných časopisech, přičemž na pěti z nich je pan Uhlig prvním autorem, což svědčí o jeho klíčovém podílu na tomto výzkumu.

Výsledky prezentované v předložené dizertační práci byly získány state-of-the art techniky výpočetní chemie a molekulárního modelování, jsou originální a významným způsobem rozšiřují současnou úroveň poznání v oboru, prošly recenzním řízením v prestižních mezinárodních časopisech a byly publikovány. Práce je napsána jasně a srozumitelně, prakticky bez překlepů, jazykových a typografických nedostatků. Jediná formální chyba, které jsem si všiml, byla vynechaná písmena s akcenty v referenci [76].

Během čtení práce mne napadlo několik otázek, které bych rád během obhajoby položil:

- Je možno hydratované elektrony studovat elektrochemickými metodami, nebo je jejich doba života na to příliš krátká či dosažitelná koncentrace příliš nízká? Byl by teoreticky schůdný např. výpočet redoxního potenciálu hydratovaných elektronů?
- Solvatace elektronu není omezena jen na vodu; je známo, že rozpuštěním alkalických kovů v amoniaku dojde též k solvataci elektronů. Ačkoli to nebylo přímo tématem práce, zajímalo by mne porovnání vlastností solvatovaného elektronu ve vodě a v amoniaku (co je v současnosti známo z literatury). Domníváte se, že Vámi použité metody by šlo aplikovat bez větších změn i na studium v amoniaku?

Závěrem nezbyvá než shrnout, že předložená práce prezentuje výsledky výzkumu na špičkové úrovni a dokazuje, že autor má nejlepší předpoklady k samostatné tvůrčí vědecké práci. Vřele tedy doporučuji udělení doktorského titulu panu Uhligovi.

Mgr. Jiří Pittner, Dr. rer. nat., DSc.

Ústav fyzikální chemie J. Heyrovského AV ČR, v.v.i.

Dolejškova 3

CZ-18223 Praha