



V Praze dne 6. června 2017

Oponentský na diplomovou práci Bc. Radima Cajzla

Diplomová práce Bc. Radima Cajzla nadepsaná „Studium elektronových přeskoků v systému barviv fotosystémů metodami kvantové mechaniky. Simulace absorpčních a emisních fotoelektronových spekter.“ se zaměřuje na modelování elektronových stavů a neadiabatické dynamiky konjugovaných polyenů, studované pomocí semiklasické metody typu *surface hopping* propojené se semiempirickými metodami pro popis elektronové struktury. Využití semiempirických metod je rozumná strategie, umožňující modelování i rozsáhlých systémů. Autor ve své práci nejdříve testuje různé kvantově-chemické přístupy z pohledu kvality popisu excitovaných elektronových stavů studovaných molekul, zvláště se zaměřuje na kvalitu semiempirických metod využitých později v dynamických simulacích. Srovnání semiempirických metod s *ab initio* přístupy je provedeno pečlivě a důkladně, což je základem pro samotné dynamické simulace a jejich analýzu.

Systémy (konjugovaných) dvojných vazeb byly v teoretické chemii studovány prakticky od zrodu kvantové chemie, počínaje pracemi Hückelovými ve třicátých letech. Mohlo by se zdát, že k tématu po téměř devadesáti letech již nebude co dodat. Jenže fotodynamika uhlovodíků s konjugovanými dvojnými vazbami je překvapivě obtížná a řada standardních kvantově-chemických metod má s těmito systémy potíže. Znamé je např. selhání metod typu TDDFT s přibližnými funkcionaly pro popis konjugovaných uhlovodíků se zvětšující se délkou řetězce. Autor se rozhodnul studovat fotodynamiku těchto molekul s využitím modernějších semiempirických metod (OM1, OM2) vyvíjených Waltrem Thielem. Použití těchto přístupů vyžaduje rozsáhlé testování, což autor v předkládané práci činí. Celkově mohu konstatovat, že se autor pustil do složité oblasti, ve které číhá mnoho nástrah a svého úkolu se zhostil se ctí. Z práce je cítit množství vykonané práce, zápal i kvalitní porozumění tématu. Toto mé kladné hodnocení

by nemělo zapadnout v řadě konkrétních otázek a komentářů, které shrnuji níže. Některé z nich by mohly sloužit jako základ k rozpravě.

Otázky:

1. Pro výpočty byla využita metoda OM1 coby metoda v nejlepším souladu (v porovnání s OM2 a OM3) s kvalitnějšími výpočty. Je možné, že by byl soulad důsledkem kompenzace chyb? Autor studoval důkladně excitační energie v oblasti minima základního elektronového stavu. O přesnosti simulací rozhodují i jiné významné body, například kónické intersekcce s minimální energií. Byly tyto body studovány? Dopadala zde metoda OM1 opět nejlépe?
2. Trajektorie je definována svými počátečními podmínkami, to jest vektorem počátečních poloh a počátečních rychlostí. Na začátku simulace je proto třeba vzorkovat počáteční stav, neboli mapovat počáteční vlnovou funkci (či operátor hustoty) na klasický fázový prostor. To se obvykle provádí pomocí Wignerovy transformace počáteční vibrační vlnové funkce. Autor ovšem volí počáteční podmínky, kdy molekula má vždy stejnou geometrii, zatímco rychlosti odpovídají klasickému teplotnímu rozdělení. Lze tak předpokládat, že většina trajektorií si bude příliš podobná. Mohl by kandidát komentovat, proč byly zvoleny tyto počáteční podmínky a do jaké míry budou výsledky citlivé na počáteční podmínky?
3. Jakým způsobem je v dynamických simulacích řešen problém „dekoherence“?
4. Na straně 50/51 se píše o manuálním výběru konfigurací. Jakým způsobem se tento výběr provádí v dynamických simulacích?
5. Na straně 60 autor komentuje experimentální data týkající se difenylpolyenů. Je možné, že by v tomto případě docházelo spíše k fotochemii na benzenovém kruhu, tj. je srovnání s čistými polyeny v tomto případě korektní?
6. Na straně 34 je řešen problém nezachování energie. Autor mluví o kumulaci numerických chyb. Problém je nejspíše spojen s elektronovou strukturou, resp. její nestabilitou v průběhu MD simulace; v oblasti fotodynamických simulací jde bohužel o problém dosti běžný. Nezachování energie je pouze symptom patologického chování systému, přičemž škálování energie představuje „zametání špíny pod koberec“. Správné řešení je snížení časového kroku, což je jeden z autorem použitých přístupů. Otázka: pozoroval autor drift

energie nebo jeho náhlé skoky? Vedlo nezachování energie vždy k růstu kinetické energie systému?

Komentáře:

1. Molekuly s konjugovaným systémem dvojných vazeb byly mnohokrát studovány. Samotný ethylen by se dal nazvat „harmonickým oscilátorem fotodynamiky“. V podstatě každý, kdo vyvíjel metody pro výpočetní fotodynamiku se na ethylen někdy zaměřil, například Maurizio Persico (např. *Chem. Phys. Lett.* 401 276–281 (2005) či *J. Chem. Phys.* 114, 10608 (2001)), Todd J. Martínez (např. *J. Phys. Chem. A* 104, 5161 (2000) či *J. Phys. Chem. A* 116, 2808 (2012)) či Hans Lischka (např. *Mol. Phys.* 111, 2439 (2013) či *J. Chem. Phys.* 122, 174307 (2005)). K tématu fotochemie dvojně vazby bylo publikováno i řada přehledových článků, například hojně citovaná práce Benjamina Levina a Todda Martíneze v *Ann. Rev. Phys. Chem.* Autor ovšem předchozí studie do své práce zakomponoval pouze z části. Je to možná škoda, některé z nich by autora mohly inspirovat. Ukazuje se například, že interpretace dat je možná komplikovanější, než to na první pohled vypadá. Například z druhého citovaného Martínezova článku je patrné, že žádný z experimentů neměří přímo dobu života populací v excitovaném stavu, a že s interpretací je třeba být velmi opatrný (v předkládané práci například autor na straně 59 zmiňuje, že moderní spektroskopické metody umožňují přímé měření dob života v excitovaném stavu, což z pohledu uvedených publikací není úplně zřejmé). Některé z výše uvedených textů zase obsahují molekulárně-dynamické simulace s použitím semiempirických metod, což je opět velmi relevantní pro otázku studované v současné práci. Podobně byly studovány také vyšší polyeny (např. *J. Phys. Chem. A* 113, 12815 (2009) či *Phys. Chem. Chem. Phys.* 19, 3937 (2017)). Nakonec bych snad ještě zmínil, že k otázce existuje velmi bohatá experimentální literatura, o kterou by se dala práce rovněž rozšířit. Uznávám však, že samotná literární rešerše v takto rozsáhlé oblasti by vedla k nepřiměřenému rozsahu práce.
2. Autor někdy poněkud neopatrně manipuluje se zavedenými pojmy. Tak například zmiňuje, že počítá excitační spektrum, máje ovšem na mysli spektrum elektronové absorpční. Excitační spektrum má zavedený význam jako závislost intenzity fluorescence

na vlnové délce (nebo energii, vlnočtu, či frekvenci) při konstantní vlnové délce emitovaného záření a v práci o něm není vůbec řeč. Podobně v názvu práce má asi autor na mysli „absorpční a emisní elektronová spektra“ na místo „absorpčních a emisních fotoelektronových spekter“. Autor také zmiňuje, že je použita metoda elektronové dynamiky, domnívám se, že vhodnější je mluvit o metodách nediabatické dynamiky, která v sobě zahrnuje jak pohyb elektronů, tak pohyb atomových jader.

3. Některé teoretické postupy jsou vysvětleny v úvodu velmi důkladně, jiné skromněji. Souvisí to asi s dostupností literatury pro danou oblast. Osobně mi chybí důkladnější diskuze metody konfigurační interakce spojené se semiempirickými hamiltoniány. Tento přístup je podle všeho základem použitých dynamických simulací, je ale diskutován stručně jako poznámka v oddíle výsledků na straně 47.
4. Bylo by užitečné, aby v kontextu diskuze korelační energie autor komentoval rozdíl mezi statickou a dynamickou korelací.
5. U simulací by bylo správné uvádět u výsledků i odhady chyb.
6. K práci bych měl několik ryze formálních výtek. V názvu kapitoly by bylo lepší neuvádět zkratku pro excitovaný stav (str. 59), v kapitole 2 by asi mělo být řečeno v názvu kapitoly, o výpočty jakých spekter se jedná. Jako ne úplně domyšlené se mi jeví použité značení, například z rovnice 1.30

$$H_e^{\text{hop}} |\phi_\alpha(\{\mathbf{R}\}, \{\mathbf{r}\})\rangle = E_\alpha |\phi_\alpha(\{\mathbf{R}\}, \{\mathbf{r}\})\rangle$$

plyne, že vlnová funkce je závislá na souřadnicích elektronů a atomových jader rovnocenným způsobem, závislost na $\{\mathbf{R}\}$ je ale parametrická. Z použité symboliky tak není jasné, proč na str. 22 například funkce na levé straně rovnice

$$\rho(\mathbf{r}) = \int_{\mathbb{R}^{3N-3}} |\phi(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\})|^2 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 \dots d\mathbf{r}_N$$

není funkcí také $\{\mathbf{R}\}$. V Newtonových rovnicích na straně 29 autor zapomněl na druhou derivaci, v rovnici 1.8 pak na jeden z indexů u symbolu delta na pravé straně rovnice. Operátor z první rovnice na straně 24 je operátorem dipólového momentu, nikoliv tranzitního momentu, odvození rovnice je občas nedůsledné (například veličina A_{xc} na straně 25 je použita, aniž je zavedena). Představení sady atomových jednotek na straně 6 není úplné, chybí ještě podmínka pro Coulombovu konstantu. Mluvíme o rovnicích Hartreeho-Fockových, nikoliv Hartree-Fockových.

Závěrečné hodnocení

Autor ve své práci využil širokou škálu metod kvantové teorie molekul ke studiu fotodynamiky rozsáhlých systémů konjugovaných dvojných vazeb, přičemž prokázal své schopnosti k samostatné práci v oblasti modelování fyzikálních systémů. Práci plně doporučuji k dalšímu řízení a navrhuji klasifikaci stupněm **v ý b o r n ě**.

Prof. RNDr. Petr Slavíček, Ph.D.