

**Oponentský posudek doktorské disertační práce Mgr. Ondřeje Demela  
„Multireference Brillouin-Wigner Coupled Clusters Method with Connected  
Triple Excitations“**

V průběhu posledních 40 let se ukázalo, že metoda vázaných klastrů (CC), navržená J. Čížkem, patří k nejpřesnějším metodám výpočtu molekulové struktury, vibračních, elektronických a fotoelektronových spekter a jiných fyzikálních vlastností menších molekul. Mezi nejpoužívanější metody tohoto typu patří jednoreferenční metoda CCSD(T) s neiterativní (poruchovou) korekcí pro trojnásobné excitace. Je však známo, že pro některé molekuly s nízkoležícími virtuálními orbitaly nedávají jednoreferenční metody dostatečně přesné výsledky, a proto bylo nezbytné vyvinout vhodné multireferenční (MR) přístupy. Jednou z takových možností je MR Brillouinova-Wignerova metoda vázaných klastrů (MRBWCC), navržená a rozpracovaná bratislavskými a pražskými teoretiky (I. Hubáč, J. Mášik, P. Čársky, J. Pittner a spol.), která se dokázala zbavit problému tzv. nezvaných (intruder) stavů a umožnila eliminovat (po určitých úpravách) nesprávné chování vzhledem k počtu elektronů systému.

Třebaže metoda MRBWCCSD byla úspěšně použita v řadě studií, existují problémy, jež vyžadují ještě přesnější popis dynamické elektronové korelace než na této úrovni. V posuzované disertační práci se Ondřej Demel podílel na vývoji několika verzí metody MRBWCCSDT, která zahrnuje souvislé (connected) trojnásobné excitace a obecný počet referenčních konfigurací s uzavřenou a otevřenou slupkou. Toto zahrnutí se provádí jak iterativně [J. Chem. Phys., 2005], tak i neiterativně [J. Chem. Phys., 2006]. Obě metody byly, spolu s korekcemi na správné chování vůči počtu elektronů, implementovány do programu ACES II a byly velmi úspěšně testovány na několika systémech majících většinou výrazně multireferenční povahu (spektroskopické konstanty tří nejnižších elektronových stavů molekuly O<sub>2</sub> a příslušné vertikální excitační energie, vybrané body reakční cesty při C<sub>2v</sub> interakci atomu Be s H<sub>2</sub>, separace typu singlet-triplet u molekul CH<sub>2</sub> a SiH<sub>2</sub> a automerizační bariéra cyklobutadienu).

Disertační práce je sepsána velmi zdařile, zvláště bych vyzdvihl zasvěcený a přehledný nástin aparátu nutného pro hlubší pochopení metody CC. Presentace výsledků i diskuse (včetně jednotlivých aplikací) je zpracována velmi kvalitně. To je ostatně zřejmé i z toho, že podstatné

výsledky disertace jsou součástí několika prací publikovaných v prestižních časopisech a prošlých náročným oponentským řízením. Přitom řada výsledků uvedených v disertační práci představuje rozšíření již publikovaných studií. K práci nemám žádné vážnější výhrady; myslím však, že by bylo bývalo vhodné uvést pro srovnání ve všech aplikacích i výsledky získané pomocí jednoreferenčních metod CCSD(T) a CCSDT. Proč se liší MRBWCCSDa.c./i.c. data pro CH<sub>2</sub> v tab. 5.17 od výsledků uvedených v tab.1 ve vaší práci [JPCA,2004]? Z drobných nedopatření, jež se v disertaci vyskytla, uvádím chybu ve vzorci pro celkový počet spinově adaptovaných funkcí (str. 22) a v citacích [51]-[54], [128], [149], [176] a [187].

Souhrnně konstatuji, že posuzovaná disertační práce Ondřeje Demela má výbornou úroveň a představuje významný přínos k problematice metody vázaných klastrů. Práce splňuje všechny náležitosti na disertační práce kladené a autor v ní plně prokázal schopnost samostatné vědecké práce v kvantové chemii. Disertační práci proto rád doporučuji k obhajobě.

Doc. RNDr. Jiří Fišer  
KFMCh PŘF UK

Praha, 30.8. 2006