

### **Teoretický popis nekovalentních interakcí v slabě vázaných molekulových systémech**

Tématem dizertační práce předkládané Mgr. Miroslavem Rubešem je vývoj empirické korekce pro teorii funkcionálu hustoty. Ta má za úkol především dodat disperzní příspěvek k mezimolekulovým interakcím, který nemůže být v tradiční DFT s použitím lokálních funkcionálů hustoty postižen. Kromě toho ale korekce zahrnuje i další chyby funkcionálu, protože se získává fitováním rozdílu mezi referenčními CCSD(T) daty a DFT výpočtem. V předložené práci je korekce navržena, otestována a aplikována na několik modelových příkladů.

Téma disperzní energie v teorii funkcionálu hustoty přitahuje v několika posledních letech nebyvalou pozornost. Každý rok je publikováno hned několik návrhů na řešení tohoto problému a celkově jsou již navržených metod k dispozici desítky. Každé z těchto řešení má své silné stránky, ale i nedostatky, takže prostor pro zdokonalování je stále velký.

Metoda navrhovaná v této dizertační práci, nazvaná DFT/CC, představuje důležitý příspěvek tím, že poskytuje potenciály s relativně velmi malou chybou kolem 0.1 kcal/mol. Daní za tuto přesnost je vyšší náročnost přípravy potenciálu, kde je třeba mít k dispozici relativně velké množství velmi přesných výpočtů pro systémy podobné těm, které pak budou zkoumány. Vzhledem k „jemnému vyladění“ parametrů se dá očekávat i menší přenositelnost mezi různými typy molekul. Kvalita řešení pro cílové molekuly je ale vysoká a je doložena nejen srovnáním s přesnými teoretickými výpočty, ale také srovnáním předpovědí získaných DFT/CC metodou s výsledky experimentu v příložených společných publikacích s experimentátory.

Dizertační práce samotná je zpracována velmi kvalitně. Obsahuje jen minimum chyb a jen několik málo nepřesností. Např. funkcionál ALL popisovaný na str. 8 ani přístupy z něj přímo odvozené nejsou „bezešvé“ (seamless), jak je uvedeno. Dále je na několika místech v textu (str. 2 a str. 4) patrná nejasnost ohledně překryvového elektrostatického členu a Pauliho repulze; Coulombický příspěvek z překryvu elektronových hustot zde není repulzní, jak je implikováno, odpuzování pochází z Pauliho repulze. Oceňuji ale široké a přehledné zpracování literatury týkající se přehledu disperzních korekcí navržených v posledních letech.

Závěrem, dizertační práce jako celek má výbornou úroveň a nelze jí nic podstatného vytknout. Je psána velmi dobrou angličtinou, je kvalitně zpracována a téma je podáno čtivě a jasně. Významný autorský podíl na řešených úkolech je zřejmý, neboť Mgr. Miroslav Rubeš je

prvním autorem šesti z dvanácti příložených článků. Autor podle mého názoru prokázal schopnost samostatné vědecké práce jeho dizertační práci proto rád doporučuji k obhajobě.

V diskuzi bych rád položil následující otázky:

- 1) První otázka se týká role anizotropie u větších molekul, jako jsou např. modely pro grafen. V předkládané dizertaci je řešena anizotropie jenom u relativně malých modelů, jako je např. ethylen (pozn.: jde sice o interakci ethyenu s benzenem, ale orientaci v komplexu mění pouze ethylen). Z výsledků plyne, že anizotropie je relativně malá a její vliv je menší, než vliv výběru referenčních struktur. S tímto závěrem nemohu úplně souhlasit. U některých planárních aromatických sloučenin je anizotropie velmi významná a polarizability ve směru kolmém k aromatickému jádru jsou až třikrát větší, než polarizability v ostatních směrech (viz např. Haley et al., JCP **124**, 204301, 2006). Protože jde o anizotropii disperzní interakce, projeví se i na větších mezimolekulových vzdálenostech daleko od minima. Mohl by se autor pokusit nalézt v literatuře anizotropní polarizability pro benzen a – pokud jsou dostupné – i pro grafen a porovnat a okomentovat je?
- 2) V dizertační práci jsem nenašel podrobnější diskuzi intramolekulárního příspěvku v DFT/CC. Je tento příspěvek zcela zanedbán? Pokud ne, zkoumal autor jeho velikost a pokusil se odhadnout jeho případný vliv? Nepředpokládám, že by v případě zkoumaných molekul byl intramolekulární disperzní příspěvek významný, vzniká ale otázka, jak bude ovlivňovat např. konformační chování větších molekul.

Olomouc, 17. září 2010

doc. RNDr. Petr Jurečka, Ph.D.

KFCh PŘF Univerzity Palackého v Olomouci