

## **Posudek oponenta na disertační práci pana Ing. Tomáše Koubského „Analýza procesů degradace organických extrakčních činidel metodami kvantově mechanických simulací“**

Předložená disertační práce se zabývá teoretickým studiem stability vybraných organických ligandů typu DGA a BTBP ve vysoce radioaktivním a kyselém prostředí. Význam těchto látek spočívá v jejich využití k separaci radionuklidů (iontů lanthanoidů a aktinoidů) z vysoce aktivního tekutého jaderného odpadu při jeho zpracování procesy GANEX a SANEX. Prováděný výzkum navazuje na evropské projekty SACSESS (FP7-Fission-2012-323-282) a GENIORS (Horizon 2020 Euratom Research and Innovation Programme, n°755171). Práce je založena především na kvantově chemických a molekulárně dynamických výpočtech konformačních a elektronových vlastností studovaných ligandů a předpokládaných produktů jejich degradace prováděných programy Gaussian 09 a Materials Studio (DMol<sup>3</sup>).

Práce je vhodným způsobem rozčleněna. V úvodní kapitole autor objasňuje význam studovaných organických ligandů a definuje cíle prováděného výzkumu. Ve druhé kapitole je velmi podrobný popis použitých metod, výpočetních algoritmů a veličin. V následující kapitole je konkretizováno nastavení výpočetních modelů pro jednotlivé typy výpočtů. Čtvrtá kapitola obsahuje vlastní výsledky autora včetně jejich diskuse a srovnání s dostupnými experimentálními daty. V poslední kapitole pak najdeme přehledné shrnutí hlavních poznatků. I přes některé menší jazykové, stylistické a formální nedostatky je práce dobře čitelná a srozumitelná. Její metodologický rámec je náležitě odůvodněn a jsou uvedeny odkazy na relevantní literaturu. Práce obsahuje konkrétní vlastní přínos autora k vědeckému poznání, hlavní výsledky byly publikovány v mezinárodních recenzovaných vědeckých časopisech a prezentovány na konferencích. Autor nesporně prokázal, že je schopen tvůrčím způsobem vědecky pracovat.

### **Dotazy a náměty k diskusi**

1. V kapitole 2.3.1 píšete „The long-range corrections have been proved to improve, among others, the excitation energies provided by TDDFT.“ Jedná se o vylepšení všech typů excitací nebo jen např. excitací s přenosem náboje?
2. Kap. 3.1.3 a kap. 4.1.1.1: Silová pole užívaná pro MD výpočty často dávají chybné torzní úhly, pokud nejsou parametrizovány pro danou třídu molekul. Nehrozí, že uvedeným postupem pre-optimalizace budete následnou DFT-optimalizaci začínat v blízkosti nevhodného lokálního minima? Dále pak shodně na konci těchto kapitol píšete „The mean conformation of the ligand extracted ... from the resulting ensembles...“ Jak je možné vytvořit „mean conformation“ ze souboru, který pravděpodobně obsahuje různé konformery?
3. Kapitulu 3.1.4 považuji za poněkud méně srozumitelnou.
  - a) Píšete, že používáte bázi 6-311++G(2d,d,p). Počítal jste ve své práci nějakou molekulu obsahující atomy z druhé řady (3. periody)? Pokud ne, bylo by asi vhodnější použít zápis 6-311++G(d,p).
  - b) Píšete zde „To improve the accuracy of the calculated activation energies, we started to recalculate the TS with the bigger basis set 6-311++G(2d,d,p) (the same case as for the DGA ligands).“ Avšak podle předchozího odstavce jste počítal reakční cestu se stejnou bází, což se obvykle provádí právě z tranzitního stavu (viz v manuálu Gaussianu klíčové slovo IRC). Navíc nerozumím poznámce „the same case as for the DGA ligands“, když celá kapitola 3.1 je věnována právě DGA ligandům.
4. Můžete odhadnout přesnost energetických parametrů v tabulce 4.4 na str. 65?
5. Byla při výpočtu reakčních energií korigována bázevá superpoziční chyba (BSSE)?

### Některé formální nedostatky práce

1. Na str. 13, ř. 1 shora – chybný odkaz „Sections 1.3.4 and 1.3.4,...“
2. Na str. 16, kap. 1.3.2, věta „The greater stability of the Am<sup>3+</sup> complexes over their Eu<sup>3+</sup> counterparts was confirmed by the lower bonding energies...“ – Vazebná energie se obvykle definuje jako kladné číslo, tj. čím větší stabilita komplexu, tím větší vazebná energie.
3. Formát citací by měl být jednotný: Někde jsou odkazy před tečkou na konci věty, jinde až za ní. Viz např. na str. 46 odkazy [103] a [105]. V seznamu literatury u odkazu [106] chybí rok a odkaz [133] je také neúplný.
4. V kapitole 2.11.1 píšete „After that, for a minimum, all second derivatives must be zero (normal coordinates related to translation) or positive (normal coordinates related to vibration).“ Nulové by měly být také druhé derivace pro normální módy odpovídající rotacím molekuly.
5. Na str. 53, ř. 3 shora má být místo výrazu „charge-controlled“ uvedeno „electron-transfer-controlled“.
6. Poslední věta kap. 3.2.1 „Comparison of the results obtained by the three selected widely used methods provides an estimate of such dependence.“ jen jinými slovy opakuje tvrzení předchozí věty a je tedy zbytečná.
7. Na Figure 4.19 na str. 74 jsou vyznačeny náboje u pozic 5 a 6, avšak v příslušném textu na předchozí straně se hovoří o pozicích 2 a 3.
8. V kapitole 4.3 a zejména v popisu Figure 4.29 by mělo být uvedeno, že výpočty byly prováděny pro roztok – předpokládám stejné rozpouštědlo jako experiment na Figure 4.28. Navíc v popisu Figure 4.29 je uvedena jiná báze než v textu (první odst. na str. 81).
9. Překlepy:  
str. 55, 12. řádek shora: resilts  
str. 73, 9. řádek zdola: ...at positions 2 (meta)... Pozice 2 je správně ortho.  
str. 76: of the the inevitable  
str. 79, kap. 4.2.6: studiy

**Podle mého názoru tato disertační práce splňuje všechny nároky kladené na tento typ prací a dostatečně prokazuje předpoklady autora k samostatné tvořivé vědecké práci. Proto doporučuji práci k obhajobě a po jejím úspěšném průběhu udělení titulu Ph.D.**

V Praze, dne 17. května 2018



RNDr. Petr Toman, Ph.D.