

Ing. Stanislav Záliš, CSc.  
Ústav fyzikální chemie J. Heyrovského  
AV ČR  
Dolejškova 3  
182 23 Praha 8

**Posudek disertační práce Mgr. Jakuba Šebery „Kvantověchemické studium spektrálních a katalytických vlastností komplexních systémů rhenia, platiny a zlata na DFT úrovni“.**

V disertační práci jsou shrnuty výsledky kvantově chemických výpočtů relativně velkých komplexních systémů, obsahujících těžké kovy. Pro takovéto systémy je použita DFT metodika plně adekvátní. Práci lze rozdělit na dvě tematicky odlišné části. V první jsou studovány spektrální vlastnosti karbonylových komplexů rhenia s diiminovými ligandy, v druhé pak katalytické vlastnosti klastrů zlata a platiny.

Karbonylové komplexy rhenia s diiminovými ligandy jsou příkladem systémů v jejichž elektronových spektrech lze nalézt několik typů přechodů a kde změna v koordinační sféře může výrazně ovlivnit spektrální vlastnosti. Disertační práce navazuje na experimentální měření elektronové, časově rozlišené IČ a emisní spektroskopie, jejichž výsledky interpretuje s dostatečnou přesností. Pro účely interpretace časově rozlišené IČ spektroskopie bylo třeba provést vibrační analýzy jak pro základní stav, tak nejnižší excitované stavy. V těchto komplexech se vyskytuje několik energeticky blízkých excitovaných stavů, přičemž každý je charakterizován jinými fyzikálními vlastnostmi. Nalezení energeticky nejnižšího excitovaného stavu může být značně obtížné. Proto je třeba ocenit získání optimalizovaných geometrií několika nejnižší stavů a jim odpovídajících karbonylových frekvencí metodou časově rozlišené DFT (TD DFT) metody. Dalším faktorem, který ovlivňuje získané spektrální charakteristiky je vliv prostředí. K popisu vlivu prostředí byly použity modely polarizovatelného kontinua COSMO a CPCM. Autor v disertační práci shrnul, jak vliv prostředí ovlivní vypočtené spektrální charakteristiky studovaných komplexů a poukázal na nezbytnost zahrnutí vlivu rozpouštědla v kvantově chemickém modelu pro korektní popis experimentálních dat.

Druhá část disertační práce je věnována modelování oxidace ethylenu na klastrech zlata a platiny. V úvodní studii bylo velké výpočetní úsilí věnováno nalezení vhodných trojrozměrných modelů klastrů zlata a platiny, které by vhodně reprezentovaly experimentálně

získané nanostrukturní materiály. Dále pak byla hledána minima na energetické hyperploše potenciální energie pro komplexy klastr kovu - kyslík a klastr kovu -  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$  pro různé hodnoty spinové multiplicity. Pro klastry zlata a platiny byly nalezeny transitní stavy (a jim odpovídající energetické bariéry) vedoucí ke vzniku oxiranu. Minima a transitní stavy byly ověřeny vibrační analýzou. Autor ve výpočetně náročné studii pečlivě analyzoval možné reakční cesty vedoucí od výchozích látek k produktům.

Autor v disertační práci ukázal schopnost samostatné vědecké práce při využití nových přístupů. Disertační práce je na vynikající úrovni, o čemž svědčí to, že výsledky byly publikovány či přijaty do tisku v mezinárodní recenzovaných časopisech. V nejbližší době by ještě měla být publikována studie detailní vibrační analýzy komplexů  $[\text{Re}(\text{NCS})(\text{CO})_3(\text{R-DAB})]$  a  $[\text{Re}(\text{NCS})(\text{CO})_3(\text{bpy})]$ . Shrnutí modelování oxidace ethylenu na klastrech zlata a platiny bude publikováno společně s experimentálními daty. Doporučuji proto, aby tato disertační práce byla přijata k recensímu řízení a obhajobě.

V Praze dne 9.5.2008

Ing. Stanislav Záliš, CSc.

školitel