

Posudok na dizertačnú prácu

RNDr. Lukáša Grajciara

Quantum-chemical study of adsorption in microporous materials

Predložená dizertačná práca pozostáva z 56 strán textu a ôsmych príloh, ktoré tvoria odborné články dizertanta RNDr. Grajciara publikované v renomovaných zahraničných vedeckých periodikách a jedna knižná kapitola. Všetky priložené publikácie sa viažu k problematike predloženej dizertačnej práce, ktorou je kvantovo-chemické štúdium adsorpcie v mikroporóznych materiáloch. V práci skúmané materiály - metalo-organické štruktúry a zeolity - vykazujú mnohé zaujímavé vlastnosti, využiteľné predovšetkým v chemickom a materiálovom inžinierstve a v katalýze, ich štúdium je preto atraktívou a aktuálnou výskumnou tému. Ciele a výsledky sú v texte formulované jasne a detailne, celková jazyková úroveň práce, ktorá je napísaná v anglickom jazyku, je vysoká. Skutočnosť, že publikácie tvoriace základ dizertačnej práce prešli náročným recenzným konaním v časopisoch *Journal of Physical Chemistry Letters*, *Journal of Physical Chemistry*, *ChemPhysChem*, a *Physical Chemistry Chemical Physics*, je zárukou jej vysokej odbornej kvality. Pri posudzovaní dizertačnej práce RNDr. Lukáša Grajciara hodnotí zvlášť kladne fakt, že prezentované teoretické výsledky sú priamo konfrontované s experimentálnymi meraniami - táto kombinácia počítačových simulácií s experimentom je efektívne využitá nielen na reprodukciu meraných dát, ale aj na ich objasnenie a detailnú interpretáciu.

Pre kvalitu údajov získaných prostredníctvom počítačových simulácií adsorpcie je kritickým faktorom presný popis rôznych druhov interakcií medzi adsorbátom a substrátom. Z povahy študovaného problému vyplýva nevyhnutnosť použitia štruktúrnych modelov pozostávajúcich z rádovo desiatok až stoviek atómov pri aplikácii periodických okrajových podmienok. Z tohto dôvodu sú kvantovo-mechanické simulácie mikroporóznych materiálov zvyčajne obmedzené na metódu DFT. Ako je známe, jedným z hlavných nedostatkov tejto metódy je chýbajúci popis ďalekodosahových disperzných interakcií. Je preto namieste, že významná časť dizertačnej práce je venovaná výpočtovej metodológii: kapitola 2 obsahuje prehľad niektorých najpoužívanejších prístupov na zahrnutie disperzných interakcií v rámci DFT a detailne predstavuje prístup DFT/CC založený na hypotéze párovej reprezentovateľnosti chyby DFT vzhľadom na presné CCSD(T) výpočty. Ako je ukázané v kapitole 3, táto metóda nielenže dopĺňa chýbajúce ďalekodosahové disperzne interakcie, ale dokáže aj korigovať chybu popisu krátkodosahových interakcií (čo sa ukázalo byť zvlášť dôležité pri štúdiu interakcií molekúl s koordinatívne nenasýtenými centrami v

CuBTC) a po správnej kalibrácii dáva presnejšie výsledky ako iné populárne korekčné metódy. Metóda DFT/CC bola napokon použitá vo výpočtoch prezentovaných v aplikačnej časti dizertačnej práce, pričom vynikajúca zhoda prezentovaných teoretických a experimentálnych dát svedčí o vhodnosti zvolenej metódy.

Kľúčová časť dizertačnej práce je uvedená v prílohách A až H a zaoberá sa štúdiom adsorpčných mechanizmov plynov (CO , CO_2 , H_2O , CH_4 , C_3H_6 , C_3H_8) sorbovaných v organokovovom mikroporóznom materiály CuBTC (časti A-F) ako aj v rôznych zeolitech (G, H). Študovaný problém je komplikovaný existenciou množstva možných adsorpčných centier ako sú napr. koordinatívne nenasýtené centrá a rozličné pozície v rámci dutín mikroporóznych štruktúr, ktoré vykazujú rôznu silu interakcie so sorbovanými molekulami. Ďalšou komplikáciou už tak zložitého problému je fakt, že relatívna obsadenosť jednotlivých adsorpčných centier závisí od počtu sorbovaných molekúl, pričom príspevok vzájomnej interakcie sorbovaných molekúl je pri vyšších koncentráciách nezanedbateľný. V prípade zeolitov je adsorpcia molekúl ovplyvnená pomerom Si/Al ako aj typom katiónov obsiahnutých v štruktúre. Vynikajúca presnosť použitej výpočtovej metódy DFT/CC umožnila dosiahnuť veľmi dobrú zhodu počítaných vlastností (adsorpčné teplá v limite nulového pokrytie, závislosti adsorpčných tepiel od množstva adsorbovaných molekúl, vibračné vlastnosti adsorbátu) s experimentom a prezentovaná teoretická analýza umožnila detailnú interpretáciu často komplikovaných experimentálnych dát. Z uvedených prác zvlášť kladne hodnotím štúdiu teplotne závislého adsorpčného mechanizmu metánu v CuBTC, v ktorej bola použitá grand-kanonická Monte Carlo simulácia kombinovaná s DFT/CC. Takéto spojenie pokročilých metód štatistickej a kvantovej mechaniky rozhodne nepatrí medzi rutinné a vyžaduje nielen detailnú znalosť simulačnej metodológie a chémie problému ale aj istú mieru „remeselnej zručnosti“.

Predložená dizertačná práca RNDr. Lukáša Grajciara predstavuje hodnotný príspevok k štúdiu vlastností mikroporóznych materiálov a dokumentuje vynikajúcu odbornú erudíciu dizertanta a jeho schopnosť riešiť náročné výskumné problémy. K práci nemám žiadne závažné pripomienky a navrhujem, aby na základe úspešnej obhajoby predloženej dizertácie bola **RNDr. Lukášovi Grajciarovovi udelená**

vedecko-akademická hodnosť Ph.D.
v obore Modelování chemických vlastností nano- a biostruktur.

Bratislava, 10. 08. 2013

T.B.
doc. Ing. Tomáš Bučko, PhD.