

Posudek disertační práce: Ing. Ivana Rösslerová „ Studium struktury a vlastností fosfátových a borofosfátových skel olovnatých modifikovaných oxidy molybdenu a wolframu“.

Předložená disertace je věnována oxidovým sklům na bázi B_2O_3 a/i P_2O_5 modifikovaných oxidy těžkých kovů WO_3 a MoO_3 . Mimo jiné i se zřetelem na obsah oxidů těžkých kovů je téma práce velmi aktuální. Na stranách 9 – 42 disertace je úvod, teoretická a experimentální část v rozsahu adekvátním PhD disertaci. Výsledky a diskuze jsou shrnuty a pečlivě dokumentovány na str. 43 – 104. Práce je sepsána velmi pěkně, logicky, argumentace v části diskuze je dobře akceptovatelná. Nesmírnou výhodou je využití MAS NMR v rámci dlouhodobé a kvalitní spolupráce s Univerzitou v Lille ve Francii. Výhodou doktorandky je také jistě fakt, že pracovala ve skupině, která má dlouhodobou a kvalitní zkušenost v problematice a publikačně i v další prezentaci výsledků je také velmi produktivní.

Podle mého názoru autorka odvedla neuvěřitelné množství experimentální práce, uvážíme-li, že připravila nejméně 77 skel na nichž byla provedena řada fyzikálně chemických měření: měření hustoty, studium chemické odolnosti skel, studium termických vlastností, studium Ramanových spekter, MAS NMR. Disertantka je spoluautorkou 8 prací publikovaných v solidních zahraničních časopisech, v jednom tuzemském a je též spoluautorkou 36 příspěvků na mezinárodních a národních konferencích. To jsou nepochybně velmi pozoruhodná čísla.

K práci mám několik dotazů nebo poznámek:

1. Předpokládám, že studium termických vlastností a struktury nebylo jediným motivem tak rozsáhlé studie. Byl/je ještě jiný motiv?
2. Z obr. 32 je jasné, že pro $x = 60$ je maximum Q^0 , co drží síť pohromadě? Mohou to být strukturální entity příslušející $Pb(MoO)_2(PO_4)_2$?
3. Str. 54 - zkusila autorka „rozmazat“ spektrum krystalického $Pb(MoO)_2(PO_4)_2$?
4. Str. 72 – přiřazení RTG difrakčních linií $Pb(WO)_2(PO_4)_2$, analogu $Pb(MoO)_2(PO_4)_2$ je vtípné a logické.
5. Str. 80 – co je příčinou extrému ($T_g(x)$), série A, obr. 60? Viz. též tabulka 8 řada A, ale zejména řada posledních skel, kde je extrém i pro hustoty.

6. Obr. 82 - v čem tkví výhoda užití aplikace žárového mikroskopu oproti např. penetračním měřením?

7. Mohla by autorka blíže komentovat proč, a ve srovnání s kterým systémem, je termická stabilita skel PbMoBPO nižší? Konstatování, že skla ochotněji krystalizují je v tomto kontextu málo vypovídající.

8. Pokles hodnot T_g s poklesem vazebných sil je sice možné a velmi často užívané vysvětlení, nicméně je dobře s ním zacházet opatrně, je řada případů kde to nefunguje. Co třeba růst počtu strukturních entit → růst entropie → růst neuspořádanosti.

9. Str. 96 nahoře – „výrazný exotermní pás může souviset s krystalizací“. Byl učiněn nějaký pokus zjistit, zda se skutečně jedná o krystalizaci?

10. Poslední poznámka je spíše návrh na zamyšlení se. Přiřazení Ramanových pasů entitám na bázi W je standardní tak jak jsme je všichni prakticky používali. Nicméně v roce 2012 se objevila velmi pěkná a provokativní práce: A. Mirgorodsky et al. J. Solid St. Chem. 190 (2012) 45-51 kde je navrhnut jiný zejména pro chemiky sympatický pohled na Ramanova spektra WO_n strukturních jednotek ale i na Ramanova spektra skel na bázi TeO_2 .

Závěr

Práce představuje pozoruhodný extenzivní ale kvalifikovaný výzkum. Není pochyb, že disertace přináší neobyčejné množství nových poznatků a informací. Podle mého názoru je trochu škoda, že pro ohromný počet studovaných skel nebyl patrně čas pokusit se například o srovnávací studium třeba formálních kinetik T_g a/nebo T_{cryst} . Jistě by bylo nebo bude velmi užitečné věnovat v budoucnu též pozornost optickým vlastnostem těchto skel. Je možné, že budou pozorovány např. fotoindukované/fotochromní změny. Také studium indexu lomu by bylo asi jistě zajímavé.

Autorka prokázala neobyčejnou pracovitost, schopnost zhodnocení velkého souboru dat i schopnost jejich solidní interpretace. Je jisté, že práce je disertabilní a doporučuji ji k přijetí a PhD obhajobě.


Ladislav Tichý

**Oponentský posudek na doktorskou disertační práci Ing. Ivany Rösslerové s názvem
„Studium struktury a vlastností fosfátových skel olovnatých modifikovaných oxidy
molybdenu a wolframu“.**

Předložená disertační práce Ing. Ivany Rösslerové má rozsah 110 stran, je opatřena českým a anglickým souhrnem a je k ní přiložena anotace v anglickém jazyce. Samotná práce vykazuje v obsahu obvyklé členění na úvod, experimentální část, výsledky a diskuse, závěr a seznam literatury obsahující 71 odkazů. Obsah je podrobný a logický, úvod obsahuje obecný popis skelného stavu a zmiňuje možnosti aplikace zkoumaných fosfátových a borofosfátových skel dopovaných molybdenem a wolframem. Zde jsou rovněž uvedeny cíle předložené práce. Teoretická část poskytuje na 26 stranách nejdůležitější avšak dostatečné známé informace o fosfátových, borátových a fosfoborátových sklech, o těchto sklech dopovaných oxidy molybdenovým a wolframovým i o termických a spektroskopických metodách studia skel, které byly vybrány s ohledem na možné aplikace skelných systémů. Stručná experimentální část podává přesné a podrobné podmínky všech experimentů, které jsou dostatečné pro reprodukci provedených měření. Při získávání výsledků MAS NMR jader fosforu ^{31}P využila doktorandka spolupráce s Univerzitou v Lille. Kapitola výsledky a jejich diskuse je rozsáhlá úměrně počtu zkoumaných systémů a množství získaných výsledků. Spojení prezentace výsledků s jejich diskusí je logické vzhledem k charakteru práce, která si vytkla za cíl shromáždit a popsat vlastnosti a strukturu vybraných skelných systémů. V této kapitole je důsledně dodržován jednotný pořádek a způsob prezentace vlastností a údajů o struktuře skel. Celý tento pevný systém je důsledkem výborné tradice pracoviště ve zkoumání skelných systémů a podává rovněž svědectví o vynikajícím vybavení pracoviště pro tento účel. Při hodnocení výsledků používala doktorandka bohatě porovnání s literaturou pocházející z vlastního i jiných pracovišť, takže docházelo k účelnému doplňování doposud neobjasněných otázek vlastností a struktury.

Nejobecnější závěry práce týkající se ternárních systémů s přísadkou molybdenového a wolframového konstatovaly, že oxidy molybdenu a wolframu ve zkoumaných systémech se chovaly obdobně, což souvisí s jejich uložením v periodické tabulce prvků. Důležitým zjištěným faktem byla skutečnost, že oba oxidy, samostatně nesklotvorné, se stávají sklótavnými ve spojení se sklótavnými oxidy fosforečným a boritým, jak dosvědčily ve sklech zjištěné vazby P-O-Mo, P-O-W, B-O-Mo, B-O-W, Mo-O-Mo a W-O-W. Obecně se prokázala skutečnost, že ternární a kvarternární skla dopovaná WO_3 jsou chemicky odolnější a vyznačují se vyššími hodnotami teploty sklené transformace než skla dopovaná MoO_3 , což je důsledkem vyšší energie vazby W-O. Toto zjištění má význam pro aplikace skel. V souvislosti se zkoumáním vlastností skel práce prezentovala nové sloučeniny vzniklé při vyšetřování krystalizace skel a prezentovala jejich body tání, krystalizační entalpie a parametry elementární buňky. Těmito a dalšími zjištěními, podrobně dokumentovanými výsledky, byly v úvodu prezentované cíle práce splněny.

K předložené práci mám jen několik připomínek a dotazů.

Po formální stránce je práce zpracována přehledně a je napsána dobře srozumitelným jazykem. V práci jsem zaznamenal jen několik překlepů (především koncovky), drobné popisky u některých grafů jsou již prakticky nečitelné (např. na str. 26), na str. 82 má být v textu uvedena veličina z v souladu s obrázkem 63, v obsahu a na str. 41 má být v nadpisu kapitoly 3.2.6. výraz „jader boru“. Celkově je ovšem formální úroveň práce velmi dobrá.

Na str. 50 se u skel s obsahem 40-70 mol. % MoO_3 píše o tvorbě klastrů molybdátových strukturních celků. Ze kterých výsledků to vyplývá?

U systému $\text{PbO-WO}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ mi chyběla tabulka chemických posunů u NMR spekter i graf zastoupení strukturních celků Q^x (analogie obrázku 32), který je velmi názornou ukázkou vývoje struktury. Bylo zde problémem získat souvislé křivky zastoupení těchto celků?

Jaké informace o chování podchlazené kapaliny poskytují křivky v obrázku 63?

Využití metody žárového mikroskopu bylo prezentováno pouze u kvaternárních skel. U ternárních skel by to nebylo přínosné?

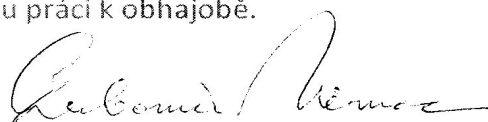
Je možno stručně shrnout úlohu PbO u zkoumaných skel?

Moje závěrečná připomínka se týká obecné diskuse výsledků. Zcela jistě zahrnula bezesbytku fakta týkající se výsledků přímo získaných. Zajímá mě však podrobnější názor kandidátky na aplikace skel v elektronice a optoelektronice zmíněné v úvodu. Jaký je její názor na tyto aplikace vzhledem k jejím vlastním výsledkům, případně na možnost paralelního sledování vybraných optických vlastností?

Tyto otázky a připomínky ovšem nic neubírají na hodnotě předložené práci, která své cíle splnila, zajímavými výsledky obohatila poznání systémů a potvrdila nadějnost některých systémů pro využití.

Proto jednoznačně doporučuji předloženou práci k obhajobě.

Praze 23. srpna 2014


prof. Ing. Lubomír Němec, DrSc.

Doc. Ing. Petr Exnar, CSc.
Katedra chemie
Technická univerzita v Liberci
Studentská 2
461 17 Liberec

Oponentní posudek
na disertační práci Ing. Ivany Rösslerové
„Studium struktury a vlastností fosfátových a borofosfátových skel olovnatých
modifikovaných oxidy molybdenu a wolframu“

Předložená disertační práce se zabývá přípravou, studiem struktury a vlastnostmi skel systémů $\text{PbO} - \text{P}_2\text{O}_5 - (\pm \text{B}_2\text{O}_3)$ s přísadkou MoO_3 nebo WO_3 . Skla byla připravena v masivní formě tavením a pro charakterizaci připravených vzorků byla použita řada experimentálních technik jako DSC, dilatometrie, vysokoteplotní mikroskopie, rtg. difrakce, Ramanova spektroskopie a MAS NMR spektroskopie.

Cíle práce jsou velmi stručně definovány pouze v Úvodu. Celá práce je však přehledně uspořádána a cíle (studium vlastností a struktury připravených skel) a jejich naplnění z textu dobře vyplývá.

Teoretická část je dobře a přehledně zpracována a je dostatečně obsažná. Tato část práce je napsána věcně a dokazuje, že autorka je s problematikou dobře seznámena. V experimentální části jsou dobře popsány postupy přípravy vzorků i dostatečně metody a postupy stanovení jednotlivých vlastností. Počet připravených skel a rozsah měření jejich vlastností je mimořádný.

Hlavní pozornost v kapitole Výsledky a diskuze je věnována přehledům vlastností připravených vzorků a diskuzi získaných výsledků z hlediska struktury připravených skel a změnám struktury těchto skel se změnou chemického složení skel. Získané výsledky jsou přehledně uspořádány a v návazné diskusi logicky prezentovány a interpretovány. Závěry jsou logické, věcně správné a vycházejí z doložených výsledků. V kapitole Závěr jsou stručně shrnuty získané výsledky.

Po formální a jazykové stránce lze práci vytknout řadu vynechaných nebo naopak přebývajících slov, chybné nebo chybějící odkazy (např. na str. 20 kolem obr. 8) a také chybné nebo nepřesné formulace (např. str. 11 fosforečnanových místo standardně používaných fosfátových, str. 18 elektrické záření, str. 44 dva atomy PbO místo čtyř atomů

MoO₃ atd.). Další připomínkou je nekorektní vyjadřování číselných hodnot s jednotkami (často bez mezery mezi číslem a jednotkou, dále často číslo a jednotka na různých řádcích). K této problematice je stále platná norma ČSN 01 6910 Úprava písemností zpracovaných textovými editory (poslední verze duben 2007, která je v oblasti psaní jednotek navázána na mezinárodní ISO normu jako ČSN ISO 31-0). V Literatuře jsou také nepřesnosti (nejednotný způsob citace odborných článků a knih, chybějící ročník, např. u odkazu 17). Je velká škoda, že jinak velmi rozsáhlý a odborně kvalitní text je poznamenán uvedenými chybami. Stačilo by kvalitní závěrečné přečtení a kontrola pro významné zlepšení kvality předložené práce.

Konkrétní připomínky k předložené disertační práci:

1. s. 46 Podle textu (1. řádek) neobsahuje křivka DSC žádné krystalizační píky, ale v tab. 2 je hodnota T_c (608 °C) uvedena. Jak byla získána ?
2. s. 64 Obr. 45 má chybný popis, co je (a) a co je (b) ?
3. s. 73 Tab. 7, počet desetinných míst u mezirovinné vzdálenosti d je fyzikálně nereálný.

Dotazy

1. Na str. 36 je informace z literatury o tom, že při vysokých obsazích B₂O₃ (nad 25 mol %) dochází v olovnatoborofosfátových sklech k fázové separaci. O co se jedná a jak by jste přítomnost fázové separace prokázala?
2. Jak by bylo možné snížit obsah Mo⁵⁺ a W⁵⁺ ve sklech? Na jaké vlastnosti by přítomnost uvedených nižších oxidačních stavů prvků mohla mít vliv?

Závěr

Ing. Ivana Rösslerová prokázala schopnost systematicky vědecky pracovat, orientovat se v odborné problematice, provádět experimenty a jejich výsledky správně interpretovat. Předložená práce obsahuje řadu nových vědeckých poznatků, které již byly z velké části publikovány (6 publikací ve Web of Science, další 2 v tisku, 26 příspěvků na konferencích jako spoluautorka) a mohou být zajímavé i z praktického hlediska. Proto její práci doporučuji k obhajobě a po jejím obhájení udělit Ing. Ivaně Rösslerové titul Ph.D.

V Liberci 29.7.2014


Doc. Ing. Petr Exnar, CSc.