

Oponentský posudek doktorské disertační práce RNDr. Ondřeje Dammera

Composite Systems of π -conjugated Polymers with Plasmonic Metal Nanoparticles: Preparation, Morphology and Optical Properties

Předložená disertační práce je věnovaná přípravě a charakterizaci kompozitních systémů složených ze zlatých nebo stříbrných nanočástic a polymerů obsahujících zřetězené konjugované vazby. Tyto systémy patří do oblasti materiálů, které jsou v současné době intenzivně zkoumány s ohledem na jejich unikátní vlastnosti a potenciální aplikační možnosti. Téma práce je tedy jistě aktuální a významné.

Po poměrně obsáhlém obecnějším úvodu a experimentální části jsou dosažené výsledky prezentované ve čtvrté kapitole, která tvoří jádro disertační práce. Ta je rozdělená do čtyř oddílů odpovídajících čtyřem připravovaným a studovaným systémům.

Oddíl 4.1 je věnován procesu fragmentace zlatých nanočástic v původně nanodisperzních koloidech při ozařování vysokoenergetickými optickými pulsy. Byl sledován vliv energie pulsu, počtu aplikovaných pulsů a vlnové délky na distribuci velikostí částic v závislosti na jejich původní velikosti pomocí měření optické propustnosti v UV-Vis oblasti a TEM snímků vysušeného nakápnutého vzorku.

Oddíl 4.2 se zabývá přípravou a charakterizací systémů vzniklých po přidání poly (N-ethyl-2-ethylpyridium jodidu) do Ag hydrosolu. Byl sledován časový vývoj systému, morfologie vzniklých klastrů Ag nanočástic a navíc studována SERS a fluorescenční spektra těchto systémů.

Oddíl 4.3 se týká systémů připravených z Au nebo Ag nanočástic a poly (3-octylthiofen-2,5-diyly). Vlastnosti polymeru si vyžádaly poměrně složitý postup přípravy, kdy byl systém připravován v toluenu, do kterého byla převedena sůl příslušného kovu a proběhla zde i redukce následovaná odstraňováním vodné fáze. Byly použity dva typy přípravy, buď smíchání organosolu s polymerem nebo přímo redukce ve směsi soli kovu a polymeru. Systémy byly vyšetřované v rozpouštědle před a po precipitaci i jako tenká vrstva na podložce. Byl sledován vliv koncentračních poměrů mezi kovovými nanočásticemi a polymerem i rozdíl při použití dvou druhů stabilizačního činidla. Při charakterizaci morfologie systémů byla škála metod rozšířena o dynamický optický rozptyl. Vedle charakteristik morfologie systémů byla měřena Ramanova spektra kompozitů při různých excitačních vlnových délkách.

Oddíl 4.4 je věnován systémům připraveným z Au nanočástic a poly (2-metoxy-5-(ethylhexyloxy)-1,4-fenylvinylenu). Postup přípravy a její varianty byly obdobné jako v předchozím případě s tím, že systémy byly připravovány v prostředí dichlormethanu. Byly studované obdobné závislosti jako v předchozím oddíle, experimentální techniky byly ještě rozšířené o IR absorpci a cyklickou voltametrii.

Přestože se v jednotlivých oddílech jedná o rozdílné systémy, jednotlivými prvky jsou nanočástice drahých kovů, použité experimentální techniky i jednotný pohled na souvislosti mezi morfologií systémů a jejich optickými vlastnostmi.

Předkládaná disertace představuje tedy úctyhodný objem experimentální práce. Disertant musel zvládnout a optimalizovat řadu preparačních procedur a seznámit se s celou škálou

experimentálních měřících metod, z nichž některé osobně realizoval a u ostatních musel dosáhnout míry porozumění potřebné pro analýzu příslušných dat. Byla dosažena celá řada původních výsledků, které byly publikovány v článcích v mezinárodních odborných časopisech. Není tedy pochyb o vysoké kvalitě disertační práce a o tom, že uchazeč prokázal svoji schopnost samostatně vědecky pracovat. Doporučuji proto práci k obhajobě a po úspěšném obhajovacím řízení udělení titulu PhD.

K disertaci a disertantovi mám následující dotazy:

1. V oddíle 4.3. jsou analyzována Ramanova spektra při třech různých excitačních vlnových délkách. Tato měření však byla prováděna na dvou přístrojích lišících se především tím, že v jednom případě bylo měření prováděné makroskopicky a ve druhém pomocí konfokálního mikroskopu. Byl spektrální tvar Ramanova spektra při měření na mikrospektrometru dostatečně nezávislý na výběru místa měření?

2. Do jaké míry se vlastnosti připravených kompozitních systémů blížily původnímu očekávání? Jsou vlastnosti některého z nich dostatečně dobré nebo zajímavé, aby se stal předmětem navazujícího základního výzkumu nebo aplikačních pokusů?

Na závěr si ještě dovoluji několik poznámek, které, i když jsou kritické, nijak nesnižují výše uvedené pozitivní hodnocení práce. Už jen proto ne, že platí i pro velké množství současných odborných publikací přinejmenším v oblasti SERS aktivních systémů.

1. Při studiu takto složitých a obtížně charakterizovatelných systémů by měla být na jednom z prvních míst otázka reprodukovatelnosti měřených charakteristik při opakované přípravě za stejných podmínek. Alespoň pro jednu z variant přípravy by mělo být provedeno její opakování a určena variabilita všech měřených charakteristik. Takto zjištěná variabilita by pak měla sloužit jako východisko pro objektivní posuzování vlivu nejrůznějších parametrů na charakteristiky připravovaných systémů.

2. Pokud distribuce velikostí částic zjištěná z TEM snímku není unimodální, je kvantitativní charakteristika distribuce pomocí střední hodnoty a střední kvadratické odchylky zavádějící. Měly by se používat jiné charakteristiky – například u výrazně bimodální distribuce rozdělení na dvě frakce, s charakteristikami střední hodnoty a odchylky jednotlivých frakcí a vzájemného podílu těchto frakcí (software DLS zařízení zřejmě tuto analýzu provádí automaticky).

3. Pokud jsou některá slova nebo výrazy odborné termíny, měly by se v odborném textu používat pouze ve svém přesném významu a ne ve smyslu obecného chápání daného slova. V této disertaci se to konkrétně týká absorpce (absorption), která má mít význam pouze zachytu záření ve studovaném objektu a nikoli zeslabení procházejícího záření odrazem nebo rozptylem, a déle vztahu úměrnosti (proportional), který zřejmě není použit ve smyslu matematicky prokázané přímé úměrnosti, ale vystihuje korelaci nárůstu jedné veličiny s nárůstem veličiny druhé.

V Praze, dne 2. září 2009

Prof. RNDr. Josef Štěpánek, CSc.
MFF UK, Fyzikální ústav