

Tho Do Duc

Optyczne badanie dynamiki parujących mikrokropli cieczy

Rozprawa doktorska
wykonana pod kierunkiem
prof. dr. hab. Macieja Kolwasa

w

Instytucie Fizyki
Polskiej Akademii Nauk



Warszawa 2011

Pragnę gorąco podziękować Panu, prof. Maciejowi Kolwasowi za podjęcie trudu prowadzenia mojej pracy, za opiekę, cierpliwość i wielkie wsparcie.

Pani prof. Krystynie Kolwas dziękuję za życzliwe zainteresowanie i stymulujące dyskusje.

Dziękuję bardzo dr. Danielowi Jakubczykowi za nauczenie mnie metod doświadczalnych badania kropli uwięzionych w pułapce, zaznajomienie z układem doświadczalnym i pomoc w czasie prowadzenia doświadczeń.

Dziękuję dr. Gennadiemu Derkachowi za pomoc w części numerycznej pracy.

Dr Marcinowi Zientarze dziękuję za bardzo dla mnie cenne dyskusje i uwagi

Oddzielne podziękowanie składam Koleżankom i Kolegom z zespołu za pomoc, owocne dyskusje i życzliwe uwagi.

SPIS TREŚCI:

WYKAZ WAŻNIEJSZYCH OZNACZEŃ

WSTĘP

STRESZCZENIE

ROZDZIAŁ I: ROZPRASZANIE ŚWIATŁA NA CZĄSTKACH

- 1.1. Teoria Mie.....
- 1.2. Metody badania rozpraszania światła
- 1.2.1. Metoda T–macierzowa
- 1.2.2. Metoda separacji zmiennych
- 1.2.3. Metody numeryczne

ROZDZIAŁ II: PAROWANIE MIKROKROPLI CIECZY

- 2.1. Model parowania mikrokropli
- 2.2. Parowanie mikrokropli cieczy wolno parujących.....
- 2.3. Parowanie mikrokropli mieszaniny cieczy wolno parujących.....
- 2.4. Parowanie mikrokropli cieczy z inkluzjami

ROZDZIAŁ III: DOŚWIADCZENIE

- 3.1. Układ doświadczalny
- 3.2. Pole elektryczne wewnątrz pułapki
- 3.3. Ruch cząstki wewnątrz pułapki

ROZDZIAŁ IV: WYNIKI POMIARÓW

- 4.1. Metody wyznaczania promienia parujących mikrokropli.....
- 4.1.1. Metoda biblioteczna.....
- 4.1.2. Metoda FFT
- 4.1.3. Mody Whispering Gallery (WGM)
- 4.2. Czyste ciecze.....
- 4.2.1. Glikol dietylenowy (2EG)
- 4.2.2. Glikol trietylenowy (3EG).....
- 4.2.3. Glikol tetraetylenowy (4EG)
- 4.3. Mieszanina cieczy (2EG+3EG)
- 4.4. Ciecz z kulkami (2EG+SiO₂).....
- 4.5. Ciecze z barwnikiem i kulkami (4EG+Rh6G+SiO₂, EG+Rh6G+SiO₂).....

PODSUMOWANIE

LITERATURA.....

Wykaz ważniejszych oznaczeń

a	– promień mikrokropki
a_0	– początkowy promień mikrokropki
\dot{a}	– pochodna promienia po czasie
$\dot{a} a$	– pochodna promienia w funkcji promienia
$a\dot{a}$	– szybkość zmiany powierzchni w funkcji promienia
a_n, b_n, c_n, d_n	– współczynniki Mie
\mathbf{r}	– wektor promienia wodzącego z początku układu współrzędnych
r	– długość wektora wodzącego
σ	– napięcie powierzchniowe
Q	– ładunek zgromadzony na mikrokropki
L_e	– ciepło parowania cieczy
$\hat{\mathbf{e}}_x, \hat{\mathbf{e}}_y, \hat{\mathbf{e}}_z$	– wektory jednostkowe w odpowiednich kierunkach osi Ox, Oy, Oz kartezyjskiego układu współrzędnych
$\hat{\mathbf{e}}_{\perp s}, \hat{\mathbf{e}}_{\parallel s}$	– wektory jednostkowe prostopadły i równoległy do płaszczyzny rozpraszania w rozpatrywanym punkcie
$C_{ext}, C_{sca}, C_{abs}$	– przekroje czynne na ekstynkcję, rozpraszanie i absorpcję
$Q_{ext} x, m$	– znormalizowany przekrój czynny na ekstynkcję
N_{max}	– maksymalny indeks, do którego są zsumowane szeregi
S, T, F, T	– względne wilgotności wewnątrz komórki klimatycznej i tuż przy powierzchni mikrokropki w zadanej temperaturze
T_∞, T_a	– temperatury wewnątrz komórki klimatycznej i przy powierzchni mikrokropki
R	– uniwersalna stała gazowa
$I^d \theta, I^t \theta$	– doświadczalna i teoretyczna funkcje natężenia światła rozproszonego od kąta rozproszonego θ
x	– parametr rozmiaru $2\pi a/\lambda$
π_n, τ_n	– n -te funkcje kątowe
D_c	– współczynnik dyfuzji pary cieczy w otoczeniu

ρ_c, ρ_a, ρ_L	– gęstości pary ciecchy, suchego powietrza oraz ciecchy
$\rho_{c,a}, \rho_{c,\infty}$	– gęstości pary ciecchy przy powierzchni mikrokropki oraz w nieskończoności
$\rho_{c,s}, P_{c,s}$	– gęstość oraz ciśnienie nasycone pary ciecchy w zadanej temperaturze
$\vec{u}_a, \vec{u}, \vec{u}_c,$	– prędkości suchego, wilgotnego powietrza i pary ciecchy
M_c	– masa molowa pary ciecchy
M	– masa mikrokropki
m	– współczynnik załamania
m_c	– masa cząsteczkowa
γ_i	– masa <i>i-tej</i> inkluzji
N_c	– koncentracja cząsteczek pary ciecchy
α_c, α_e	– współczynniki kondensacji i parowania

Streszczenie

Praca ta jest poświęcona dokładnemu wyznaczeniu promienia pojedynczych parujących mikrokropli cieczy umieszczonych w pułapce elektrodynamicznej.

Rozdział I dotyczy rozpraszania światła na cząstkach. Została omówiona teoria Mie - dokładny opis matematyczny rozpraszania światła na sferycznych, izotropowych i jednorodnych cząstkach. Przedstawiono również wybrane metody analityczne i numeryczne opisujące rozpraszanie światła na obiektach o dowolnym kształcie.

Rozdział II poświęcony został parowaniu mikrokropli cieczy. Przedstawiono model parowania z pominięciem transportu ciepła opisujący ciecze wolno parujące. Następnie wyprowadzone zostały równania opisujące parowanie mieszaniny cieczy wolno parujących oraz zawiesin – cieczy z inkluzjami.

W rozdziale III przedstawiono schemat układu doświadczalnego. Opisano konstrukcję i zasadę działania pułapki elektrodynamicznej służącej do pułapkowania pojedynczych mikrokropli cieczy.

W rozdziale IV zebrane zostały wyniki przeprowadzonych doświadczeń ich analiza i podsumowanie.

Wstęp

Jednym z najważniejszych działów współczesnej nauki bardzo szybko rozwijającym się w ostatniej dekadzie, jest tzw. nano nauka (ang. nanoscience). Integralną częścią tej dziedziny jest nanotechnologia – otrzymywanie i charakteryzacja obiektów o wielkości zbliżonej do nanometra. W zasadzie cała współczesna elektronika rozwijana jest poprzez stosowanie bardzo małych obiektów. Również optyka i jej zastosowania ulegają bardzo szybko miniaturyzacji lub budowaniu makroskopowych elementów w oparciu o nano lub mikro składniki, czyli obiekty znacznie mniejsze od długości fali świetlnej. Dokładne poznanie metod charakteryzacji obiektów mniejszych od długości fali przy pomocy światła jest jedną z najtańszych i powszechnie dostępnych metod badawczych. Z drugiej strony wytwarzanie – technologia pojedynczych mikro i nano obiektów o precyzyjnie dobranej i poznanej strukturze jest ważnym i ciągle rozwijanym zagadnieniem poznawczym i technologicznym.

Celem niniejszej pracy jest zbadanie dokładności optycznych metod charakterystyki pojedynczych parujących mikrokropeli cieczy. Wyznaczanie ewolucji promienia i współczynnika załamania zmieniających się w czasie parowania cieczy jest jednym z badanych zagadnień. Dynamicznie zmieniająca się struktura pojedynczej mikrokropeli zawiesiny – od cieczy do suchego mikrokryształu, utworzonego z nano zawiesin, jest przykładem służącym do określenia dokładności i możliwości optycznej analizy zmieniających się własności całego obiektu, czyli wysychającej kropki. Znajomość promienia mikrokropeli i jego dynamiki pozwala badać zjawiska zachodzące na jej powierzchni oraz wewnątrz, np. parowanie, kondensacje, deformacje powierzchni, itd. Poza tym pozwala dokładniej opisywać inne wielkości, np. ciśnienie pary cieczy przy parującej powierzchni.

W pracy przeprowadzono teoretyczną i doświadczalną analizę dokładności i stosowalności do badania dynamiki makroobektów kilku metod stosujących rozpraszanie światła. Części teoretyczne oparte są o teorię rozpraszania światła Gustawa Mie, powstałą na początku XX wieku. Teoria ta pozwala opisać zaburzenie pola elektromagnetycznego fali świetlnej poprzez sferycznie symetryczny obiekt - jednorodny, o zadanym współczynniku załamania światła i dowolnym promieniu. Stanowi bardzo dobre narzędzie do opisu wielkiej liczby zjawisk optycznych powstających przy rozpraszaniu światła na obiektach sferycznych - kropkach (np. wody) i kulkach metalowych. Wymienię tu tylko dwa zjawiska – tęcze

powstające przy rozpraszaniu na kroplach cieczy i plazmony powierzchniowe, barwiące szkło zawierające nanocząstki złota.

Parametry badanych makroobiektów wyznaczone są poprzez porównanie wyników obliczeń opartych o teorię Mie z wynikami doświadczalnymi. Ogólną cechą sposobu badania jest wykorzystywanie różnorodnego typu i rzędu interferencji zachodzących przy rozpraszaniu światła na obiektach sferycznych – począwszy od wielokrotnego odbicia aż do tzw. whispering gallery modes – rezonansów powstających dla fali „wędrującej” po zakrzywionej powierzchni.

Wśród metod używanych w tej pracy metoda biblioteczna, ze względu na wysoką dokładność wyznaczania promienia mikrokropki, wydaje się być najlepsza. Dokładność wyznaczania promienia przy pomocy tej metody jest około 8 nm czyli 1,2% długości fali światła laserowego 654,25 nm. Inne metody (FFT i WGM) są mniej dokładne ale mogą być używane do szybkiego podglądu wielkości zmieniającego się promienia.

Metoda WGM może służyć do wyznaczenia ewoluującej wartości współczynnika załamania. Na dodatkowe zwiększenie dokładności ma wpływ stosowne opracowanie całej obserwowanej ewolucji promienia, umożliwiające ograniczenie niedokładności pomiarów poszczególnych punktów. Na przykład przebieg promienia nie może zawierać nieciągłości (skoków wartości).

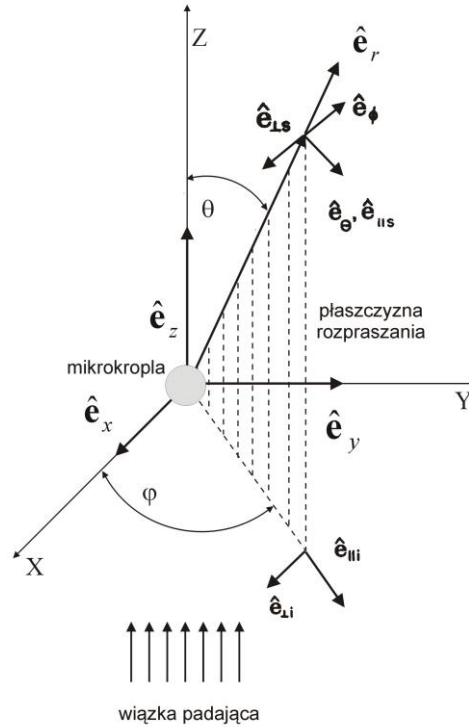
Przeprowadzone zostały badania parowania mikrokropki glikoli 2EG, 3EG i 4EG parujących z różną szybkością. Stwierdzono, że sam proces parowania nie zależy od rodzaju glikolu, a więc szybkości parowania cieczy służącej jako ciecz dyspersyjna. Obecność inkluzji wewnątrz mikrokropki powoduje zmianę jej właściwości optycznych. Spowodowane jest to nie tylko zmianą średniego współczynnika załamania całego obiektu ale również zmieniającą się strukturą zarówno powierzchni jak i wnętrza mikrokropki.

Parująca mikrokropka z inkluzjami może być metodą wytwarzania materiału o niezwykłych właściwościach strukturalnych i optycznych. W tej pracy badaliśmy parowanie mikrokropki zawiesiny kulek o średnicy 450nm obserwując szereg stanów obiektu, wpływających na szybkość zmian jego promienia.

Dalsze badanie zawiesin nanoinkluzji wewnątrz ewoluujących kropli stosownie dobranych cieczy wydaje się być bardzo interesującym i obiecującym kierunkiem badań prowadzących do nowych technik wytwarzania i nowych materiałów optycznych. Opracowane w tej pracy dokładne metody pomiaru promienia służące jako bardzo dokładna metoda diagnostyczna znajdują z pewnością w takich pracach szerokie zastosowanie.

Rozdział I. Rozpraszanie światła na cząstkach

1.1. Teoria Mie



Rys. 1.1 Geometria rozpraszanie światła.

Teoria rozpraszania światła na obiektach sferycznych rozwinięta została przez Gustaw Mie w roku 1908 w ramach klasycznej teorii elektromagnetycznej w oparciu o równania Maxwella [1]. W opisie tym otrzymano ściśle rozwiązanie opisujące rozpraszanie płaskiej fali monochromatycznej na jednorodnej i izotropowej cząstce o dowolnym promieniu. Teoria Mie oparta jest na rozwiązaniach równań Maxwella z warunkami ciągłości pola elektrycznego i magnetycznego fali elektromagnetycznej na powierzchni sferycznej cząstki. Teoria ta została ponownie sformułowana przez Bohrena i Hoffmana [1] oraz innych autorów. Zgodnie z powstałym opisem wszystkie wielkości charakteryzujące rozpraszanie światła wyrażone są za pomocą tzw. współczynników Mie :

$$a_n = \frac{\mu m^2 j_n \quad mx \quad [xj_n \quad x] - \mu_1 j_n \quad x \quad [mxj_n \quad mx]'}{\mu m^2 j_n \quad mx \quad [xh_n^1 \quad x] - \mu_1 h_n^1 \quad x \quad [mxj_n \quad mx]'} \quad (1.1)$$

$$b_n = - \frac{\mu_1 j_n mx [xj_n x]' - \mu j_n x [mxj_n mx]'}{\mu_1 j_n mx [xh_n^1 x]' - \mu h_n^1 x [mxj_n mx]'} \quad (1.2)$$

$$c_n = \frac{\mu_1 j_n x [xh_n^1 x]' - \mu_1 h_n^1 x [xj_n mx]'}{\mu_1 j_n mx [xh_n^1 x]' - \mu h_n^1 x [mxj_n mx]'} \quad (1.3)$$

$$d_n = \frac{\mu_1 m j_n x [xh_n^1 x]' - \mu_1 m h_n^1 x [xj_n x]'}{\mu m^2 j_n mx [xh_n^1 x]' - \mu_1 h_n^1 x [mxj_n mx]'} \quad (1.4)$$

gdzie: x – parametr rozmiaru,

$m = \frac{N_{int}}{N}$ – względny współczynnik załamania, N_{int} – współczynnik

załamania cząstki, N – współczynnik załamania otoczenia,

a – promień cząstki,

μ, μ_1 – magnetyczne przenikalności otoczenia i cząstki,

j_n – sferyczna funkcja Bessela rzędu n ,

h_n^1 – sferyczna funkcja Hankela pierwszego rodzaju rzędu n .

Wprowadzając funkcje Riccati-Bessela:

$$\Psi_n \rho = \rho j_n \rho \quad (1.5)$$

$$\xi_n \rho = \rho h_n^1 \rho \quad (1.6)$$

można uprościć nieco współczynniki Mie:

$$a_n = \frac{\mu m \Psi_n mx \Psi_n' x - \mu_1 \Psi_n x \Psi_n' mx}{\mu m \Psi_n mx \xi_n' x - \mu_1 \xi_n x \Psi_n' mx} \quad (1.7)$$

$$b_n = \frac{\mu_1 \Psi_n mx \Psi_n' x - \mu m \Psi_n x \Psi_n' mx}{\mu_1 \Psi_n mx \xi_n' x - \mu m \xi_n x \Psi_n' mx} \quad (1.8)$$

$$c_n = \frac{\mu_1 m \Psi_n x \xi_n' x - \mu_1 \xi_n x \Psi_n' mx}{\mu_1 \Psi_n mx \xi_n' x - \mu m \xi_n x \Psi_n' mx} \quad (1.9)$$

$$d_n = \frac{\mu_1 m \Psi_n x \xi_n' x - \mu_1 m \xi_n x \Psi_n' x}{\mu m \Psi_n mx \xi_n' x - \mu_1 \xi_n x \Psi_n' mx} \quad (1.10)$$

Przekroje czynne na rozpraszanie C_{sca} , ekstynkcję C_{ext} i absorpcję C_{abs} charakteryzujące rozpraszania światła na cząstce, mają postaci:

$$C_{sca} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{n=1}^{\infty} 2n+1 |a_n|^2 + |b_n|^2, \quad (1.11)$$

$$C_{ext} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{n=1}^{\infty} 2n+1 \operatorname{Re} a_n + b_n, \quad (1.12)$$

$$C_{abs} = C_{ext} - C_{sca} \quad (1.13)$$

W znacznych odległościach od cząstki, czyli stosując przybliżenie *dalekiego pola* ($kr \gg 1$) można zastąpić funkcję Hankela wyrazami asymptotycznymi:

$$h_n^1 kr \sim \frac{-i^n e^{ikr}}{ikr} \quad (1.14)$$

$$\frac{dh_n^1}{d kr} \sim \frac{-i^n e^{ikr}}{kr} \quad (1.15)$$

Szeregi (1.11), (1.12) są zbieżne, więc wystarczy sumować skończoną liczbę N_{\max} wyrazów. Poprzeczne składowe rozproszonego pola elektrycznego fali świetlnej przyjmują wtedy postać:

$$E_s^\varphi(r, \varphi, \theta) \sim E_0 \frac{e^{ikr}}{-ikr} \cos\varphi S_2 \cos\theta \quad (1.16)$$

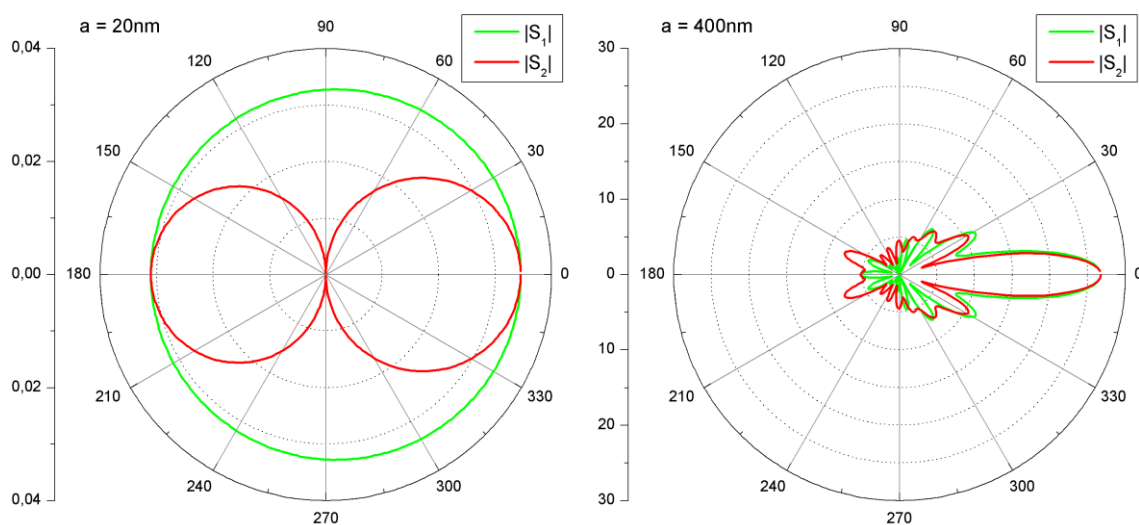
$$E_s^\theta(r, \varphi, \theta) \sim E_0 \frac{e^{ikr}}{-ikr} \sin\varphi S_2 \cos\theta \quad (1.17)$$

gdzie:
$$S_1 = \sum_{n=1}^{N_{\max}} \frac{2n+1}{n(n+1)} a_n \pi_n + b_n \tau_n,$$

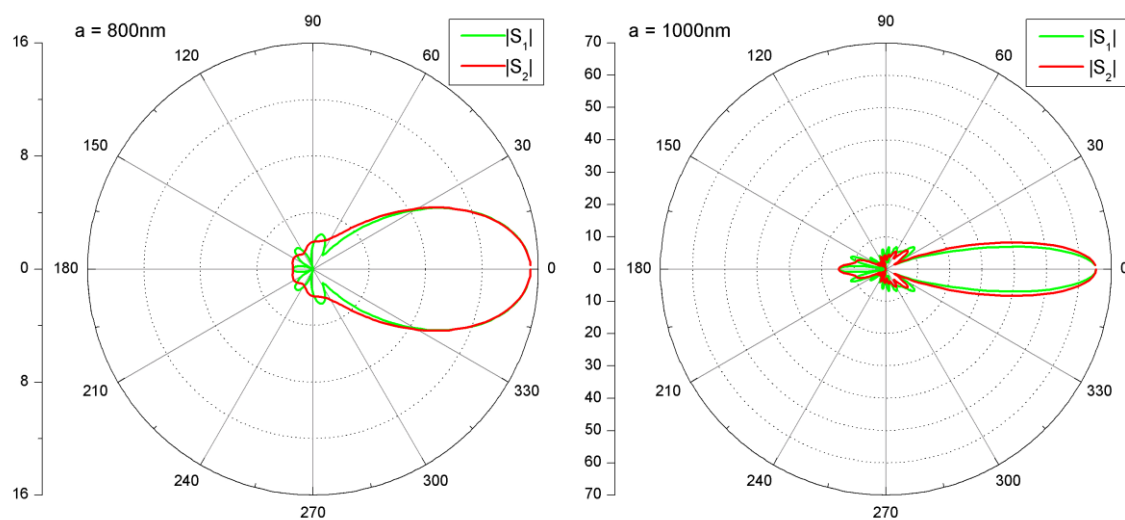
$$S_2 = \sum_{n=1}^{N_{\max}} \frac{2n+1}{n(n+1)} a_n \tau_n + b_n \pi_n,$$

$$\pi_n = \frac{P_n^1}{\sin\theta}, \quad \tau_n = \frac{dP_n^1}{d\theta},$$

$P_n^1 \cos\theta$ – funkcja Legendre’a pierwszego rodzaju, pierwszego rzędu i n -tego stopnia.



Rys. 1.2. Diagramy polarne $|S_2|$ i $|S_1|$ dla zakresu kąta rozpraszania $\theta = [0-360]^\circ$, współczynnika załamania $m = 1.500$.



Rys. 1.3. Diagramy polarne $|S_2|$ i $|S_1|$ dla zakresu kąta rozpraszania $\theta = [0-360]^\circ$, współczynnika załamania $m = 1.500$.

Amplitudy pola elektrycznego padającego oraz rozproszonego w przybliżeniu dalekiego pola wiążą się relacją:

$$\begin{pmatrix} E_s^\theta \\ E_s^\varphi \end{pmatrix} = \frac{e^{ikr-z}}{-ikr} \begin{pmatrix} S_2 & 0 \\ 0 & S_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_i^\theta \\ E_i^\varphi \end{pmatrix} \quad (1.18)$$

1.2. Metody badania rozpraszania światła

Istnieje wiele metod służących do modelowania rozpraszania światła. W tej pracy opiszemy trzy metody, które dają bardzo precyzyjne wyniki obliczeń rozpraszania na cząstkach o rozmiarze porównanym oraz większym od długości fali światła padającego [2]. Są to metody: *separacja zmiennych (SVM)* (ang. *separation of variables method*), *superpozycja (SM)* (ang. *superposition method*), oraz *T-macierzowa (TMM)* (ang. *T-matrix method*). W przeciwieństwie do teorii Mie metody te mogą być stosowane się również do obliczenia rozpraszania światła na cząstkach niesferycznych.

1.2.1. Metoda T-macierzowa (TMM)

Metoda T-macierzowa i *rozszerzona metoda warunków brzegowych (RMWB)* [2], [3], jest bardzo skuteczna w badaniach rozpraszania światła na niesferycznych cząstkach. Choć może być stosowana do obiektów niesferycznych o dowolnym kształcie to najbardziej jest efektywna w przypadku cząstek osiowo symetrycznych.

Analogicznie jak w teorii Mie, pola elektromagnetyczne mogą być zapisane w postaci szeregu wektorów sferycznych harmonik \mathbf{M}_{mn} , \mathbf{N}_{mn} .

- Pole padające:

$$\mathbf{E}_i = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=-n}^n \left[a_{mn} Rg\mathbf{M}_{mn} \quad k\mathbf{r} + b_{mn} Rg\mathbf{N}_{mn} \quad k\mathbf{r} \right] \quad (1.19)$$

- Pole rozproszone:

$$\mathbf{E}_s = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=-n}^n \left[p_{mn} \mathbf{M}_{mn} \quad k\mathbf{r} + q_{mn} \mathbf{N}_{mn} \quad k\mathbf{r} \right], \quad |\mathbf{r}| > r_0 \quad (1.20)$$

- Pole wewnątrz cząstki:

$$\mathbf{E}_{\text{int}} = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=-n}^n \left[c_{mn} Rg\mathbf{M}_{mn} \ m_r k\mathbf{r} + d_{mn} Rg\mathbf{N}_{mn} \ mkr \right] \quad (1.21)$$

gdzie: \mathbf{r} – wektor promienia wodzącego z początku układu współrzędnych,

r_0 – promień otaczającej cząstkę sfery,

$Rg\mathbf{M}_{mn}$, $Rg\mathbf{N}_{mn}$ – mogą być otrzymane z funkcji \mathbf{M}_{mn} oraz \mathbf{N}_{mn} przez zmianę sferycznej funkcji Hankela h_n^1 na sferyczną funkcję Bessela j_n .

Zależność między współczynnikami p_{mn} i q_{mn} a współczynnikami a_{mn} i b_{mn} jest przedstawiona za pomocą macierzy T :

$$p_{mn} = \sum_{n'=1}^{\infty} \sum_{m'=-n'}^{n'} \left[T_{mnm'n}^{11} a_{m'n'} + T_{mnm'n}^{12} b_{m'n'} \right], \quad (1.22)$$

$$q_{mn} = \sum_{n'=1}^{\infty} \sum_{m'=-n'}^{n'} \left[T_{mnm'n}^{21} a_{m'n'} + T_{mnm'n}^{22} b_{m'n'} \right] \quad (1.23)$$

W formie macierzowej powyższe równania mają postać:

$$\begin{pmatrix} \mathbf{p} \\ \mathbf{q} \end{pmatrix} = \mathbf{T} \begin{pmatrix} \mathbf{a} \\ \mathbf{b} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbf{T}^{11} & \mathbf{T}^{12} \\ \mathbf{T}^{21} & \mathbf{T}^{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{a} \\ \mathbf{b} \end{pmatrix} \quad (1.24)$$

Jeśli przedstawimy macierz T w postaci:

$$\mathbf{T} = -Rg\mathbf{Q} \mathbf{Q}^{-1} \quad (1.25)$$

to możemy wyrazić współczynniki pola wewnątrz przez współczynniki pola rozproszonego:

$$\begin{pmatrix} \mathbf{p} \\ \mathbf{q} \end{pmatrix} = - \begin{pmatrix} Rg\mathbf{Q}^{11} & Rg\mathbf{Q}^{12} \\ Rg\mathbf{Q}^{21} & Rg\mathbf{Q}^{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{c} \\ \mathbf{d} \end{pmatrix} \quad (1.26)$$

Gdzie elementami macierzy Q są dwuwymiarowe całki po powierzchni cząsteczki, które należy obliczyć numerycznie, a ich wielkości zależą od jej rozmiaru, kształtu, orientacji przestrzennej oraz współczynnika załamania.

1.2.2. Metoda separacji zmiennych (SM)

Metoda SVM dotyczy problemu rozpraszania światła na sferoidalnych cząstkach wydłużonych (ang. *prolate*) lub spłaszczonych (ang. *oblate*) w sferycznym układzie współrzędnych i bazuje na zapisie pól padającego, wewnętrznego oraz rozproszonego w postaci wektorowych sferoidalnych funkcji falowych [2]. Współczynniki pola padającego wyznaczone są analitycznie, nieznane współczynniki pól wewnętrznego i rozproszonego – na podstawie warunków brzegowych. Na powierzchni sferoidalnej wektorowe sferoidalne funkcje falowe nie są ortogonalne, dlatego procedura wyznaczenia współczynników rozkładu polega na rozwiązaniu nieskończonej liczby liniowych równań algebraicznych, co w praktyce sprowadza się do skończonej liczby równań.

Metoda SVM stosowana jest głównie do klasterów składających się z kulek. Pole rozproszone na multisferycznym klasterze może być przedstawione jako superpozycję niezależnych pól poszczególnych sfer.

1.2.3. Metody numeryczne

Finite element metod (FEM) W tej metodzie, rozważana jest cząstka i część otaczającej ją przestrzeni. Objętość ta dzielona jest na pojedyncze, małe elementy na których rozpraszana jest fala świetlna. Zaletą metody jest to, że rozważana cząstka może mieć dowolny kształt. Natomiast zwiększeniu czasu, ilości obliczenia oraz pamięci komputera towarzyszy wzrost rozmiaru cząstki [2], [4].

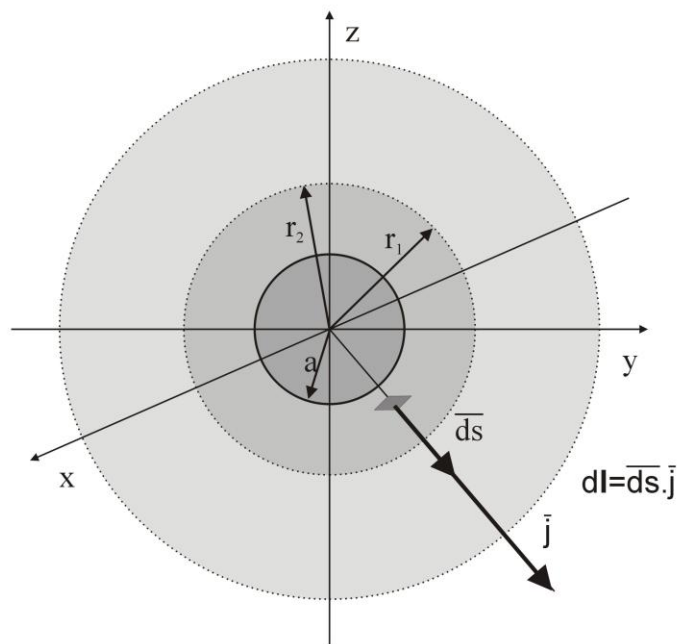
Finite Difference Time Domain (FDTD) Podstawa metody FDTD jest podobna do FEM, cząstka i otaczająca ją przestrzeń są podzielone na mniejsze elementy. W tej metodzie dyskretyzacja jest w przestrzeni i czasie. Dla pojedynczych elementów objętościowych, wartości w następnym kroku czasu do obliczenia są wzięte z poprzedniego. Stąd liczba równań do rozwiązywania jest mniejsza niż w metodzie FEM [2], [4].

Direct Dipole Approximation (DDA) Cząstka jest podzielona na małe, polaryzowalne elementy objętościowo. Wszystkie pojedyncze elementy są pobudzone polem padającym i oddziaływaniem z innymi dipolami wewnątrz cząstki. Co doprowadzi do powstania układu równań liniowych, którego liczba równań jest równa liczbie tych elementów. Pole rozproszone uzyskane przez superpozycję pól pochodzących z pojedynczych elementów cząstki. Metoda ta jest jedną z najbardziej popularnych metod do obliczenia światła rozproszonego. Może być stosowana do cząstek o dowolnym kształcie, lecz wymaga dużo czasu i obliczeń komputerowych [2], [4].

Rozdział II. Parowanie mikrokropli

2.1. Model parowania mikrokropli cieczy

Model parowania kropli cieczy [5],[6] opisuje transport masy i wymianę ciepła między cieczą a otoczeniem. Jego postać uzyskuje się przez analizę układu składającego się z kropli cieczy i otaczającego ją wilgotnego powietrza (powietrze i para cieczy) o wilgotności względnej S . Załóżmy, że w układzie nie występuje uporządkowany ruch powietrza względem kropli oraz zagadnienie jest sferycznie symetryczne, tzn. kropla i otaczające ją powietrze są izotropowe. Zagadnienie jest wtedy jednowymiarowe względem długości promienia wodzącego $r = |\mathbf{r}|$.



Rys. 2.1. Model parowania kropli z transportem masy.

Założmy, że gęstość strumienia masy pary cieczy wyraża się wzorem [5]:

$$\vec{j}_c = \rho_c \vec{u}_c \quad (2.1)$$

gdzie: ρ_c , u_c – gęstość i prędkość pary cieczy.

Dla powietrza wilgotnego, które porusza się względem kropli z prędkością \vec{u} , \vec{j}_c może być zapisana w postaci sumy dyfuzji i konwekcji:

$$\vec{j}_c = -D_c \nabla \rho_c + \rho_c \vec{u} \quad (2.2)$$

gdzie: D_c – współczynnik dyfuzji pary cieczy w otoczeniu,

Korzystamy z równania ciągłości:

$$\frac{\partial \rho_c}{\partial t} + \nabla \cdot \vec{j}_c = 0 \quad (2.3)$$

Mamy:

$$\frac{\partial \rho_c}{\partial t} = D_c \nabla^2 \rho_c - \nabla \cdot \rho_c \vec{u} \quad (2.4)$$

Jeśli założymy dalej, że $\nabla \vec{u} = 0$, D_c oraz gęstość powietrza ρ_a w pobliżu kropli są stałe otrzymujemy:

$$\frac{\partial \rho_c}{\partial t} + \vec{u} \nabla \rho_c = D_c \nabla^2 \rho_c \quad (2.5)$$

W przypadku gdy nie występuje ruch powietrza $\vec{u} = 0$ i równanie (2.5) może być zapisane w postaci:

$$\frac{\partial \rho_c}{\partial t} = D_c \nabla^2 \rho_c \quad (2.6)$$

Dla parowania pojedynczych kropli można w równaniu (2.6) przyjąć, że $\frac{\partial \rho_c}{\partial t} = 0$, czyli przyjęciu stacjonarności procesu dyfuzji [5].

Równanie (2.6) może być przekształcone do równania Laplace'a:

$$\nabla^2 \rho_c = 0 \quad (2.7)$$

Rozwiązaniem powyższego równania z warunkami początkowymi $\rho_c(a) = \rho_{c,a}$, $\rho_c \rightarrow \rho_{c,\infty}$ jest:

$$\rho_c(r) = \rho_{c,\infty} + (\rho_{c,a} - \rho_{c,\infty}) \frac{a}{r} \quad (2.8)$$

Zrównując zmianę masy kropli ze strumieniem masy pary cieczy otrzymujemy:

$$\frac{dM}{dt} = -I_{c,a} = -\oint_{r=a} \vec{j}_c \cdot d\vec{s} = 4\pi a D_c (\rho_{c,\infty} - \rho_{c,a}) \quad (2.9)$$

Po podstawieniu masy kropli $M = \frac{4}{3}\rho_L\pi a^3$ do równania (2.10) uzyskujemy:

$$a\dot{a} = \frac{D_c}{\rho_L} \rho_{c,\infty} - \rho_{c,a} \quad (2.11)$$

Szybkość zmiany powierzchni kropli $a\dot{a}$, opisana zależnością (2.11), jest podstawową wielkością opisującą proces parowania. Zależy ona od współczynnika dyfuzji, gęstością cieczy i różnicy gęstości pary cieczy przy powierzchni kropli i daleko od niej, wewnątrz komórki klimatycznej.

Jeśli wprowadzimy wilgotnością względną S wewnątrz komórki klimatycznej i wilgotnością względną tuż przy powierzchni kropli F T_a :

$$S T_\infty = \frac{\rho_{c,\infty} T_\infty}{\rho_{c,s} T_\infty} \quad (2.13)$$

$$F T_a = \frac{\rho_{c,a} T_a}{\rho_{c,s} T_a} \quad (2.14)$$

gdzie: $\rho_{c,s}$ – gęstość nasyconej pary cieczy w zadanej temperaturze,

to otrzymamy:

$$a\dot{a} = \frac{D_c}{\rho_L} \left[S T_\infty \cdot \rho_{c,s} T_\infty - F T_a \cdot \rho_{c,s} T_a \right] \quad (2.15)$$

Gęstość pary cieczy może być wyrażona w sposób następujący:

$$\rho = \frac{pM_c}{TR} \quad (2.16)$$

Co prowadzi do zależności szybkości parowania od ciśnień:

$$a\dot{a} = \frac{D_c M_c}{\rho_L R} \left[S T_\infty \frac{p_{c,s} T_\infty}{T_\infty} - F T_a \frac{p_{c,s} T_a}{T_a} \right] \quad (2.17)$$

gdzie: $p_{c,s}$ – ciśnienie pary nasyconej w danej temperaturze.

$$a\dot{a}_\infty = \frac{D_c M_c}{\rho_L R} \frac{p_{c,s} T_\infty}{T_\infty} S - 1 \quad (2.18)$$

Ciśnienie nasyconej pary cieczy jest silnie zależne od temperatury:

$$p_{c,s} T_a = p_{c,s} T_\infty \exp \left[\frac{L_e M}{R} \left(\frac{T_a - T_\infty}{T_a T_\infty} \right) \right] \quad (2.19)$$

gdzie: L_e – molowe ciepło parowanie cieczy.

Jeśli podstawimy zależność (2.20) do (2.21) otrzymamy:

$$a\dot{a} = \frac{D_c M_c}{\rho_L R} \left\{ S T_\infty \cdot \frac{p_{c,s}(T_\infty)}{T_\infty} - F(T_a) \cdot \frac{p_{c,s}(T_\infty)}{T_a} \exp \left[\frac{L_e M}{R} \left(\frac{T_a - T_\infty}{T_a T_\infty} \right) \right] \right\} \quad (2.22)$$

Ciśnienie pary cieczy na powierzchni kropki zależy od krzywizny powierzchni, napięcia powierzchniowego, zgromadzonego ładunku elektrycznego Q oraz zawartości innych substancji wewnątrz kropki. Poprawki te uwzględnia wzór Kelvina:

$$F T_a = \exp \left[\frac{M_c}{RT_a \rho_c} \left(\frac{2\sigma}{a} - \frac{Q^2}{32\pi\epsilon_0 a^4} - \beta \frac{a_0^3}{a^3} \right) \right] \quad (2.23)$$

gdzie: a_0 – początkowy promień kropki,

β – współczynnik zależny od struktury inkluzji (zanieczyszczeń),

σ – napięcie powierzchniowe.

Temperatura powierzchni T_a zależy od szybkości parowania. Zależność ta może być otrzymana z równania zachowania ciepła:

$$\frac{dq}{dt} = -L_e \left(\frac{dm}{dt} \right) \quad (2.24)$$

i

$$\frac{dq}{dt} = 4\pi \cdot k_a^* \cdot a \cdot (T_\infty - T_a) + LH \quad (2.25)$$

Na końcu uzyskujemy zależność:

$$T_a = T_\infty + \frac{L_e \rho_L}{k_a^*} a\dot{a} + \frac{LH}{4\pi \cdot a k_a^*} \quad (2.26)$$

gdzie: k_a^* – efektywne przewodnictwo cieplne wilgotnego powietrza,

LH – źródło ciepła, np. światło laserowe powodujące ogrzewanie kropki.

Fuchs [7] zauważył, że równanie dyfuzji i jego rozwiązanie są poprawne tylko w odległości od powierzchni kropki większej niż średnia droga swobodna cząsteczek powietrza

$\Delta_c = l_a$. Wewnątrz warstwy $a \leq r \leq a + \Delta_c$, transport masy parującej cieczy wynika z kinetycznej teorii gazów.

W obszarze $r \geq a$, rozwiązanie równania Laplace'a z warunkiem brzegowym $\rho_c = \rho_{c,\infty}$ przyjmuje postać:

$$\rho_c r = \rho_{c,\infty} + \frac{A}{r} \quad (2.27)$$

gdzie: A – stała, którą wyznacza się z warunku ciągłości na granicy obszarów dyfuzyjnego i kinetycznego, tzn. dla $r = a + \Delta_c$.

Kondensacja strumienia masy pary cieczy na jednostce powierzchni kropli jest dana wzorem:

$$\alpha_c m_c N_c \bar{v}_c / 4 = \alpha_c \bar{v}_c \rho_c r = a + \Delta_c / 4 \quad (2.28)$$

gdzie: α_c – współczynnik kondensacji (ang. *mass condensation coefficient*),

m_c – masa cząsteczkowa,

\bar{v}_c – średnia prędkość termiczna cząsteczek pary cieczy,

N_c – koncentracja cząsteczek pary cieczy w odległości $r = a + \Delta_c$.

Strumień parowania na jednostce powierzchni wynosi:

$$\alpha_e \bar{v}_c \rho_{c,s} T_a / 4 \quad (2.29)$$

Gdzie: α_e – współczynnik parowania.

Przyjmuje się, że $\alpha_e = \alpha_c$ [5], więc wypadkowy strumień parowania $I_{c,w}$ można zapisać w postaci:

$$I_{c,w} r = a = \pi a^2 \alpha_c \bar{v}_c \left[\rho_{c,s} T_a - \rho_c a + \Delta_c \right] \quad (2.30)$$

Z równań (2.31), (2.32), (2.33) otrzymujemy:

$$4\pi D_c A = \pi a^2 \alpha_c \bar{v}_c \left[\rho_{c,s} T_a - \rho_c a + \Delta_c \right] \quad (2.34)$$

Oraz

$$\rho_c r = a + \Delta_c = \rho_{c,\infty} + \frac{A}{a + \Delta_c} \quad (2.35)$$

Z równań (2.36), (2.37) można wyznaczyć stałą A :

$$A = \frac{a \left[\rho_{c,s} T_a - \rho_{c,\infty} \right]}{\frac{a}{a + \Delta_c} + \frac{4D_c}{a\alpha_c \bar{v}_c}} \quad (2.38)$$

Jawna postać równania (2.39) wygląda następująco:

$$\rho_c r = \rho_{c,\infty} + \frac{a}{r} \left[\frac{\rho_{c,s} T_a - \rho_{c,\infty}}{\frac{a}{a + \Delta_c} + \frac{4D_c}{a\alpha_c \bar{v}}} \right] \quad (2.40)$$

Podstawiając wzór (2.41) do równania (2.42) otrzymujemy poprawione równanie na ubytek masy kropli:

$$\frac{dM}{dt} = \frac{4\pi a D_c^* M_c}{R} \left[\frac{p_{c,\infty} T_\infty}{T_\infty} - \frac{p_{c,s} T_a}{T_a} \right] \quad (2.43)$$

Gdzie: $D_c^* = \frac{D_c}{\frac{a}{a + \Delta_c} + \frac{D_c}{a\alpha_c} \sqrt{\frac{2\pi M_c}{RT_a}}}$, $\bar{v} = \sqrt{\frac{8RT_a}{\pi M_c}}$.

2.2. Parowanie kropli cieczy wolno parującej

W przypadku parowania swobodnej, nieruchomej, sferycznej kropli czystej, wolno parującej cieczy, w obojętnym otoczeniu, przy przybliżeniu, że wpływ zgromadzonego ładunku elektrycznego na powierzchni jest zanedbywalnie mały, różnica temperatur pomiędzy kroplą i otoczeniem jest zanedbywalnie mała i nie wpływa na szybkość parowania kropli. Przepływ ciepła jest bowiem o wiele szybszy niż przepływ masy. Również wilgotność względna S daleko od parującej kropli jest zanedbywalnie mała $S = 0$ ze względu na sposób przeprowadzania doświadczenia. W związku z tym, równanie opisujące parowanie (2.20) może być uproszczone do następującej postaci [8]:

$$\dot{a} \equiv \frac{da}{dt} = - \frac{M_c}{R\rho_L} \frac{p_{c,s} T_a}{T_a} \frac{D_c \alpha_c}{a\alpha_c + D_c \sqrt{\frac{2\pi M_c}{RT_a}}} \quad (2.44)$$

Powyższe równanie (2.1) opisuje transport dyfuzyjny (wymuszony gradientem gęstości pary) i transport kinetyczny w bardzo krótkiej odległości od podziału granicy (poniżej średniej drogi swobodnej cząsteczek cieczy w gazowym otoczeniu). Dla kropli od 10 do 100 razy większej niż droga swobodna cząsteczek w otoczeniu gazowym wpływ kinetycznego efektu na mikrokrople był zauważalny, ale nie był dominujący.

Wpływy napięcia powierzchniowego i ładunku mikrokropli mogą być też zanedbane.

Równanie (2.2) nie wymaga scałkowania. Doświadczalna zależność a może być przedstawiona w postaci $\dot{a} = a$. Dopasowanie tej zależności do danych doświadczalnych $\dot{a} = a$ pozwala jednocześnie wyznaczyć D_c i α_c (dwuparametrowe dopasowanie) [8].

2.3. Parowanie mikrokropli mieszaniny cieczy wolno parujących

W przypadku parowania mikrokropli mieszaniny cieczy wolno parujących, równanie (2.3) przyjmuje nieco inną postać [8]:

$$\dot{a} \approx - \frac{1}{RT\rho_{Lo}} \left[\frac{X_{Hi} \rho_{satHi} T M_{Hi} D_{Hi} \alpha_{HiLo}}{a\alpha_{HiLo} + D_{Hi} \sqrt{2\pi M_{Hi} / RT}} + \frac{\rho_{satLo} T M_{Lo} D_{Lo} \alpha_{Lo}}{a\alpha_{Lo} + D_{Lo} \sqrt{2\pi M_{Lo} / RT}} \right] \quad (2.33)$$

Gdzie: Hi, Lo – odnoszą się do szybko parującej i wolno parującej cieczy,

X_{Hi} – ułamek molowy szybko parującej cieczy,

α_{HiLo} – opisuje oddziaływanie między cząsteczkami pary szybko parującej cieczy z powierzchnią wolno parującej cieczy.

W doświadczeniach można identyfikować obszar, w którym dwie składowe parują jednocześnie, lecz z dominującym udziałem cieczy szybko parującej i obszar, w którym paruje tylko wolno parująca składowa pozostająca po odparowaniu składowej szybko parującej (rys. 4.33).

2.4. Parowanie mikrokropli cieczy z inkluzjami

Obecność zawiesiny wewnątrz kropli wpływa na jej właściwości optyczne. Wpływ ten jest spowodowany nie tylko zmianą współczynnika załamania światła kropli ale również istnieniem struktur tworzonych przez inkluzje zarówno wewnątrz i na powierzchni. Wewnątrz kropli inkluzje mogą ze sobą oddziaływać tworząc różne skupiska. Na ogół wpływ powierzchni jest znaczący gdy odległość między nią i inkluzjami jest mniejszy niż promień inkluzji. Wraz z zmniejszeniem promienia wskutek parowania cieczy gęstość inkluzji rośnie, odległość inkluzji do powierzchni maleje, rośnie liczba inkluzji znajdujących się bezpośrednio na powierzchni. Napięcie powierzchniowe powoduje powstanie siły (o symetrii sferycznej) porządkującej inkluzje [9].

Ruch dużej liczby inkluzji we wnętrzu kropli może być opisany np. metodą dynamiki molekularnej [10]. Metoda ta jest oparta na rozwiązywaniu układ równań dynamicznych Newtona w celu wyznaczenia trajektorii poszczególnych obiektów.

Ruch i -tej inkluzji wyraża się równaniem:

$$\gamma_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = \sum_{j \neq i}^N \mathbf{F}_j^{ink} + \mathbf{F}_i^v + \mathbf{F}_i^g, \quad (2.34)$$

Gdzie: $i = 1, 2, 3, \dots, N$, N – liczba inkluzji we wnętrzu mikrokropli,

γ_i – masa inkluzji,

\mathbf{F}_j^{ink} – siła oddziaływania od j -tej inkluzji,

\mathbf{F}_i^v – siła lepkości,

\mathbf{F}_i^g – siła oddziaływania między inkluzją i powierzchnią kropli.

Dla jednakowych inkluzji oddziaływanie między nimi można opisać np. potencjałem Lennarda-Jonesa. Biorę pod uwagę, że minimalna odległość między obiema inkluzjami jest równa sumie ich promieni $2R^{ink} = r_{\min}$, ale $r_{\min} = 2^{1/6} \tau$, więc w tym przypadku przyjmuje on postać:

$$U_{LJ} = \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N \varepsilon \left[\left(\frac{2R^{ink}}{r_{ij}} \right)^{12} - 2 \left(\frac{2R^{ink}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (2.35)$$

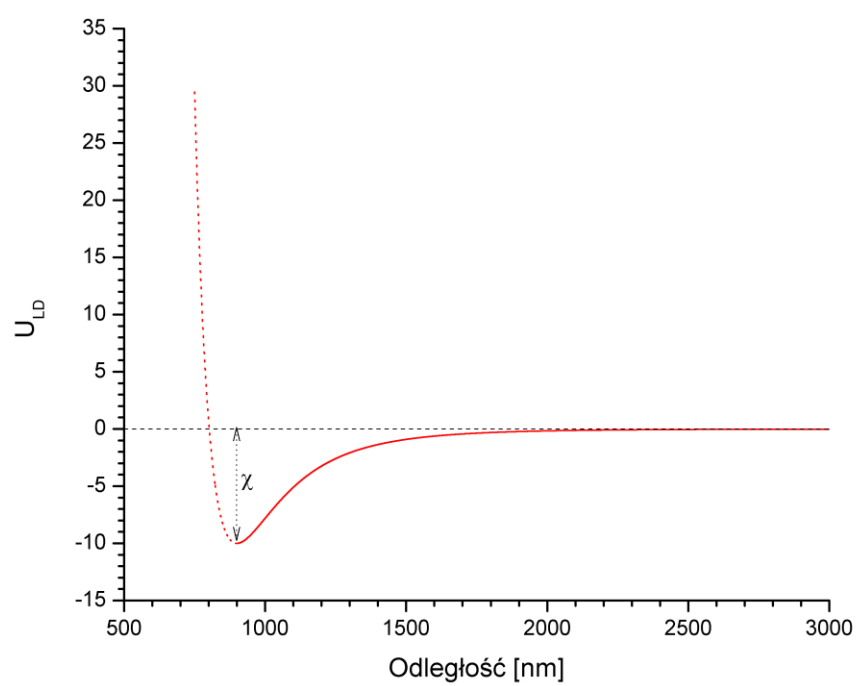
Gdzie: $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$, $\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j$ – promienie wodzące do i -tej, j -tej inkluzji,

R^{ink} – promień pojedynczej inkluzji,

τ – odległość, na której potencjał jest minimalny,

χ – głębokość potencjału.

Na rys. 2.2 przedstawiono przykładowy potencjał Lennarda-Jonesa.



Rys. 2.2. Potencjał Lennarda-Jonesa oddziaływanie dwóch inkluzji o promieniu 450 nm.

Rozdział III. Doświadczenie

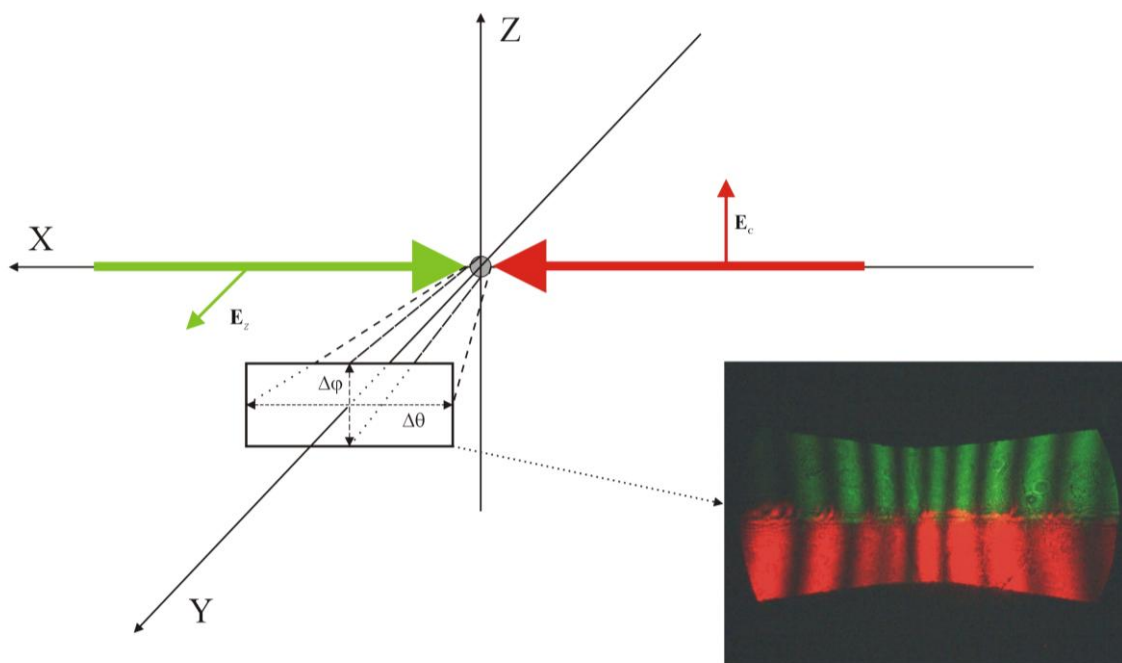
3.1. Układ doświadczalny

W celu wyznaczenia promienia parującej mikrokropli zostały przeprowadzone doświadczenia opisane w dalszej części pracy. Mikrokropla była oświetlona z przeciwnych stron dwiema wiązkami laserowymi, czerwoną wiązką pionowo spolaryzowaną, $\lambda_{cz} = 654,25$ nm i zieloną wiązką poziomo spolaryzowaną, $\lambda_{zi} = 532,07$ nm (rys. 3.1). Rejestracja światła rozproszonego na mikrokropli po przejściu przez układ polaryzatorów odbywała przy pomocy kolorowej kamery CCD 12-bitowej „PixelFly” [55]. Wynikiem doświadczenia był film zawierający sekwencję obrazów interferencyjnych powstających w świetle rozproszonym. Każda klatka nagrałego filmu zawiera kątową zależność intensywności rozproszonego światła czerwonego $I_{vv}(\theta)$ oraz zielonego $I_{hh}(\theta)$ o odpowiedniej polaryzacji pionowej i poziomej względem płaszczyzny rozpraszania gwarantowanej przez prostopadle umieszczanie polaryzatorów. Oprócz tego zawiera informacje o intensywności na krzyżowych polaryzacjach: czerwonej $I_{vh}(\theta, \varphi)$ i zielonej $I_{hv}(\theta, \varphi)$. Wielkości te zawierają informacje o depolaryzacji światła czyli fluktuacjach gęstości, nierówności powierzchni oraz ew. braku symetrii badanego obiektu.

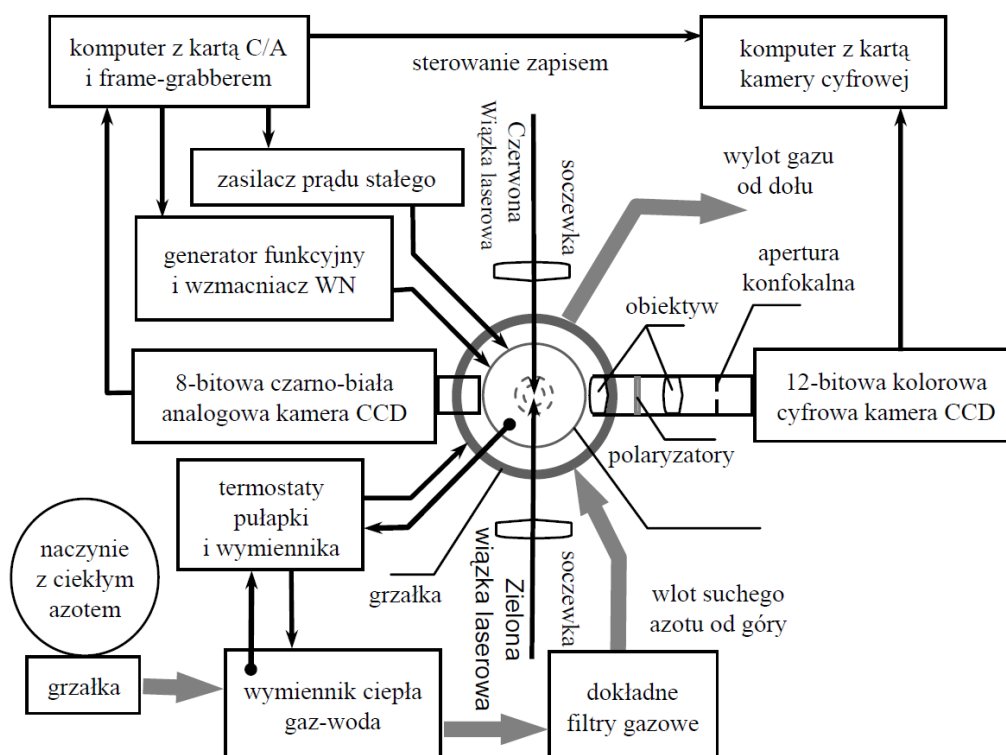
W doświadczeniach opisanych w tej pracy tylko wielkości $I_{vv}(\theta)$, $I_{hh}(\theta)$ były szczegółowo zanalizowane, gdyż służyły one do wyznaczania promienia optycznego mikrokropli.

Rzeczywisty schemat układu doświadczalnego jest bardziej skomplikowany niż schemat geometryczny. Jego sercem jest pułapka elektrodynamiczna, której działa na zasadzie pułapki Paula. Umieszczona jest ona w środku komory klimatycznej, dzięki której możliwe jest stabilizowanie parametrów wpływających na dynamikę zmian promienia: temperaturę, ciśnienie oraz wilgotności.

Dodatkowo położenie pionowe kropli wewnątrz pułapki było aktywnie stabilizowane za pomocą układu składającego się z analogowej, 8 – bitowej kamery czarno – biała CCD, zasilacza prądu stałego i komputera z kartą C/A i frame–grabber (rys. 3.2)



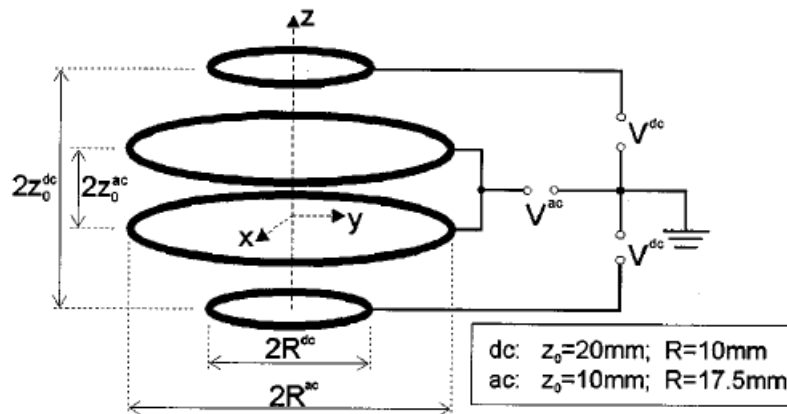
Rys. 3.1. Geometryczny schemat układu doświadczalnego



Rys. 3.2. Schemat układu doświadczalnego.

3.2. Pole elektryczne wewnątrz pułapki

Pułapka Paula została zbudowana na podstawie konstrukcji pułapki elektrodynamicznej (rys. 3.3) [11], więc przez analogię, można rozważyć pole elektryczne wewnątrz niej korzystając z poniższego schematu.



Rys. 3.3. Schemat pułapki elektrodynamicznej.

Wypadkowe pole elektryczne jest superpozycją pól pochodzących od poszczególnych pierścieni. Stosując analityczne rozwiązania wzdłuż osi z ograniczone do drugiego wyrazu w rozwinięciu na szereg całek eliptycznych [12] otrzymujemy:

$$E_z^{ac} \approx K_e \frac{z}{\chi^3} \left(1 - 3 \frac{z_0^2}{\chi^2} \right) e^{-i\omega t} \quad (3.1)$$

Gdzie: $\chi^2 = R^2 + z_0^2$, $K_e = \frac{Q}{2\pi\epsilon_0}$,

R, z_0 – promień i położenia pionowe pierścieni ac ,

ϵ_0 – przenikalność elektryczna w próżni,

Q – generation charge -ładunek przy pomocy którego opisane jest pole elektryczne wywoływane przez pierścienie (11).

Stała pułapki C_0 wyraża się wzorem:

$$C_0 \sim \frac{z_0}{\sqrt{z_0^2 + R^2}} \quad (3.2)$$

Gdzie C_0 jest czynnikiem skalowanym między przyłożonym napięciem V^{dc} i natężeniem wynikającym od niego w środku pułapki $E_z^{dc}|_0$.

3.3. Ruch cząstki wewnątrz pułapki

Ruch cząstki o ładunku q wewnątrz pułapki jest opisany równaniem różniczkowym [7]:

$$m\ddot{\mathbf{r}} = -mg\hat{\mathbf{e}}_z - C_D\dot{\mathbf{r}} + q\mathbf{E}^{ac} + q\mathbf{E}^{dc} \quad (3.3)$$

Gdzie: $\hat{\mathbf{e}}_z$ – wektor jednostkowy w kierunku z .

W obszarze, gdzie \mathbf{E}^{dc} jest stałe a \mathbf{E}^{ac} zmienia się liniowo względem z , równanie (3.3) staje się równaniem różniczkowym typu Mathieu'ego *zmiennej* z , które powszechnie jest rozwiązywane numerycznie. Rozwiązywanie analityczne jest możliwe tylko w postaci rozwinięcia szeregu potęgowego.

Oba rozwiązania, numeryczne rozwiązanie dla dowolnej trajektorii i przybliżone rozwiązanie analityczne dla przypadku oscylującej kropli są przedstawione w pracy [7].

Rozdział IV. Wyniki pomiarów

4.1. Metody wyznaczania promienia parujących mikrokropli

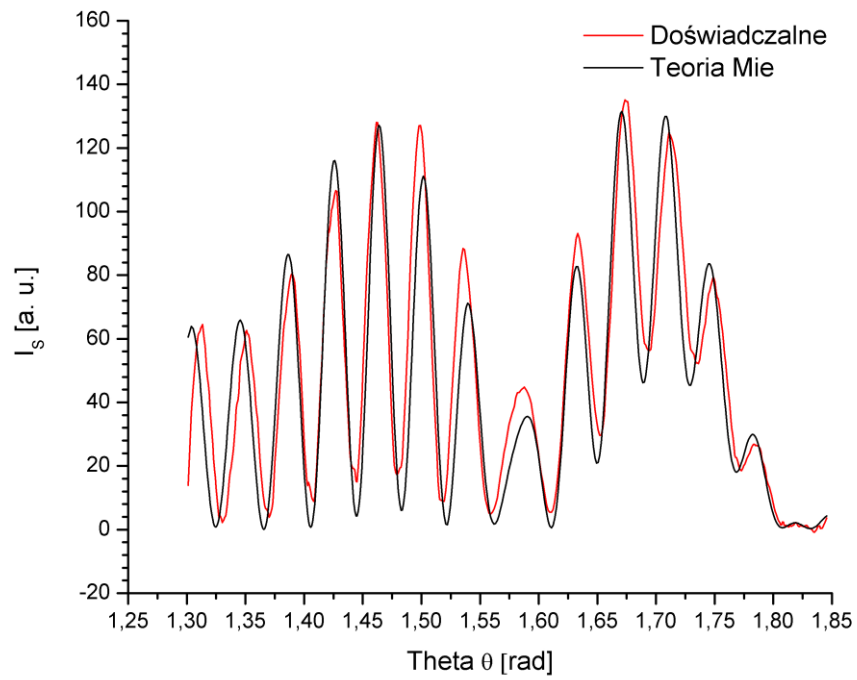
4.1.1. Metoda biblioteczna

Metoda biblioteczna (porównawcza) pozwala dokładnie wyznaczyć promień jako funkcję czasu $a(t)$, zatem również jego pochodną da/dt . Oparta jest ona na porównywaniu doświadczalnie wyznaczonej (w danej chwili t) funkcji $I^d(\theta)$ z numerycznie wyliczonymi (na podstawie teorii Mie) funkcjami $I^t(\theta)$. Gdy stopień podobieństwa porównywanych funkcji jest odpowiednio duży, przyjmuje się, że mikrokropla o zarejestrowanym obrazie interferencyjnym ma promień odpowiadający teoretycznie wyznaczonemu obrazowi interferencyjnemu. Zasada ta pozwala zbudować procedurę numeryczną, minimalizującą różnicę między $I^d(\theta)$ i $I^t(\theta)$, i co za tym idzie, wyznaczać promień mikrokropli [6]. Minimalizowana różnica Err jest wyrażona wzorem:

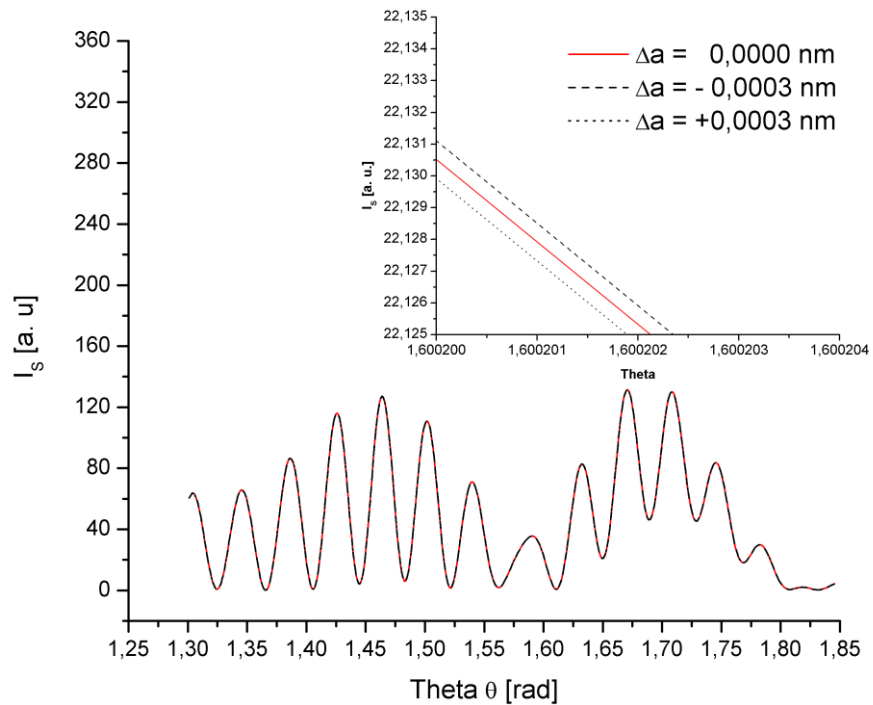
$$Err = \sum_i [I^t(\theta) - kI^d(\theta)]^2 \quad (4.1)$$

$$\text{Gdzie: } k = \frac{\sum I^t(\theta) I^d(\theta)}{\sum [I^t(\theta)]^2}$$

Na rys. 4.1 przedstawiono przykładową funkcję $I^d(\theta)$ (parowanie mikrokropli glikolu 2EG) oraz dopasowaną do niej $I^t(\theta)$. Funkcja $I^t(\theta)$ została wygenerowana dla wartości $a = 9394,8335$ nm, $m = 1,4445$. Aby zbadać dokładność wyznaczania promienia w przypadku tego doświadczenia, wygenerowano funkcje $I^t(\theta)$ dla różnych (z krokiem 0,0001nm) wartości a w pobliżu wartości 9394,8335 (rys. 4.2). Warto zauważyć, że dla $\Delta a \leq 0,0002$ nm różnica między tymi funkcjami nie występuje, co potwierdzają też wartości Err (tab. 1), (tab. 2). Różnica ta dopiero jest zauważalna dla $\Delta a \geq 0,0003$ nm (w obszarze powiększonym rys. 4.2). W tym przypadku względna dokładność wyznaczania promienia wynosi $\Delta a/a \approx 2 \cdot 10^{-8}$.



Rys. 4.1. Funkcja $I^d \theta$ oraz najlepiej dopasowująca jej $I^t \theta$, $a = 9394,8335$ nm,
 $m = 1,4445$, $a_k = 0,0001$ nm.



Rys. 4.2. Funkcje $I^t \theta$ dla różnych wartości Δa , $a = 9394,8335$ nm, $m = 1,4445$,
 $a_k = 0,0001$ nm.

Tabela 1. Wartości *Err* dla różnych Δa

a [nm]	a_k	Δa [nm]	m	<i>Err</i>
9394,8331	0,0001	0,0004	1,4445	124575,7673
9394,8332	0,0001	0,0003	1,4445	124575,7672
9394,8333	0,0001	0,0002	1,4445	124575,7671
9394,8334	0,0001	0,0001	1,4445	124575,7671
9394,8335	0,0001	0,0000	1,4445	124575,7671
9394,8336	0,0001	0,0001	1,4445	124575,7671
9394,9337	0,0001	0,0002	1,4445	124575,7671
9394,9338	0,0001	0,0003	1,4445	124575,7672
9394,8339	0,0001	0,0004	1,4445	124575,7673

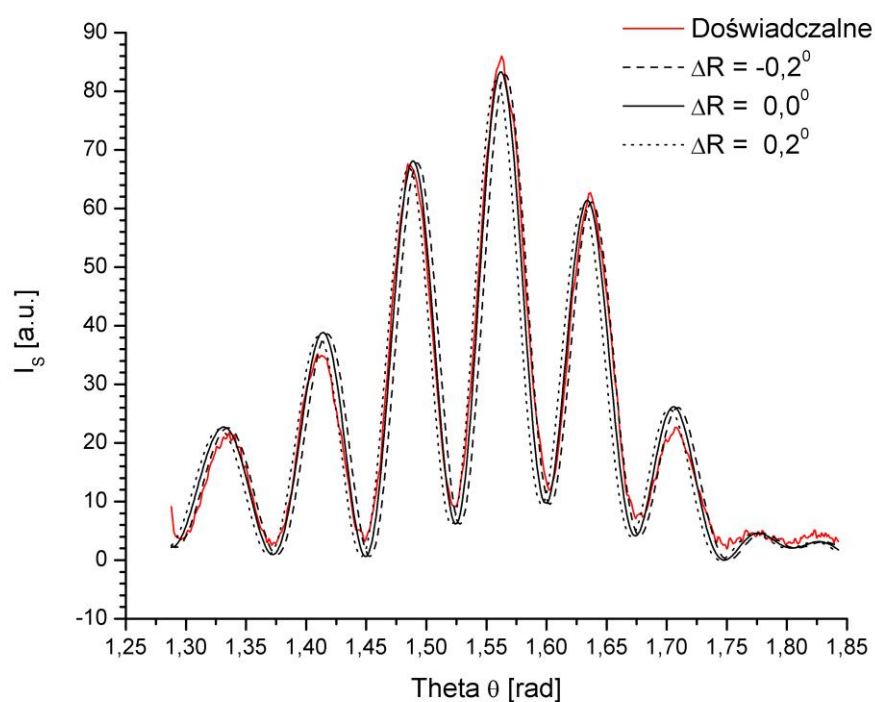
Tabela 2. Wartości *Err* dla różnych $\Delta a \leq 0,0001$ nm

a [nm]	Δa [nm]	m	<i>Err</i>
9394,8335	0,00001	1,4445	124575,7671
9394,8335	0,00003	1,4445	124575,7671
9394,8335	0,00005	1,4445	124575,7671
9394,8335	0,00007	1,4445	124575,7671

Dokładność obrazowania.

Głównym parametrem wpływającym na dokładność obrazu doświadczalnego jest kąt rozpraszania θ .

Wprowadzamy wielkość ΔR , która oznacza przesunięcia kąta rozpraszania względem osi prostopadłej do wiązek laserowych. Wynika ona bezpośrednio z samej dokładności wyznaczania kąta rozpraszania θ oraz stopnia prostopadłości osi obiektywu kamery CCD do wiązek laserowych w układzie doświadczalnym. Wynik dopasowania dla wartości promienia $a = 4900$ nm wskazuje, że już dla $\Delta R = \pm 0,2^\circ$ funkcja $I^t \theta$ znacznie odbiega od $I^d \theta$ (rys. 4.3), co prowadzi do znaczącej zmiany *Err* (tab. 3).

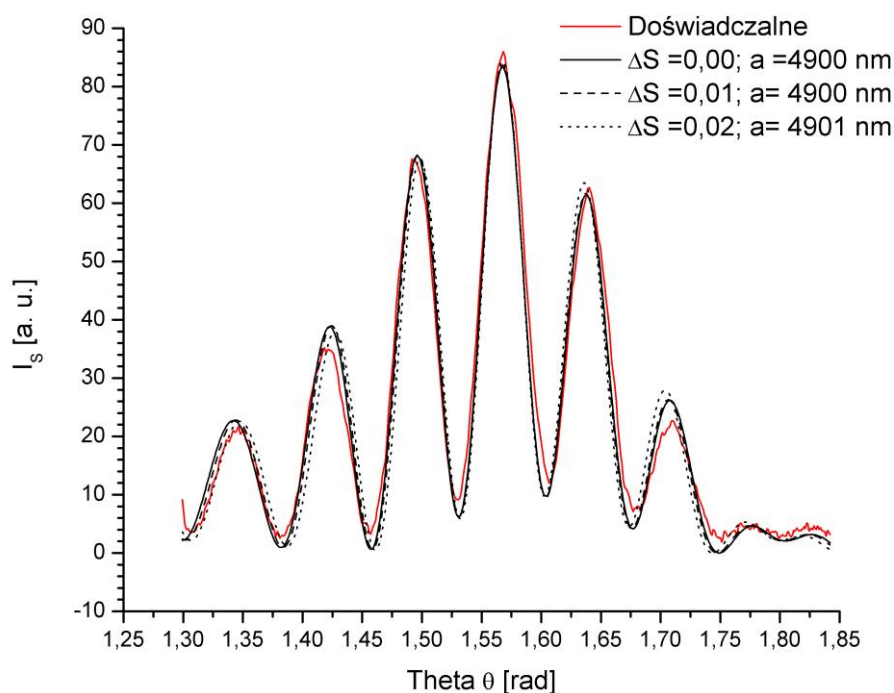


Rys. 4.3. Funkcje I_s θ dla różnych wartości ΔR , $a = 4900$ nm, $m = 1,4512$, $a_k = 1$ nm.

Tabela 3. Wartości Err dla różnych ΔR

a [nm]	ΔR [°]	m	Err
4900	-0,2	1,4512	13757,4043
4900	0,0	1,4512	4928,6930
4900	+0,2	1,4512	15230,7872

Mikroruch w płaszczyźnie pułapki powoduje, że kropla zbliża się lub oddala się od kamery CCD. W pierwszym przypadku kamera widzi mniej a w drugim więcej prążków interferencyjnych, czyli zmienia się zakres kąta θ odpowiadający wielkości elementu CCD. Powoduje to, że metoda biblioteczna wyznacza dokładnie ale nieprawdziwą wartość promienia. Warto zauważyć na rys. 4.4, że dla $\Delta\theta=0.02*\theta$ znaleziona wartość promienia różni się o 1 nm dla $a=4900$ nm.



Rys. 4.4. Funkcje $I^t \theta$ dla różnych wartości $\Delta S = \Delta\theta/\theta$, $a = 4900$ nm, $m = 1,4512$, $a_k = 1$ nm.

Metoda biblioteczna jest dość wrażliwa na zmianę współczynnika załamania. Analogicznie jak w przypadku wyznaczania a , można zbadać dokładność wyznaczania współczynnika załamania tą metodą. Dla ustalonej wartości $a = 9394,8335$ nm, wygenerowano funkcje $I^t \theta$ dla różnych wartości współczynnika załamania m w otoczeniu najlepiej dopasowującej wartości w tym przypadku, tzn. $m = 1.44452317$ (tab. 4).

Tabela 4. Wartości Err dla różnych m

a [nm]	m	Err
9394,8335	1,44452314	124551,8380
9394,8335	1,44452315	124551,8380
9394,8335	1,44452316	124551,8379
9394,8335	1,44452317	124551,8379
9394,8335	1,44452318	124551,8379
9394,8335	1,44452319	124551,8379
9394,8335	1,44452320	124551,8380

Analizując wartości Err zauważono, iż różnica między nimi się pojawi wtedy, kiedy różnica współczynnika załamania $\Delta m = 2 \cdot 10^{-8}$. Dla takiej wartości $m = 1.44452317$, względna dokładność wyznaczania m wynosi: $\Delta m/m = 1 \cdot 10^{-8}$.

Jak widać, jeśli dokładność wyznaczania współczynnika załamania m jest rzędu 10^{-4} to wyznaczona dokładność wartości promienia a metodą biblioteczną może być rzędu $2 \cdot 10^{-8}$, a jeśli wyznaczona dokładność wartości promienia jest 10^{-4} można wtedy wyznaczać współczynnik załamania mikrokropki z dokładnością 10^{-8} .

Poza zaletami, metoda ta posiada też istotną wadę. Nie pozwala wyznaczać jednocześnie wartości promienia i współczynnika załamania. Wada ta wynika bezpośrednio z samej istoty teorii Mie. Współczynniki a_n, b_n, c_n, d_n są funkcjami, które nie mogą być rozdzielnymi względem zmiennych x i m .

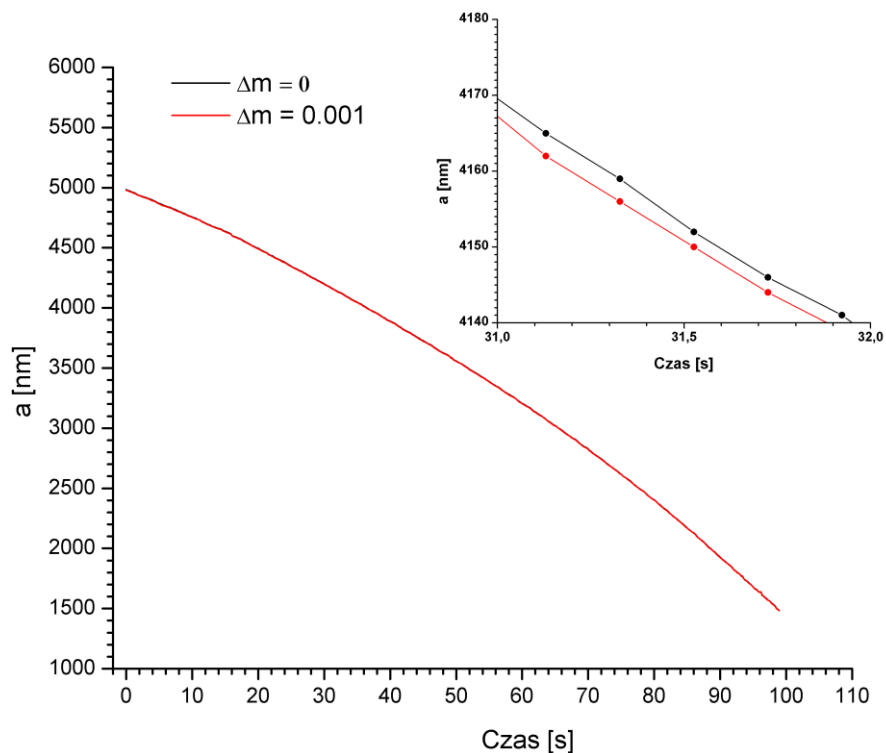
Dla obiektów rozpraszających ze zmiennym współczynnikiem załamania powstaje problem wieloznaczności wyznaczenia par a i m . Wyznaczanie promieni jest wtedy o wiele trudniejsze.

W rzeczywistych doświadczeniach dokładność wyznaczania promienia jest mniejsza ze względu na brak znajomości dokładnej wartości współczynnika załamania m . Wartości współczynnika załamania są często podane przez producentów z czterema cyframi znaczącymi. Jeśli przyjmujemy, że dokładność współczynnika m wynosi 10^{-3} , wartość promienia może być wyznaczona wtedy z dokładnością $\pm 3\text{nm}$ (rys. 4.5). Dodatkowo ciecze zawierają zanieczyszczenia. Na przykład zawartości wody 0,03% wewnątrz mikrokropki glikolu 2EG odpowiada zmianie wartości promienia na poziom $\pm 0,1\text{ nm}$.

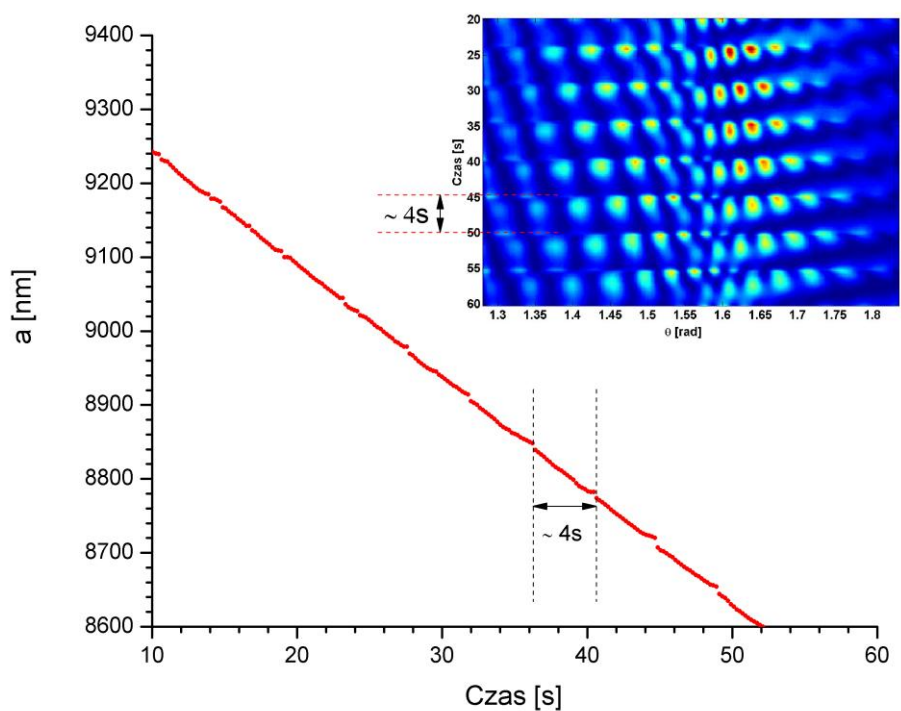
Całkowity wpływ zanieczyszczeń lotnych wewnątrz mniej lotnych glikoli 2EG powoduje zmniejszenie dokładności współczynnika załamania i co za tym idzie dokładność wyznaczenia promienia.

W ramach pracy [8], dokładność wyznaczania promienia metodą biblioteczną osiągnęła jednak poziom $\sim \pm 8\text{nm}$, czyli $\pm 1,2\%$ długości fali światła lasera czerwonego (patrz. 3.1) poprzez zastosowanie analizy całego przebiegu promienia.

Na rys. 4.6 przedstawiono oscylacje powstające w ewolucji promienia mikrokropki 2EG. W małym okienku u góry jest rozkład natężenia zarejestrowanego światła rozproszonego na niej. Oscylacje te są wynikiem numerycznej interpretacji liczby widzianych prążków metodą biblioteczną. Długość każdej oscylacji jest $\sim 4\text{ s}$. Odpowiada ona szerokości obszaru (obszar pomiędzy przerywanymi liniami czerwonymi), w którym procedura numeryczna nie widzi jeszcze zmiany w liczbie prążków interferencyjnych.



Rys. 4.5. Przesunięcie ewolucji mikrokropki 2EG dla $\Delta m = 0,001$.



Rys. 4.6. Oscylacje w ewolucji promienia mikrokropki 2EG.

Wszystkie powyższe rozważania dotyczące dokładności wyznaczenia promienia stosowane były do pojedynczego pomiaru wartości promienia. Natomiast dokładność całej ewolucji należy obliczyć metodą statystyczną, uwzględniającą pojawianie się fluktuacji

statycznych - błędów przypadkowych, dotyczących dużej liczby danych. Umożliwia ona zwiększenie dokładności powyżej dokładności pojedynczego pomiaru. Na przykład parametry ΔR , ΔS , Δm były dobierane w taki sposób, aby cała ewolucja uzyskana z zielonego kanału była zgodna z ewolucją uzyskaną poprzez opracowanie danych z czerwonego kanału. Również przebieg promienia w funkcji czasu (z punktu widzenia fizycznego) nie może zawierać nieciągłości (rys. 4.7).

W celu wyznaczenia dokładnej ewolucji promienia dopasowywano do danych doświadczalny dotyczących zmienności promienia a od czasu $a(t) = y(t)$ funkcję: $y = A(B - x)^C$, gdzie A , B , C są parametrami dopasowania. Bez względu na to czy funkcja $y(t)$ ma sens fizyczny czy nie ma, będąc tej samej klasy co funkcja pierwiastkowa wydaje się dobrze przybliżać dane doświadczalne.

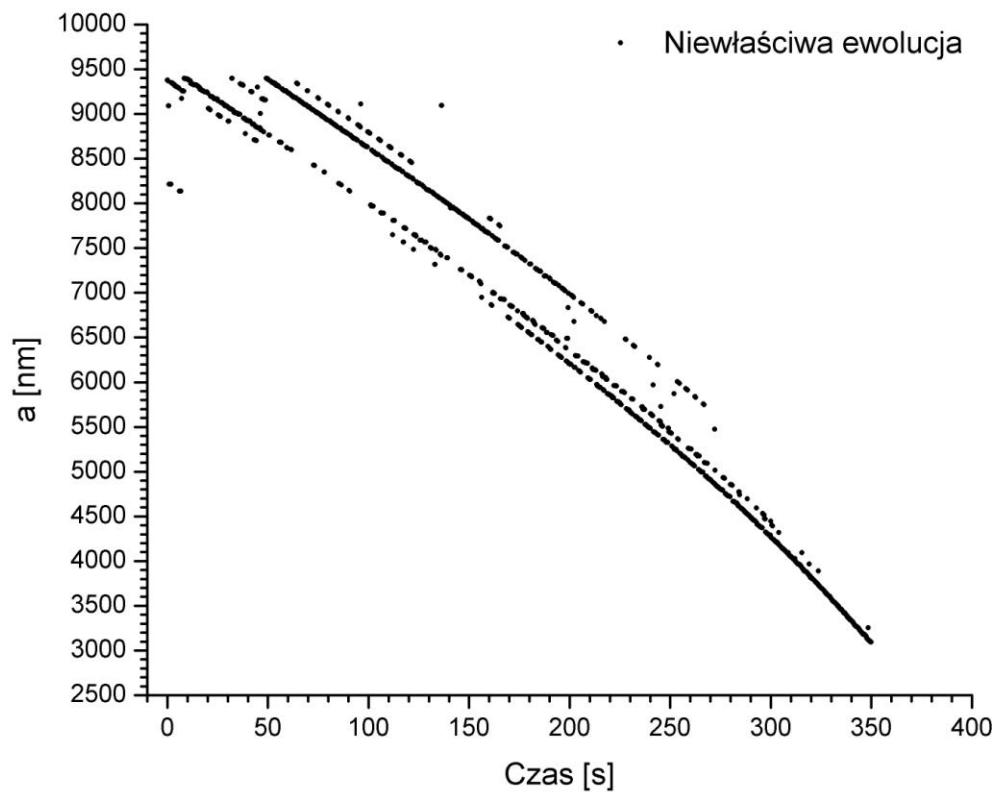
Dla każdego przebiegu $a(t)$ (dotyczącego parowania danej kropli) znajdowano funkcję dopasowującą $y(t)$ oraz zredukowaną wartość $\tilde{\chi}^2$ [57], dzięki której można oceniać jakość dopasowywania.

- Wpływ wyznaczenia przesunięcia kąta ΔR na ewolucję

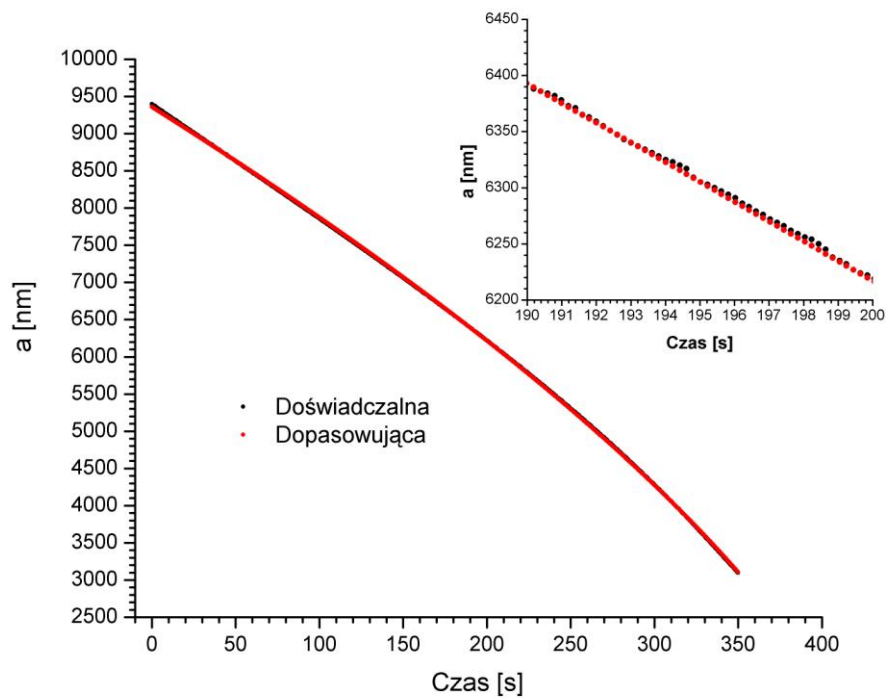
Dla wartości bezwzględnej $\Delta R = 0,003$ widać już (rys. 4.8), (rys. 4.9), (rys. 4.10), że tak wyznaczona zależność $a(t)$ gorzej pasuje do danych doświadczalnych -co potwierdza zredukowane wartości $\tilde{\chi}^2$ (tab. 5). Dla $\Delta R \sim 0,03$ pojawia się wiele punktów rozrzuconych skupiających się wokół linii trendu (rys. 4.9), (rys. 4.10) i wzrasta $\tilde{\chi}^2$. Liczba punktów pomiarowa wynosi 1740.

Tabela 5. Zredukowane wartości $\tilde{\chi}^2$ dla różnych ΔR (liczba punktów pomiarowych $n=1740$)

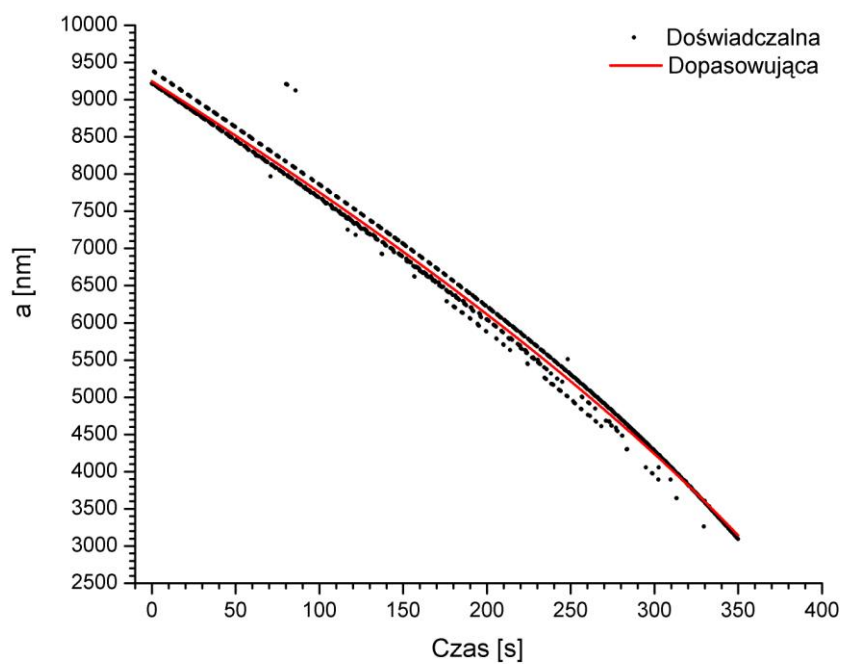
ΔR	$\tilde{\chi}^2$
-0,03	13678,38165
-0,02	139,2989
-0,01	139,08425
0,00	137,75104
0,01	139,25371
0,02	11757,04721
0,03	12205,50146



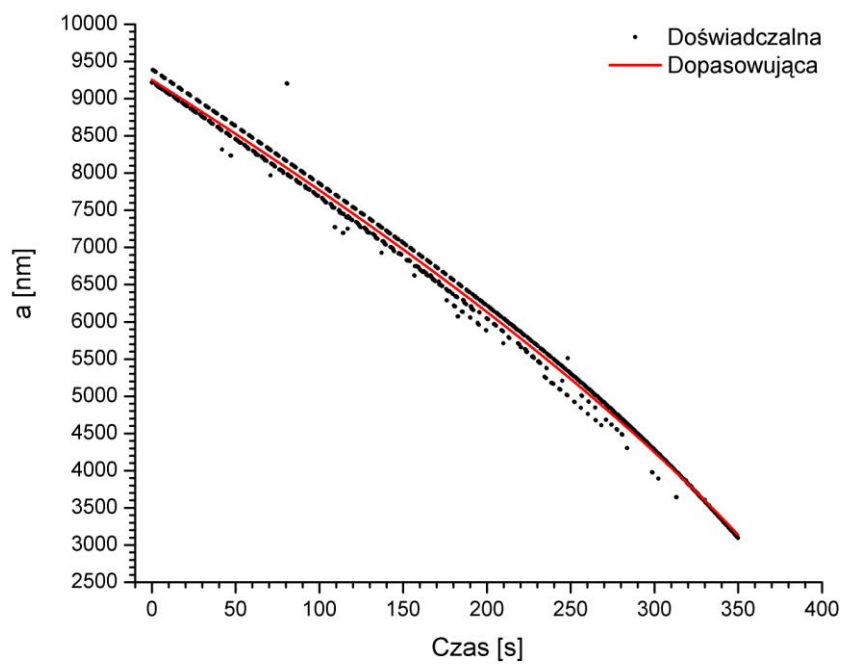
Rys. 4.7. Nieciągłość przebiegu promienia



Rys. 4.8. Ewolucja promienia i krzywa dopasowująca $\Delta R = 0$.



Rys. 4.9. Ewolucja promienia i krzywa dopasowująca $\Delta R = -0,03$.



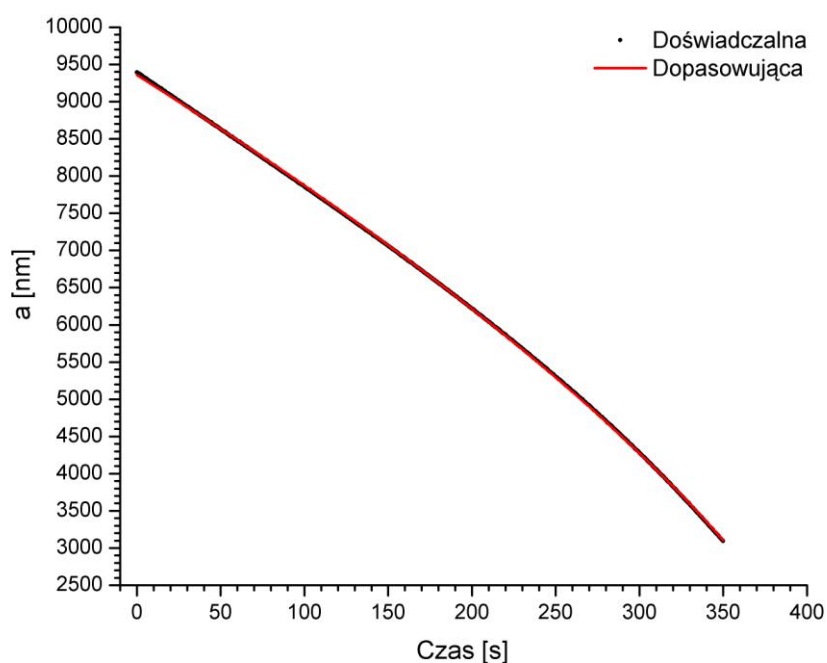
Rys. 4.10. Ewolucja promienia i krzywa dopasowująca $\Delta R = 0,03$.

- Wpływ błędu wyznaczenia kąta widzenia ΔS na ewolucję, ($\Delta S = \Delta\theta/\theta$)

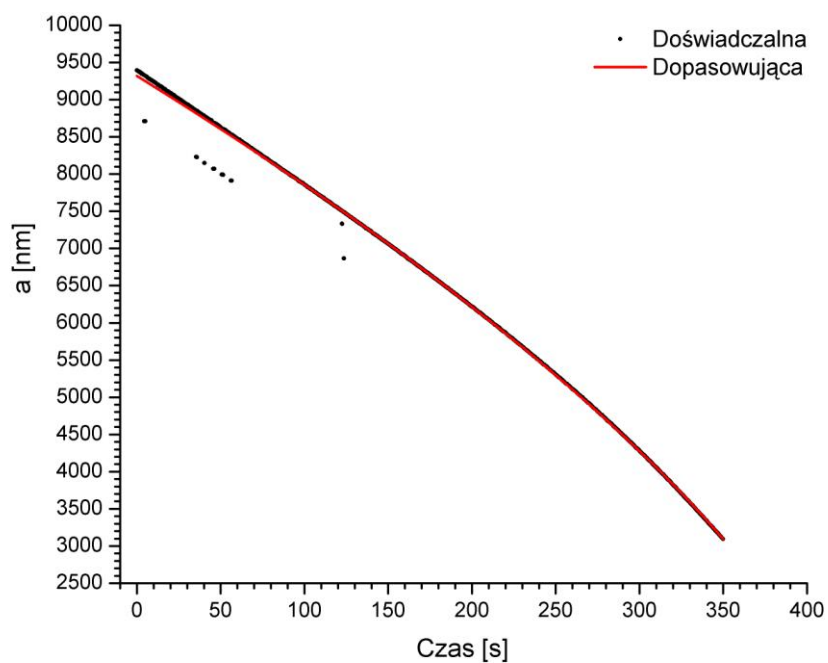
Tabela 6. Zredukowane wartości $\tilde{\chi}^2$ dla różnych ΔS

ΔS	$\tilde{\chi}^2$
-0,03	1933,86727
-0,02	177,14878
-0,01	140,42577
0,00	137,75104
0,01	138,34985
0,02	5441,72242

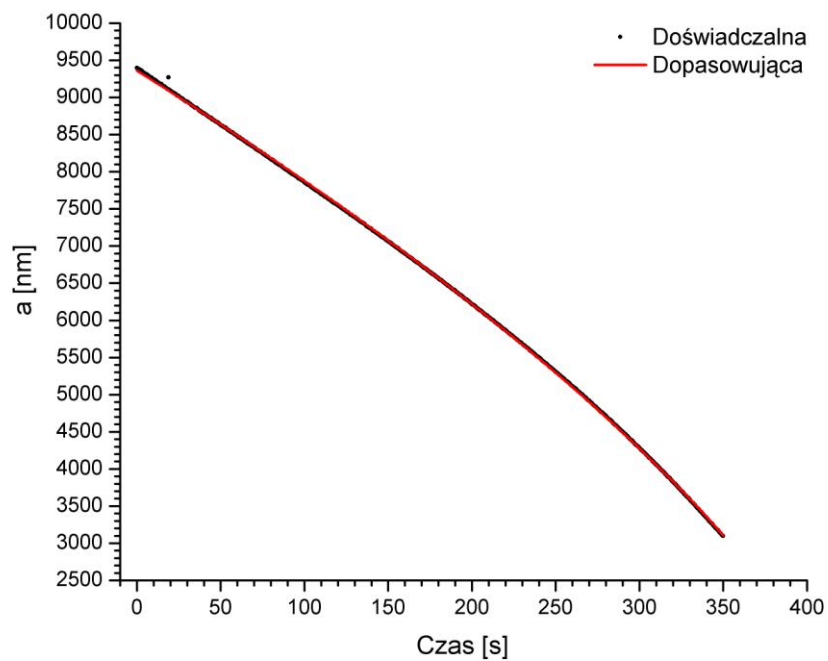
Warto zauważyć, iż dla $\Delta S = 0,02$ liczba punktów rozrzuconych na ewolucji powiększa się (rys. 4.12), zredukowana wartość $\tilde{\chi}^2$ rośnie gwałtownie (tab. 6).



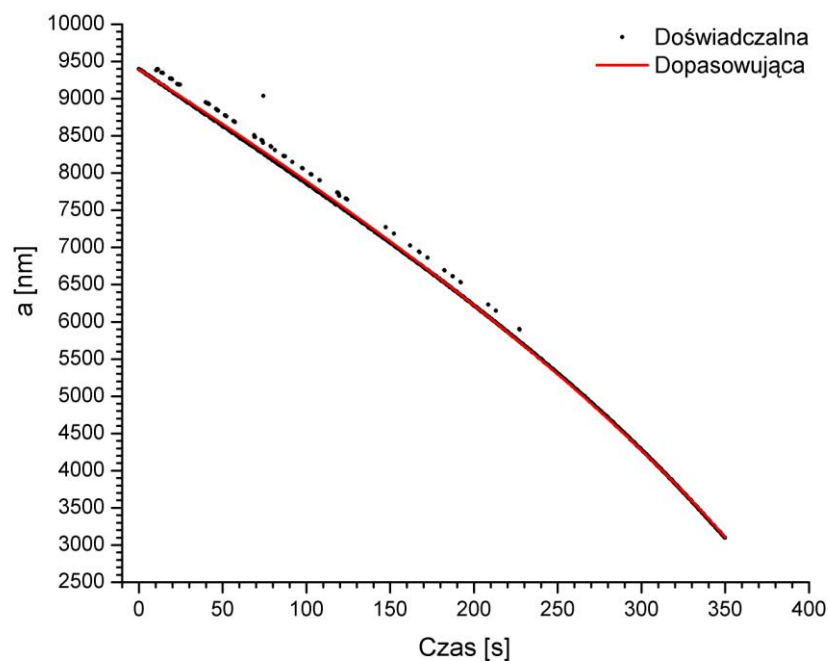
Rys. 4.11. Ewolucja promienia i krzywa dopasowująca $\Delta S = 0,00$.



Rys. 4.12. Ewolucja promienia i krzywa dopasowująca dla $\Delta S = 0,02$.



Rys. 4.13. Ewolucja promienia i krzywa dopasowująca dla $\Delta S = -0,02$.

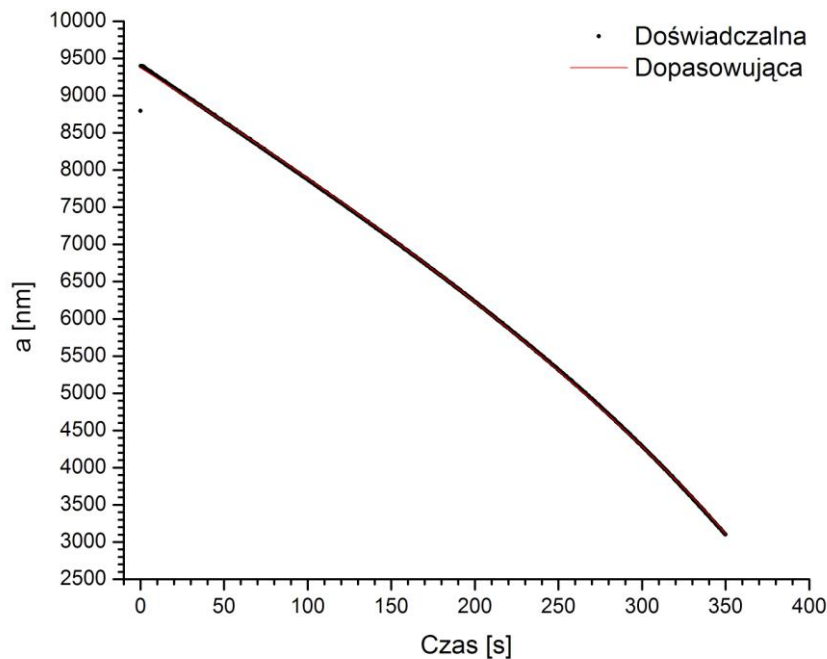


Rys. 4.14. Ewolucja promienia i krzywa dopasowująca $\Delta S = -0,03$.

- Wpływ dokładności Δm na ewolucję

Tabela 7. Zredukowane wartości $\tilde{\chi}^2$ dla różnych Δm

Δm	$\tilde{\chi}^2$
-0,004	1072,60065
-0,003	332,41545
-0,002	138,57401
-0,001	138,56619
0,000	137,75104
0,001	139,28109
0,002	139,62035
0,003	140,88671
0,02	8665,40333



Rys. 4.15. Ewolucja promienia i krzywa dopasowująca $\Delta m = -0,003$.

Dla $\Delta m = -0,003$ zaczynają się pojawiać punkty rozrzucone (rys. 4.15), lecz zredukowana wartość $\tilde{\chi}^2$ rośnie gwałtownie dla $\Delta m = -0,004$ (tab. 7).

Z powyższej analizy wynika, że każdy z parametrów ΔR , ΔS , Δm wpływa bezpośrednio na ewolucję.

4.1.2. Metoda FFT

Metoda FFT oparta jest na analizie widma fourierowskiego funkcji $I^d \theta$. Wykorzystuje się dwie właściwości rozproszonej fali wynikającej z teorii Mie. Pierwszą właściwością z nich jest słaba zależność struktury pola elektrycznego \mathbf{E}_s rozproszonej fali powstającej z pionowo spolaryzowanej fali padającej od współczynnika załamania. Drugą właściwością jest występowanie w widmie charakterystycznej częstości, która odpowiada średniej częstości spektralnej. Częstość ta jest wprost proporcjonalna do parametru rozmiaru x . W tej metodzie z regularnej struktury $I^d \theta$ uzyskanej dla pionowo spolaryzowanej fali padającej obliczane jest tzw. widmo mocy dla występującej częstości przestrzennej ω_s [13]:

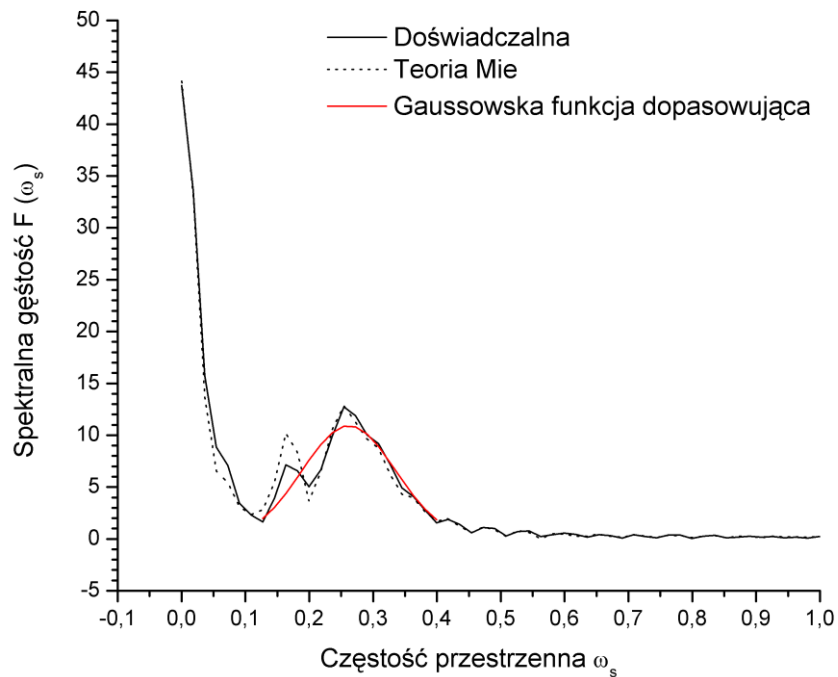
$$F(\omega_s) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} I^d(\theta) \exp(-i\omega_s \theta) d\theta \quad (4.2)$$

W celu dokładnego wyznaczenia wartości ω_{s0} odpowiadającej maksimum funkcja $F(\omega_s)$ w pobliżu została dopasowana funkcją gaussowską:

$$F(\omega_s) = a_0 \exp\left[-\frac{(\omega_s - \omega_{s0})^2}{2\sigma^2}\right] \quad (4.3)$$

Relacja między ω_{s0} i promieniem a jest dana wzorem [9]:

$$a = \frac{10^3}{2\pi * 4.83} \lambda \omega_{s0} \quad (4.4)$$



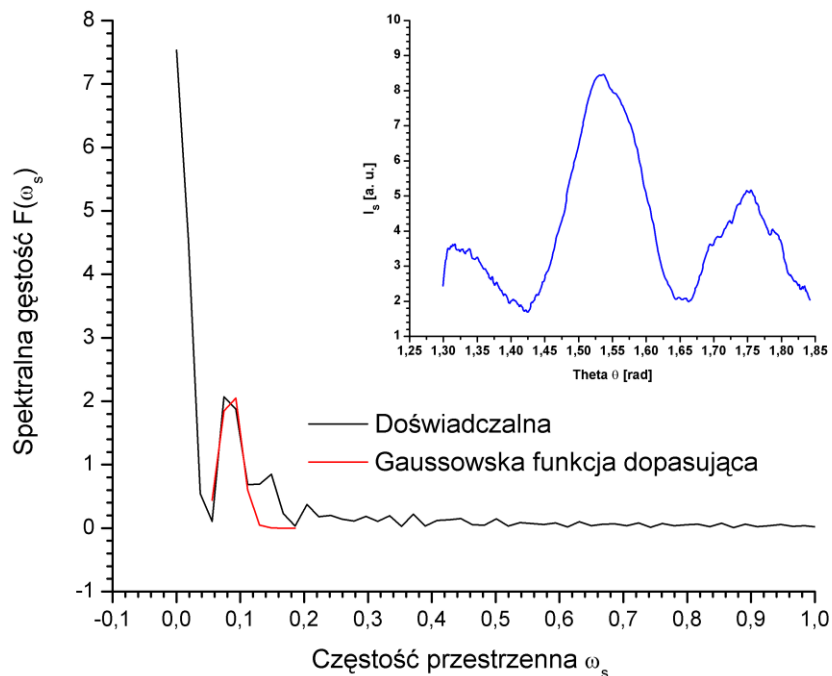
Rys 4.16. Transformata Fouriera funkcji $I^d(\theta)$, odpowiadającej jej funkcji $I^t(\theta)$ oraz gaussowska funkcja dopasowująca.

Na rys. 4.16 przedstawiono transformatę funkcji $I^d(\theta)$, $I^t(\theta)$ oraz gaussowską funkcję dopasowującą dla $I^d(\theta)$. Warto zauważyć, że położenia pików maksimum występujących w tych transformatach zarówno dla funkcji $I^d(\theta)$, $I^t(\theta)$ pokrywają się ze sobą. Co oznacza, można wykonać transformację $I^t(\theta)$ zamiast $I^d(\theta)$.

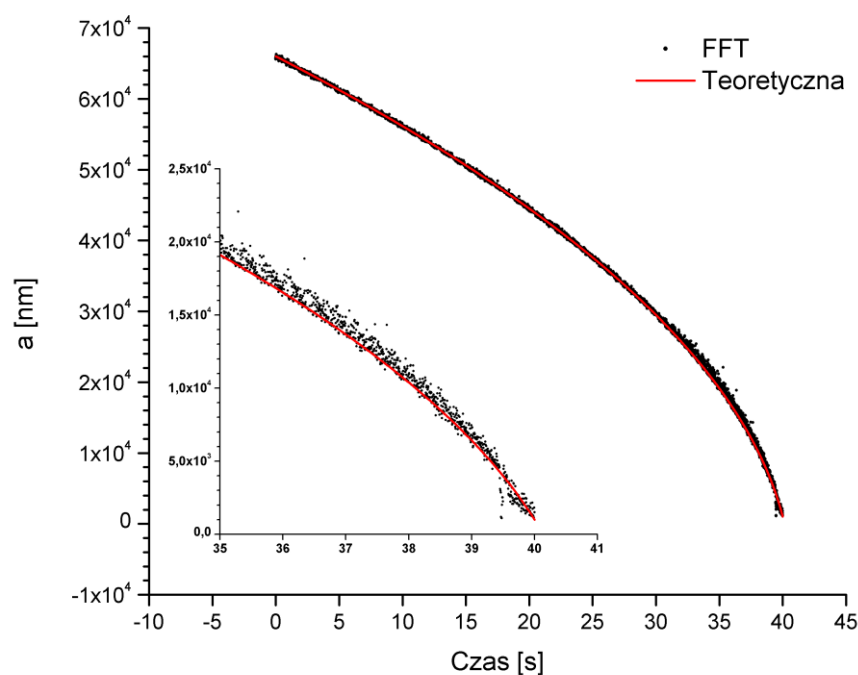
Metoda FFT pozwala w miarę szybko wyznaczyć promień mikrokropki. Dokładność tej metody może osiągnąć poziom 1-2% [13]. Jednak taka dokładność może być osiągalna dla mikrokropki o promieniu rzędu 50 μm i większych, natomiast dla mniejszych mikrokropki o promieniu 10 μm i mniejszych jej dokładność spada do 10% [6]. Spowodowane jest to małą liczbą prążków w rejestrowanym obrazie interferencyjnym dla małych mikrokropki.

Inną wadą metody jest „zlewanie się” piku częstości z maksimum widma dla częstości zerowej dla małych mikrokropki (rys. 4.17). Znaleziona metodą FFT ewolucja promienia mikrokropki o promieniu początku ok. 70 μm z danych otrzymanych numerycznie są przedstawione na rys. 4.18. Widać, że znalezione wartości promienia metodą FFT skupią się wokół krzywej teoretycznej w wąskim obszarze.

Dokładność wyznaczania zakresu kąta rozpraszania ma duży wpływ na dokładność wyznaczania promienia gdyż w wyniku transformacji Fouriera, miara kąta rozpraszania jest bezpośrednio przekształcona w częstość przestrzenną. Rozrzut ω_{s0} może nie być wielki, ale błąd wyznaczania promienia powstaje z błędu wyznaczania ω_{s0} pomnożonego przez współczynnik proporcjonalności we wzorze (4.4).



Rys. 4.17. Nakładanie się maksimum dla małej mikrokropki

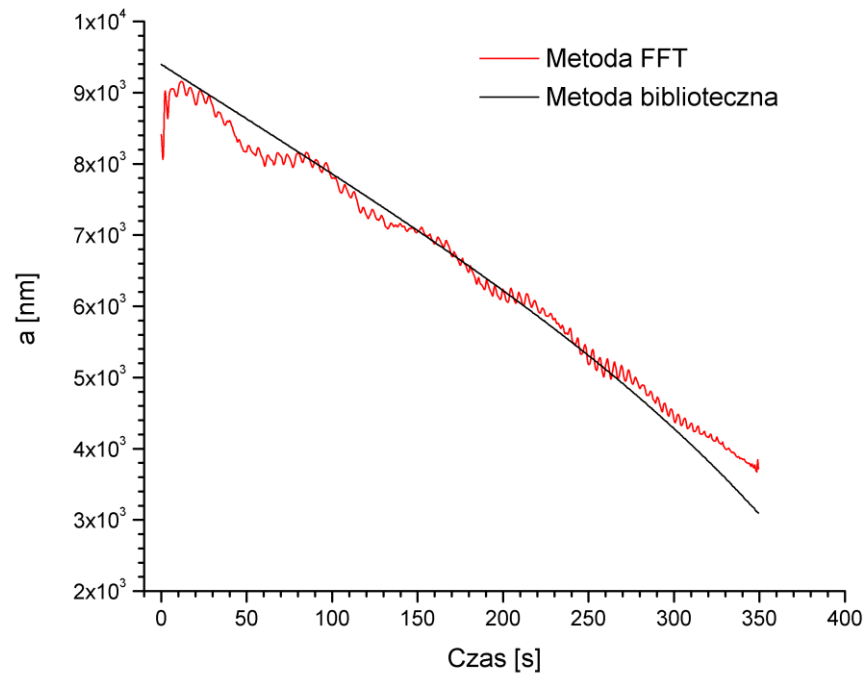


Rys. 4.18. Symulowana ewolucja promienia oraz wyznaczona metodą FFT,

$$m = 1.4445, \text{ zakres kąta rozpraszania } \theta = [80-100]^\circ.$$

Dokładność doświadczalna wyznaczania promienia metodą FFT jest też zależna od mikroruchu obserwowanego obiektu, ponieważ liczba prążków interferencyjnych, czyli częstość przestrzenna „widziana” przez transformację Fouriera zależy od odległości obiektu od kamery CCD tak jak w przypadku metody bibliotecznej (patrz. 4.1). Na rys. 4.19 przedstawiono ewolucje znalezione metodą FFT i biblioteczną. Znalaziona ewolucja metodą FFT została uśredniona (50 punktów). Dokładność metody wyraźnie odbiega od dokładności uzyskanej metodą biblioteczną.

Metoda FFT w porównaniu z metodą biblioteczną jest znacznie mniej dokładna - dla mikronowych kropli spada nawet do 20% długości fali światła ($\lambda/5$) przy 1% ($\lambda/100$) dokładności metody bibliotecznej. Jednak do szybkiego podglądu zachowania promienia mikrokropli ona jest zdecydowanie wygodniejsza, ponieważ jest szybsza. Natomiast do celu uzyskiwania dokładniejszego pomiaru promienia jest ona gorsza niż metoda biblioteczna zwłaszcza w przypadku małych (rzędu μm) kropli. Ze względu na obserwowane rozmiary mikrokropli (ok. 10-1 μm), w tej pracy ta metoda FFT była używana jedynie dla wstępnego wyznaczania promieni parujących kropli.



Rys. 4.19. Otrzymane ewolucje promienia mikrokropki 2EG metodą biblioteczną oraz FFT.

4.1.3. Mody whispering gallery (WGM)

Teoria Mie pozwala otrzymać zależności natężenia światła elastycznie rozproszonego na mikrokropki jako funkcji parametru rozmiaru i jej względnego współczynnika załamania w stosunku do otoczenia. Umożliwia to dwa podejścia do mierzenia światła rozproszonego. Pierwszym z nich jest mierzenie natężenia jako funkcji kąta rozpraszania (często zwane *funkcją fazową*). Drugie bazuje na mierzeniu natężenia w ustalonym kącie jako funkcji parametru rozmiaru x (współczynnika załamania m). W ostatnich latach technika wykorzystująca drugie podejście dzięki obserwacji tzw. rezonansów morfologicznych (MDR) zyskuje dużo zastosowań [14].

Matematyczny opis rezonansów morfologicznych - struktury bogatej w maksima jest zawarty w rozwinięciu rozwiązań Mie na fale parcjalne (*Mie partial-wave*) na przykład znormalizowanego poprzecznego przekroju na ekstynkcję [15].

$$Q_{ext} \ x, m = \frac{C_{ext}}{\pi a^2} = \frac{2}{x^2} \sum_{n=1}^{\infty} 2n+1 \operatorname{Re} a_n + b_n \quad (4.5)$$

Jak widać, we wzorze 4.5 struktura rezonansowa nie jest wynikiem jakiegoś zjawiska interferencyjnego między fal a_n i b_n tylko jest wynikiem algebraicznego sumowania części rzeczywistych a_n i b_n . Oznacza to, że wąskie piki rezonansowe w tej strukturze mogą być wyprodukowane tylko przez wąskie piki powstające w częściach rzeczywistych a_n i b_n dla określonej wartości parametru rozmiaru x .

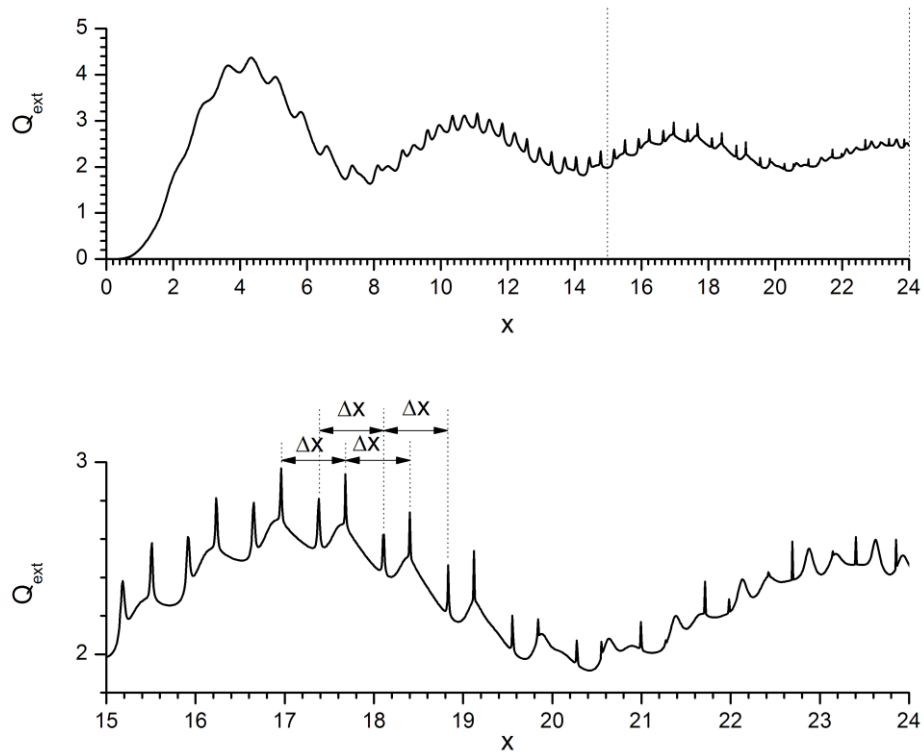
W przypadku rozpraszania światła na mikrokropli nieabsorbującej (m jest rzeczywisty) piki rezonansowe występują w miejscach gdzie $x \gg 1$, $x \sim n$ i $\text{Re}[a_n(x, m)] = 1$ lub $\text{Re}[b_n(x, m)] = 1$. Odległość Δx między dwoma pikami rezonansowymi a_n i a_{n+1} lub b_n i b_{n+1} jest dana (dla $mx \sim n$) następującym wzorem [16] [17] :

$$\Delta x = \frac{\arctan \sqrt{m^2 - 1}}{\sqrt{m^2 - 1}} \quad (4.6)$$

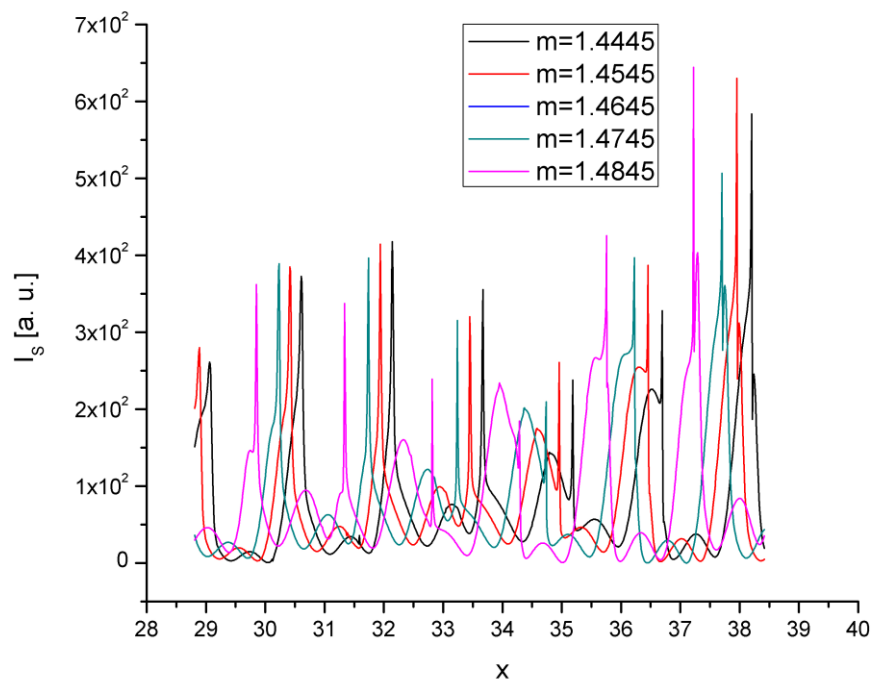
Ze wzoru (4.6) wynika, że odległość Δx dla wystarczająco dużych wartości n i x jest zależna wyłącznie od współczynnika załamania m .

W przypadku kropli absorbującej (m jest zespolony), położenia pików rezonansowych się nie zmieniają, lecz ich wysokości się zmniejszają. Jest to spowodowane tym, że rezonanse są związane z modami, które propagują się wzdłuż powierzchni mikrokropli i w konsekwencji są zredukowane przez absorpcję [15]. Na rys. 4.21 przedstawiono przesunięcie w kierunku mniejszych x -ów pików rezonansowych ze wzrostem części rzeczywistej współczynnika załamania, zaś na rys. 4.22 obniżenie wysokości tych pików spowodowane wzrostem części urojonej.

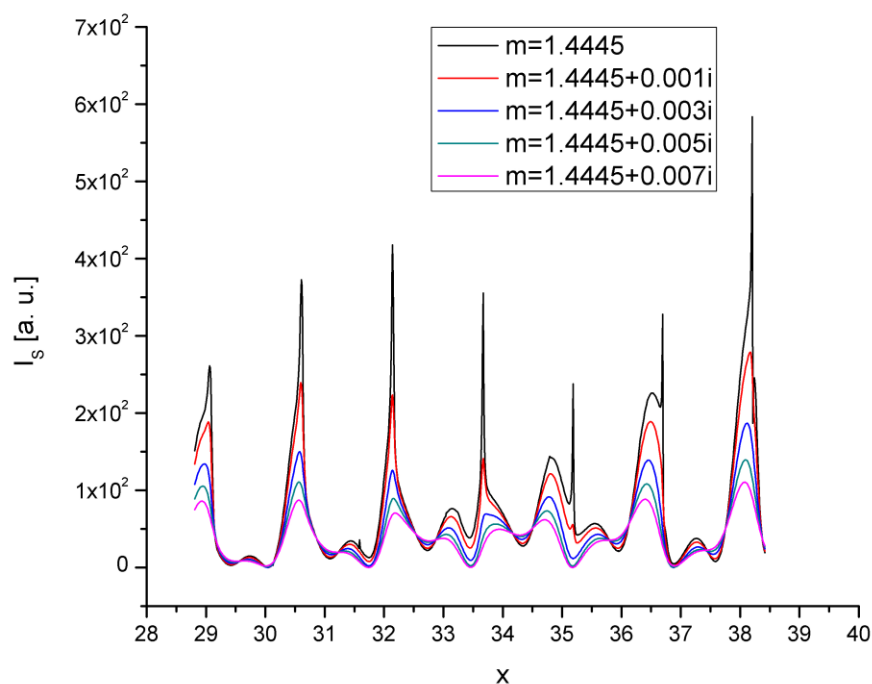
Literaturowa dokładność wyznaczenia promienia tą techniką może być rzędu $2 \cdot 10^{-6}$ dla mikrokropli o średnicy $2 \mu\text{m}$ i współczynnika załamania $m = 1.400$ [18]. W porównaniu z tradycyjną techniką bazującą na rozkładzie natężenia światła rozproszonego w funkcji kąta jest ona wyższa o 2-3 rzędy wielkości. Dla jednoskładnikowej mikrokropli może ona wynosić $4 \cdot 10^{-5}$ [19].



Rys. 4.20. Unormowany przekrój na ekstynkcję dla $m = 1.500$ i parametru rozmiaru $0 \leq x \leq 24$. Struktura podwójnych pików występuje dla $x \geq 10$.



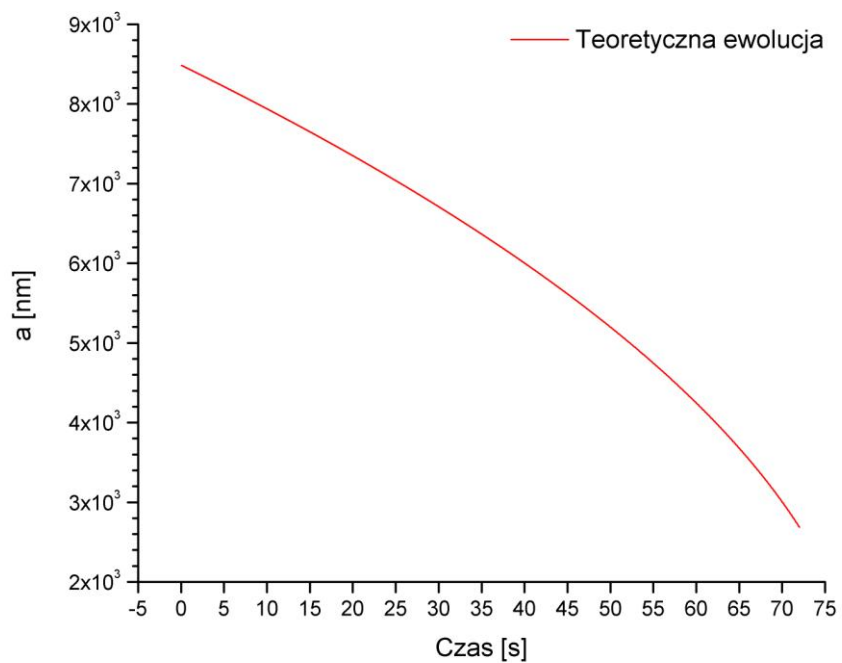
Rys. 4.21. Przesunięcie pików rezonansowych ze wzrostem części rzeczywistej współczynnika załamania, $\Delta m = 0,01$.



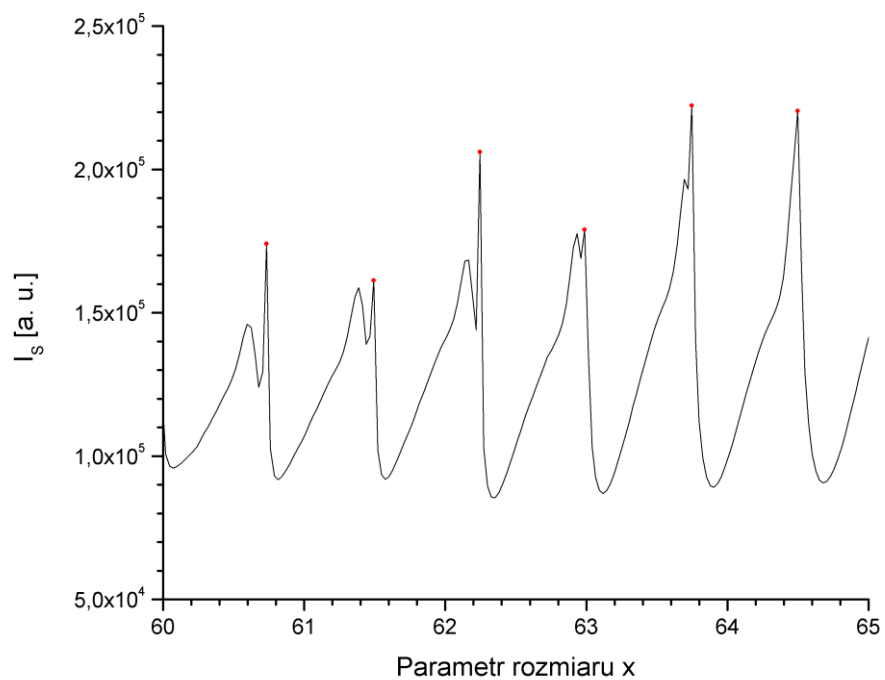
Rys. 4.22. Zmiana wysokości pików rezonansowych z wzrostem części urojonej współczynnika załamania, $\Delta m = i \cdot 0,001$.

Chcąc zbadać dokładność tej metody w przypadku ewolucji mikrokropki stosowaliśmy tę metodę trochę inaczej niż w np. w pracy [18]. Dokładnie wyznaczyliśmy promień początkowy lub końcowy ewolucji metodą biblioteczną. Tak otrzymany promień zwiększaliśmy lub zmniejszaliśmy o $\Delta a = \frac{\lambda \Delta x}{2\pi}$. W następnym kroku wygenerowaliśmy z teorii Mie teoretyczny rezonans w okolicy znalezionej wartości promienia. Dopasowaliśmy w tym miejscu pik teoretyczny do doświadczalnego w celu uzyskania wartości (lokalnego) współczynnika załamania. Procedura ta była powtarzana wzdłuż całej ewolucji.

Metoda została również przetestowana teoretycznie. Wygenerowana ewolucja promienia (funkcja pierwiastkowa) jest przedstawiona na rys. 4.23. Z otrzymanej ewolucji promienia można wygenerować przy pomocy teorii Mie rozkład natężenia światła rozproszonego w zakresie kąta rozpraszania $\theta = [80 - 100]^\circ$, tak jak to miało miejsce w doświadczeniu rzeczywistym. Na rys. 4.24 przedstawiono scałkowany po kątach rozpraszania rozkład natężeń prążków interferencyjnych dla płaskiej fali padającej o polaryzacji pionowej o długości fali 654,25 nm i mikrokropki o współczynniku załamania 1,4600 oraz maksima pików rezonansowych $\text{Re}[b_n(x, m)] = 1$ w przedziale $x = [60 - 65]$.



Rys. 4.23. Parowanie mikrokropli - symulacja, $m = 1,4600$.



Rys. 4.24. Maksima pików rezonansowych w funkcji parametru rozmiaru x .

Średnia wartość Δx w czasie ewolucji wynosi: $\Delta x = 0,75969 \pm 0,01961$. Błąd uzyskany po porównaniu z wartością Δx wyliczoną ze wzoru (4.6) jest ok. 1% wartości promienia, co stanowi dla 50 nm dla 5 μm , czyli ok. $\lambda/10$. Dokładność jest kilka rzędów mniejsza niż podana w literaturze i znacznie mniejsza niż dokładność metody biblioteczej. Spowodowane jest to kilkoma czynnikami - przede wszystkim x porównywalnym z $mx \sim n$ jak również skończonym kątem obserwacji kropli.

4.2. Czyste ciecze

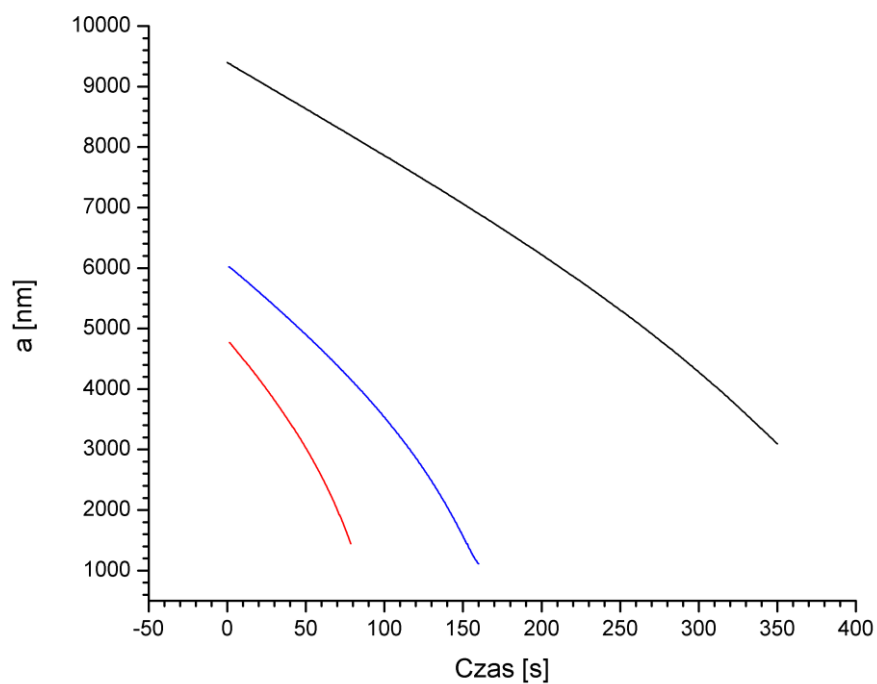
Wykorzystywane były w tym doświadczeniu czyste glikole polietylenowe. Ich czystość jest podana w zakresie GC (Gas Chromography Area) przez producenta: 2EG 99,99% (BioUltra, GC, Fluka), 3EG 99,96 % (BioUltra, anhydrous, GC, Fluka), 4EG 99,7% (puriss., GC, Fluka).

W ramach tej pracy, ze względu na wysoką dokładność wyznaczania promienia, została zastosowana głównie metoda bibliteczna. Inne metody służyły jako pomoc w przypadkach granicznych.

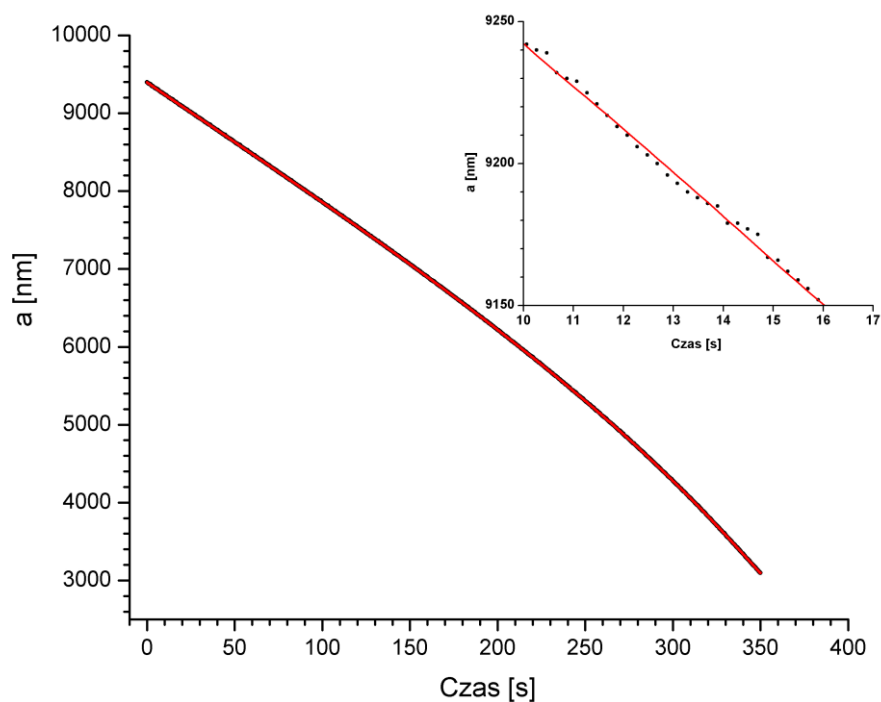
4.2.1. Glikol dietylenowy (2EG)

Glikol dietylenowy posiada wzór sumaryczny: $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_3$. Do wyznaczenia ewolucji promienia mikrokropli baza funkcji $I'_{VV}(\theta)$, $I'_{HH}(\theta)$ była generowana z krokiem Δa rzędu kilku nm (3, 2 albo 1).

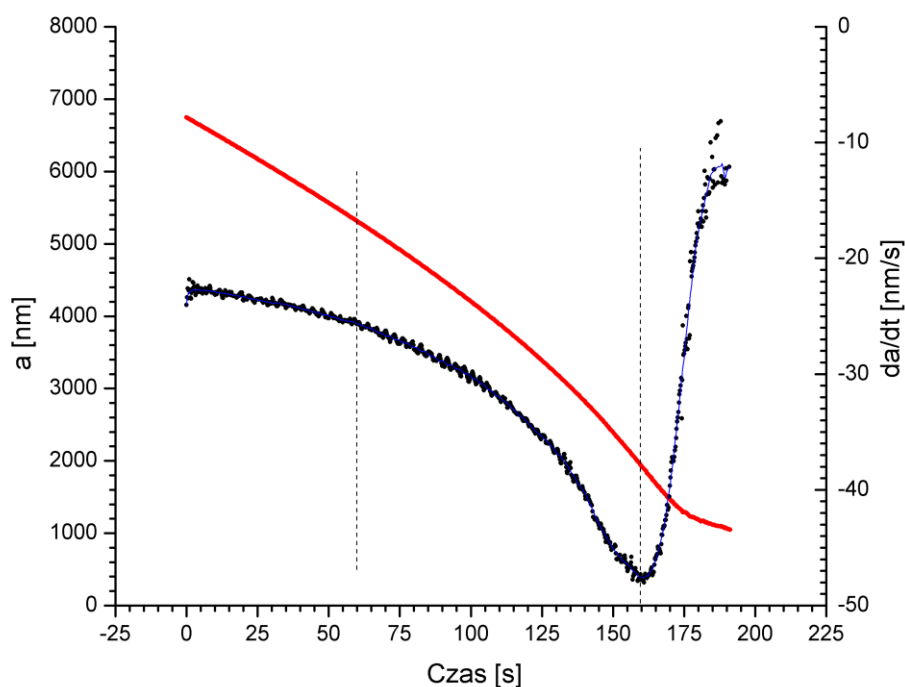
Na rys. 4.25 przedstawiono wybrane, zmierzone przebiegi ewolucji mikrokropli 2EG. Często nie widać „końcówek” ewolucji – w tych przypadkach w końcowym etapie parowania mikrokropla uciekała z obszaru stabilności i była wyrzucona z pułapki, z różnych przyczyn. Na rys. 4.26 przedstawiono nieuśrednioną oraz uśrednioną po 45 punktach ewolucję mikrokropli 2EG. W górnym okienku pokazany jest powiększony fragment ewolucji. Czarne punkty z nieuśrednionej ewolucji wahają się wokół krzywej uśrednionej. Poziom wahania jest ~ 8 nm, co odpowiada dokładność wyznaczania wartości promienia metody biblitecznej (patrz. 4.1) danego, pojedynczego pomiaru promienia. Na rys. 4.27 przedstawiony jest przykład, w którym udało się obserwować dłuższą ewolucję z punktem przegięcia, od którego parowanie spowalnia się wskutek nieodparowywania zanieczyszczeń.



Rys. 4.25. Ewolucje mikrokropki 2EG. Temperatura otoczenia $T = 25^{\circ}\text{C}$, ciśnienie $p = 1015\text{hPa}$.



Rys. 4.26. Ewolucja mikrokropki 2EG. Krzywa kropkowa– nieuśredniona ewolucja, krzywa czerwona– ewolucja uśredniona.



Rys. 4.27. Ewolucja mikrokropki 2EG. Temperatura otoczenia $T = 25^{\circ}\text{C}$, ciśnienie $p = 1015 \text{ hPa}$. Czerwona krzywa – ewolucja promieni, kropkowa krzywa – pochodna ewolucji oraz jej uśrednienie – niebieska krzywa.

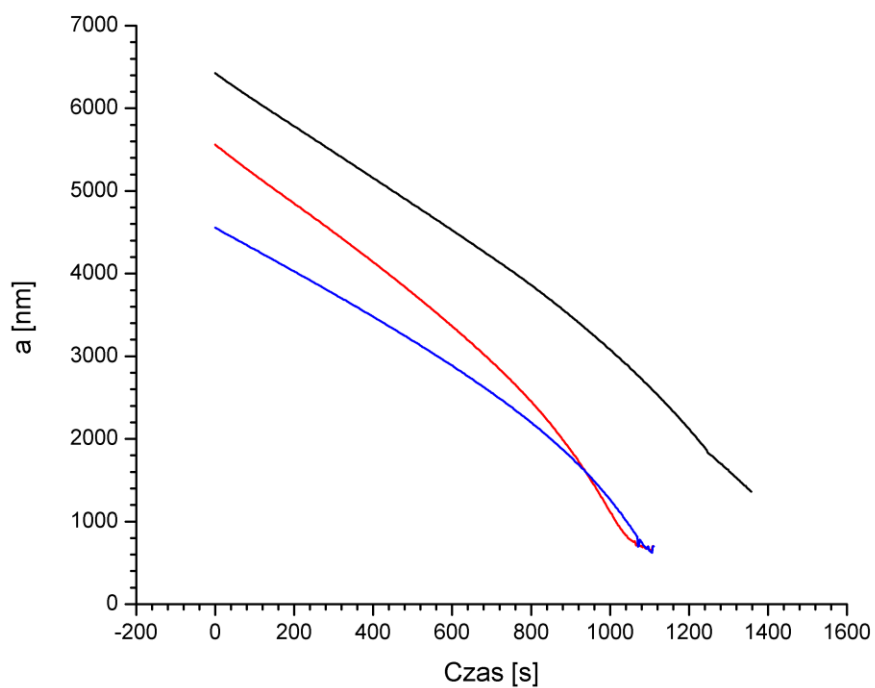
Z ewolucji promienia można wyznaczyć współczynniki parowania oraz dyfuzji poprzez dopasowanie do szybkości zmian promienia dwuparametrowej funkcji (2.34) w obszarze parowania, w którym badana ciecz jest jeszcze czysta. W obszarze $70\text{s} < t < 160\text{s}$ otrzymaliśmy wartość parametrów:

$$\alpha = 0,09 \pm 0,04 ; D_{2EG} = 7,60 \pm 0,43 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}.$$

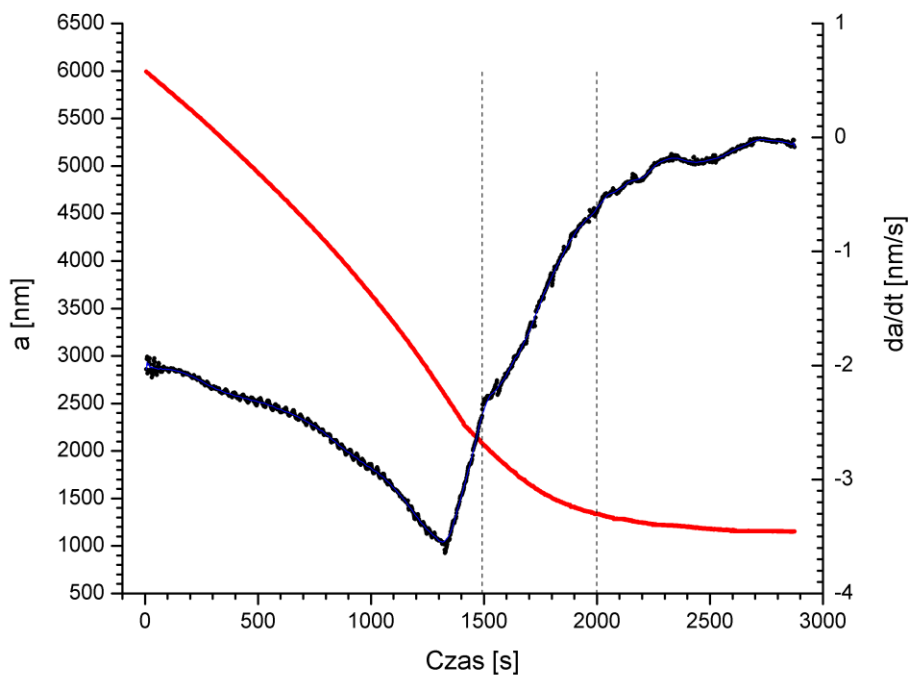
4.2.2. Glikol trietylenowy (3EG)

Glikol trietylenowy 3EG paruje wolniej niż glikol dietylenowy 2EG. Ewolucja promienia przebiega w większym przedziale czasu (rys. 4.28). Postępując analogicznie jak w podrozdziale 4.2.1, dopasowując funkcją dwuparametrową otrzymano:

$$\alpha = 0,14 \pm 0,09 ; D_{3EG} = 6,74 \pm 0,18 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}.$$



Rys. 4.28. Ewolucja kropli 3EG. Temperatura otoczenia $T = 25^{\circ}\text{C}$, ciśnienie $p=1012,5382$ hPa.



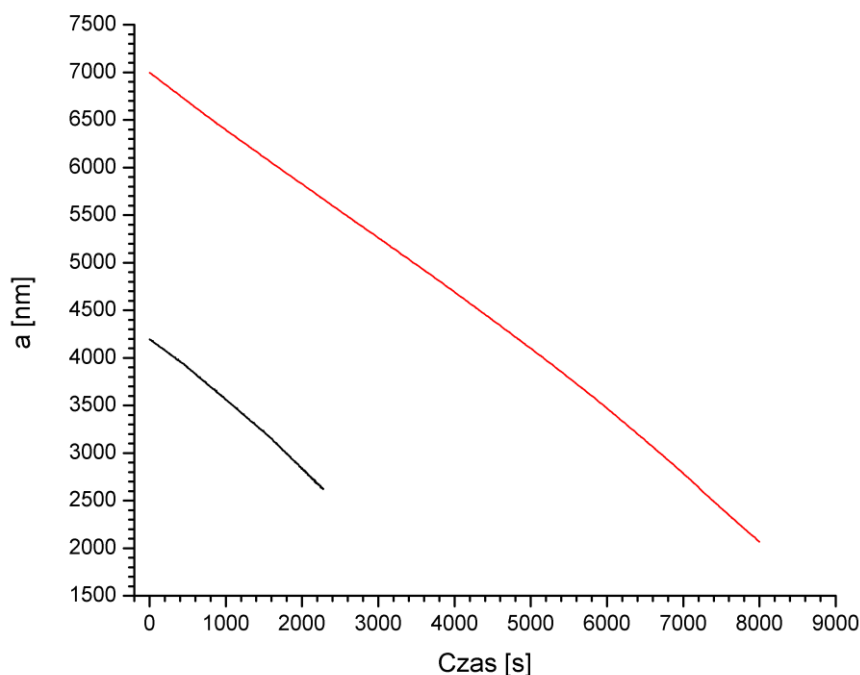
Rys. 4.29. Ewolucja mikrokropli 3EG. Temperatura otoczenia $T = 25^{\circ}\text{C}$, ciśnienie $p = 1016$ hPa. Czerwona krzywa – ewolucja promienia, kropkowana krzywa – pochodna ewolucji.

4.2.3. Glikol tetraetylenowy (4EG)

Glikol tetraetylenowy 4EG o wzorze sumarycznym $C_8H_{18}O_5$ najwolniej paruje wśród zbadanych, w tej pracy, cieczy. Na rys. 4.30 przedstawiono dwa przykłady parowania mikrokropli o promieniach początkowych ok. 4200 nm i 7100 nm. Ewolucja większej mikrokropli trwała ponad 2 godziny. Ewolucja drugiej, mniejszej mikrokropli ma podobny charakter, lecz trwała stosownie krócej.

W tym przypadku trudno jest wyznaczyć współczynniki parowania α oraz dyfuzji D_{4EG} gdyż nie było możliwym wyznaczenie obszaru ewolucji „czystego”, jednoskładnikowego 4EG.

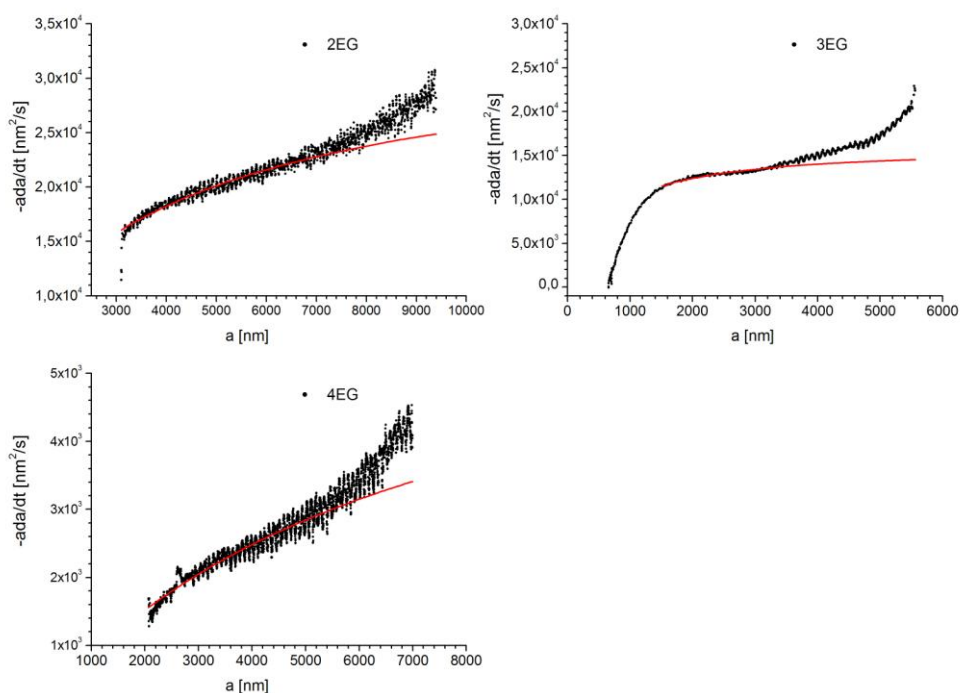
Również wilgotność (brak wody) wewnątrz pułapki mogła być utrzymana przez kilku minut a nie godzinami. Dla wolno parujących, higroskopowych mikrokropli 4EG, znacząca ilość pary wodnej w otoczeniu mogła być absorbowana w trakcie doświadczenia [8].



Rys. 4.30. Ewolucje mikrokropli 4EG. Temperatura otoczenia $T = 25^{\circ}C$, ciśnienie $p=1015$ hPa.

Podsumowanie parowania glikoli

Doświadczenie wskazuje na to, że w obszarze dyfuzyjnym, na początku ewolucji szybkość parowania jest duża, zmniejsza się z promieniem i jest większa niż wynika z równania (2.34). Na rys. 4.31 jest widoczny obszar na początku każdej ewolucji mikrokropki 2EG, 3EG, 4EG, w którym szybkość parowania jest większa niż przewidywana z teorii (czerwony przebieg)



Rys. 4.31. Zależności $\dot{a}a(a)$ od promienia mikrokropki 2EG, 3EG, 4EG.

- Obserwowane zjawisko nie może być interpretowane jako nagrzewanie się kropli. W trakcie przeprowadzania doświadczenia temperatura otoczenia jest ustabilizowana. Czas parowania jest długi. Transport ciepła (poprzez powietrze lub azot) zachodzi w przedziale czasu o wiele krótszym niż transport masy, dlatego temperatura powierzchni mikrokropki szybciej niż proces parowania zrównuje się z temperaturą otoczenia. Wynik rachunku pokazuje, że żeby transport ciepła był odpowiedzialny za obserwowane zjawisko różnica temperatur pomiędzy otoczeniem i mikrokroplą musiałaby być ok. 2 K. Wydaje się to nie możliwe w warunkach doświadczenia.

- Czy zjawisko to może być ono spowodowane utratą ładunku związaną z eksplozjami kulombowskimi? Nie obserwowano żadnych zmian w przebiegu napięcia stałego stabilizującego położenie kropli, które mogłyby potwierdzić taki efekt.
- Przyczyną może być to, że mikrokropla paruje z wyrzuceniem ładunków elektrycznych do otoczenia. Wynik symulacji komputerowej nie potwierdził tego zjawiska. Gdyby powstawały swobodne ładunki elektryczne, zostałyby one przyciągnięte do elektrod pułapki. Nie zaobserwowano ich śladów.
- Rozważano ew. efekty niestacjonarne w parowaniu jako źródło obserwowanego zjawiska. Równanie opisujące parowanie stacjonarne z uwzględnieniem procesem niestacjonarnym przyjmuje postać [7]:

$$I = I_0 \left(1 + \frac{r}{\sqrt{\pi D_v t}} \right) \quad (4.7)$$

Gdzie: I_0 – odnosi się do parowania quasistacjonarnego.

Równanie 4.7 pokazuje, że poprawka, tzn. drugi wyraz w nawiasie, ma sens (jego wartość jest znacząca) gdy $t \ll t_c = a^2 / \pi D_v$. W warunkach doświadczenia $t_c < 1.7 \times 10^{-6} s$ dla mikrokropli o promieniu mniejszym niż $100 \mu m$ [5]. To oznacza, że efekty niestacjonarne nie są przyczyną wzrostu szybkości parowania.

- W warunkach komory klimatycznej trudno jest wywołać ruch powietrza, niemniej jednak wpływ konwekcji powietrza też został rozważony.

W naszym przypadku liczba Reynolds'a $Re < 2 \cdot 10^{-7}$, $Re = 2va / \nu$, v – prędkość mikrokropli względem otoczenia, ν – kinetyczna lepkość otoczenia (gazu N_2). W przypadku $Re > 100$, modyfikowane równanie opisujące parowanie przyjmuje postać [20]:

$$a\dot{a} = I_0 \left(1 + K Re^{1/2} \right) \quad (4.8)$$

Gdzie: $K = \beta Sc^{1/3}$,

$Sc = \nu / D$ – numer Schmit'a,

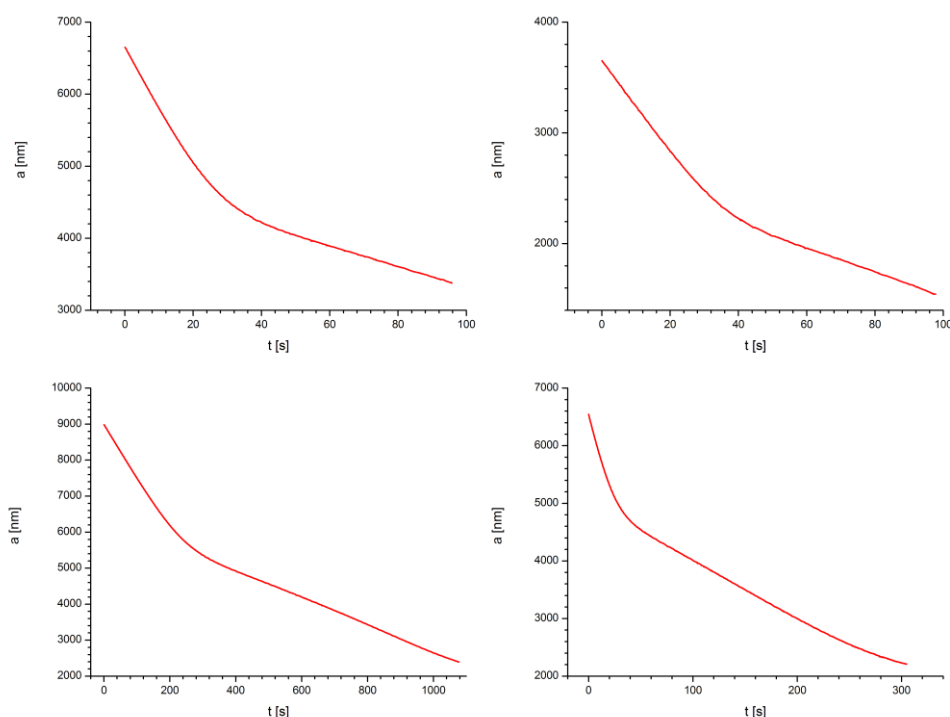
Wartość β wynosi około 0.3 [20].

Na tej podstawie wyliczona szybkość ruchu powietrza musiała by wynosić ok. 2 m/s, co wydaje się niemożliwym.

Podsumowując, na tym etapie prac nie możemy podać interpretacji wzrostu szybkości parowania. Wydaje się, że związany on być musi ze stanem energetycznym powierzchni mikrokropki, na przykład jej oscylacjami.

4.3. Mieszanina cieczy

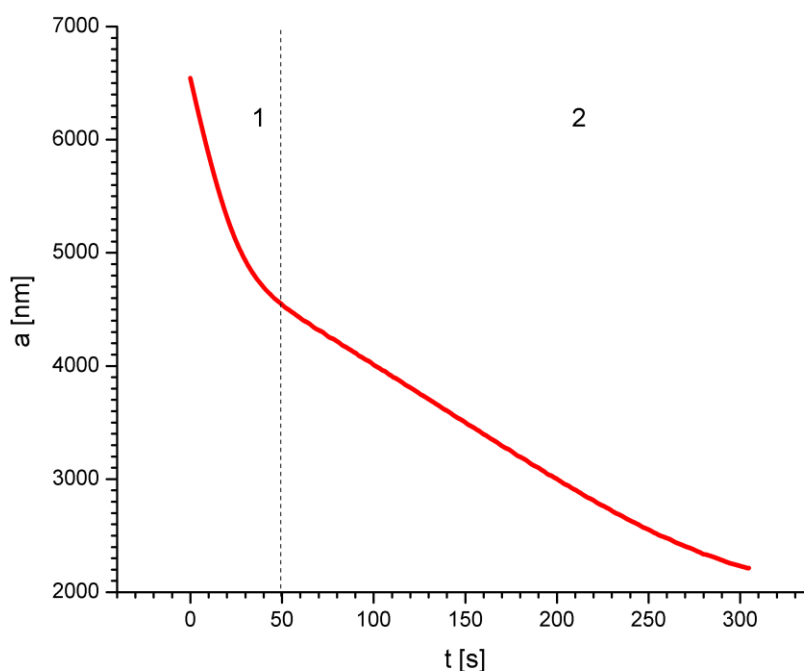
W celu wyznaczania promieni mikrokropki mieszaniny cieczy użyte zostały glikole dietylenowy 2EG i trietylenowy 3EG. Oba glikole parują z różną, ale porównywalną szybkością. 2EG paruje szybciej niż 3EG około 5 razy, mieszano go więc z 3EG w objętościowym stosunku 5:1. Zapewnia to możliwość pułkowania mikrokropki i obserwacji pełnej ewolucji aż do ucieczki małej kropki z pułapki. Wynik doświadczenia jest przedstawiony poniżej (rys. 4.32).



Rys. 4.32. Ewolucje mikrokropki mieszaniny 2EG i 3EG.

Warto zauważyć, że ewolucje te mają podobny charakter. Dwie fazy parowania są wyraźnie widoczne na każdym wykresie z łagodnym obszarem przejścia. Wystarczyłoby więc

analizować jedną z nich. Na rys. 4.33 przedstawiono wybraną ewolucję z najostrzejszym obszarem przejścia.



Rys 4.33. Dwa obszary parowania mikrokropli mieszaniny cieczy 2EG i 3EG.

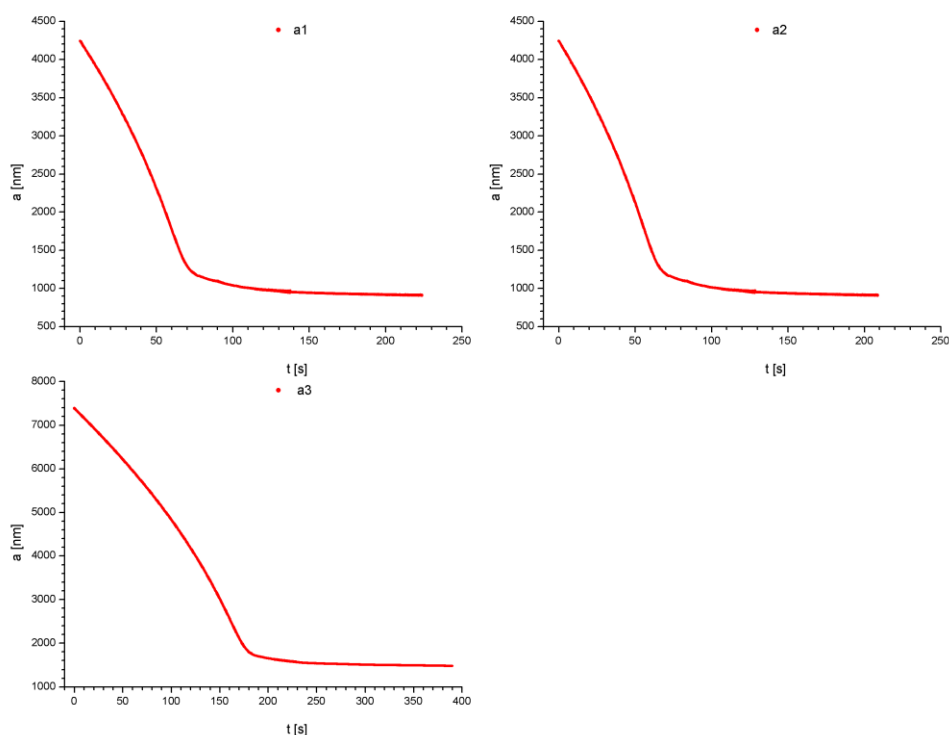
Ewolucja promienia mikrokropli mieszaniny 2EG i 3EG może być podzielona na dwa obszary. W obszarze $0s < t < 50s$, Obie ciecze parują, lecz ewolucja dominowana jest przez parowanie glikolu 2EG, natomiast w obszarze pozostałym $t > 50s$, dominuje parowanie 3EG.

4.4. Ciecz z kulkami SiO₂ (2EG+kulki SiO₂)

W przypadku mikrokropli cieczy z inkluzjami, wydaje się, że zastosowanie teorii Mie może nie być odpowiednie, ponieważ założenia o jednorodności, izotropowości oraz sferyczności obiektów rozpraszających nie są spełnione. Pod pewnymi warunkami jednak, np. dla małej różnicy współczynników załamania między inkluzjami i cieczą, małego stężenia inkluzji, małego rozmiaru inkluzji w stosunku do rozmiaru mikrokropli, z dużą dokładnością można stosować teorię Mie.

W tym doświadczeniu użyto glikol 2EG z różnymi stężeniami kulek SiO₂. Kulki znajdowały się w zawiesinie, w którą wchodzi głównie woda i substancja zapobiegająca zlepianiu. Pojedyncza kulka posiada kształt sferyczny o średnicy 450 nm oraz współczynnik

załamania $n = 1.45$. Początkowe stężenie kulek zawiesiny 2EG z kulkami SiO_2 zostało wyznaczone pośrednio przez ich stosunek objętościowy.

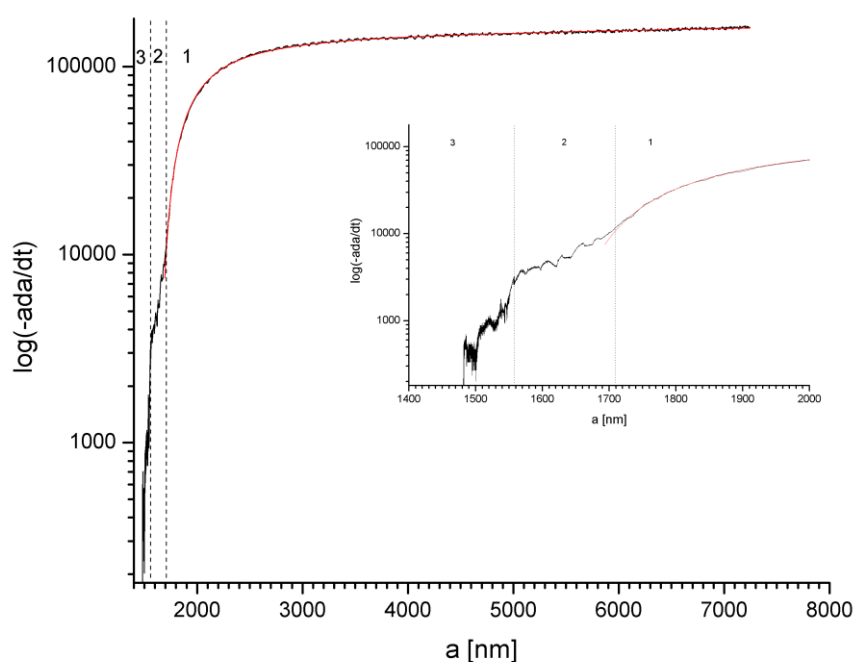


Rys. 4.34. Ewolucje mikrokropli 2EG o różnych początkowych stężeniach kulek SiO_2

$$S_1 = 28 \cdot 10^{10} \text{ sz.} / \text{ml} , S_2 = 29 \cdot 10^{10} \text{ sz.} / \text{ml} , S_3 = 2,0056 \cdot 10^{10} \text{ sz.} / \text{ml}$$

Na wykresach (4.34) widać, że parowanie mikrokropli jest bardzo podobne, niezależne od początkowych gęstości kulek SiO_2 .

W przypadku parowania mikrokropli 2EG z kulkami SiO_2 , obserwowano zmianę szybkości parowania spowodowaną przejściami fazowymi zarówno na powierzchni kropli jak i wewnątrz niej.



Rys. 4.35. Szybkość zmiany powierzchni mikrokropki *2EG* z kulkami SiO_2 o promieniu 450 nm. Czerwona krzywa jest dopasowaniem krzywej uwzględniającej zjawisko kinetyczne i zmianę stężenia inkluzji wraz z parowaniem.

Cała ewolucja może być podzielona na 3 części, które odpowiadają różnym przejściom fazowym (rys. 4.35).

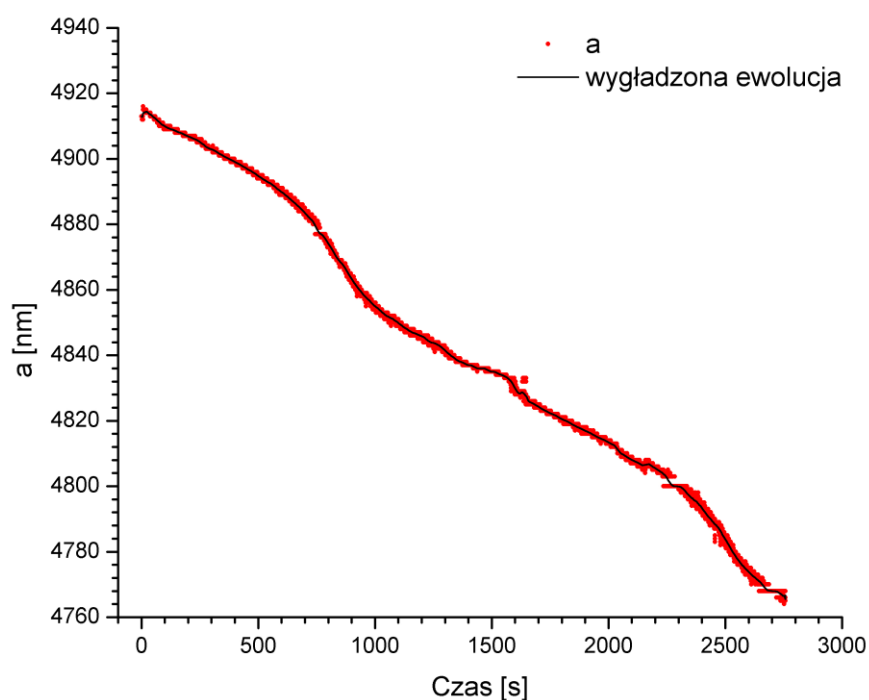
W pierwszym obszarze ($a > 1710$ nm) dominujący jest wpływ objętości (zwiększająca się względna zawartość inkluzji). Jak widać, na końcu tego obszaru, parowanie spowalnia się.

W drugim obszarze (1700 nm $> a > 1560$ nm) mikrokropła zaczyna się wysychać. Obecność kulek SiO_2 zaczyna wpływać na proces parowania również poprzez powierzchnię. Na powierzchni mikrokropki kulki tworzą niedomkniętą warstwę, która częściowo nie przepuszcza odrywanych z mikrokropki cząsteczek cieczy do otoczenia, co powoduje malenie szybkość parowania.

Trzeci obszar ($a < 1560$ nm) odpowiada gwałtownemu procesowi porządkowania kulek SiO_2 w całej objętości mikrokropki. Na końcu ewolucji nastąpiła całkowita zapaść powierzchni, powstała wtedy struktura objętościowa, obiekt zmienił symetrię ze sferycznej (narzucanej przez napięcie powierzchniowe) na translacyjną.

4.5. Ciecze z barwnikiem i kulkami (4EG+Rh 6G+SiO₂ i EG+Rh 6G+SiO₂)

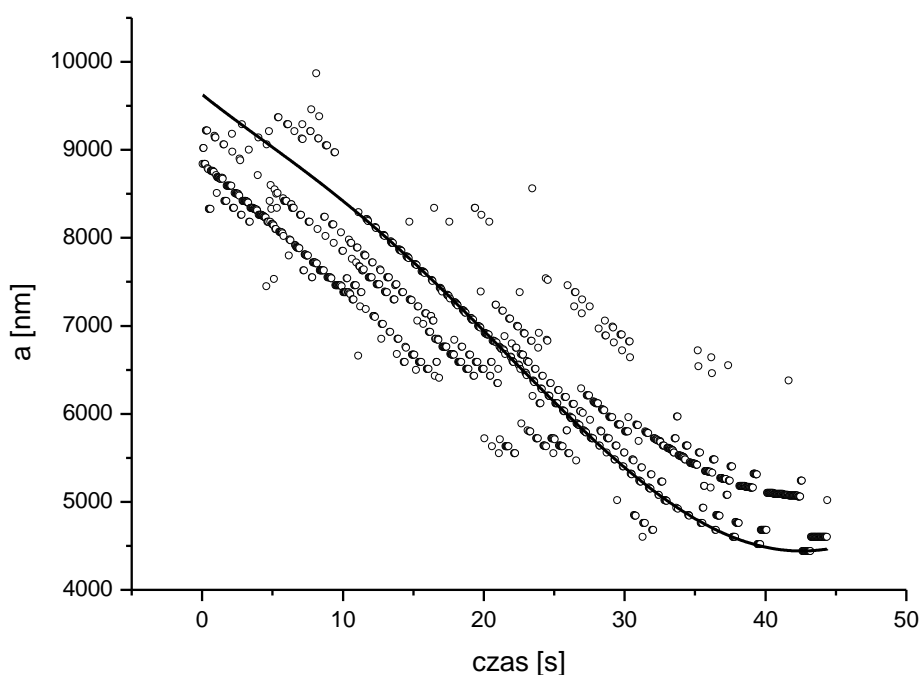
W pierwszej części doświadczenia, zastosowany został roztwór glikolu 4EG, w który wchodzi rodamina Rh 6G, oraz kulki SiO₂. Molowe stężenie Rh 6G w glikolu jest $1,6 \cdot 10^{-3}$ M. Natomiast stosunek objętości zawiesiny kulek SiO₂ do objętości roztworu glikolu z barwnikiem jest 1:20. Znaleziona metodą biblioteczną ewolucja promienia charakteryzuje się fluktuacjami wartości (rys. 4.36). Zmiana promieni jest mała, ok. 160 nm w ciągu ok. 46 minut gdyż 4EG paruje najwolniej ze wszystkich badanych przez nas cieczy. Ze względu na mały obszar zmiany promieni trudno też znaleźć przyczynę fluktuacji promienia.



Rys. 4.36. Ewolucja mikrodropli 4EG z rodaminą Rh 6G i kulkami SiO₂.

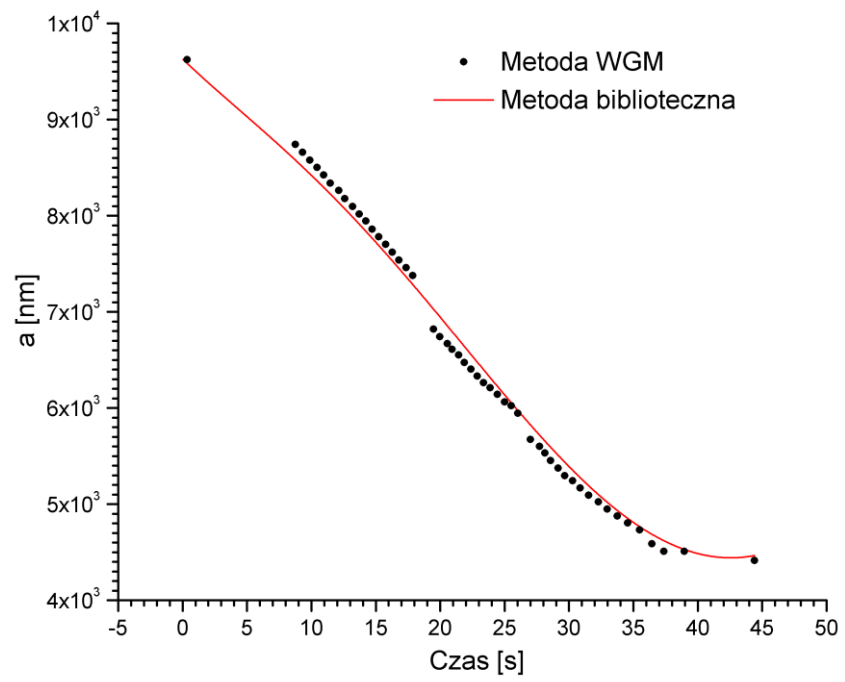
W drugiej części doświadczenia zastosowany został EG zamiast 4EG o molowym stężeniu równym $1,7 \cdot 10^{-3}$ M i stosunku objętości zawiesiny kulek SiO₂ do objętości roztworu EG z Rh 6G równym 1:19. Jak wspomniano wyżej, wyznaczanie promienia mikrodropli metodą biblioteczną jest dość trudne. Współczynnik załamania mieszaniny, z której została utworzona mikrodropla, nie jest dobrze znany i może się zmieniać w nie przewidziany sposób. Ze wzrostem czasu ewolucji stężenie rodaminą Rh 6G rośnie. Ruch kulek wewnątrz mikrodropli jest chaotyczny. Kontrast współczynników załamania między

kulkami i roztworem EG i Rh 6G jest coraz większy. Współczynniki załamania w warunkach standardowych dla temperatury i ciśnienia (*ang.* STP) [21] $m_{EG} = 1,431$, $m_{SiO_2} = 1,450$, $m_{Rh6G} = 1.91$. Do pewnej chwili mikrokropla może kojarzyć się z obiektem rozpraszającym, zawierającym w środku „dziury optyczne” –inkluzyje,. Poza tym może istnieć jeszcze wiele procesów wewnątrz mikrokropki, których nie znamy, np. wielokrotne rozpraszanie na kulkach, absorpcja i emisja światła przez rodaminę, rezonanse strukturalne, agregacja kulek. Z powodu zmieniającej się niejednorodności ośrodka za każdym razem metoda biblioteczna daje inny wynik. Przykładowa ewolucja takiej mikrokropki jest przedstawiona na rys. 4.37.

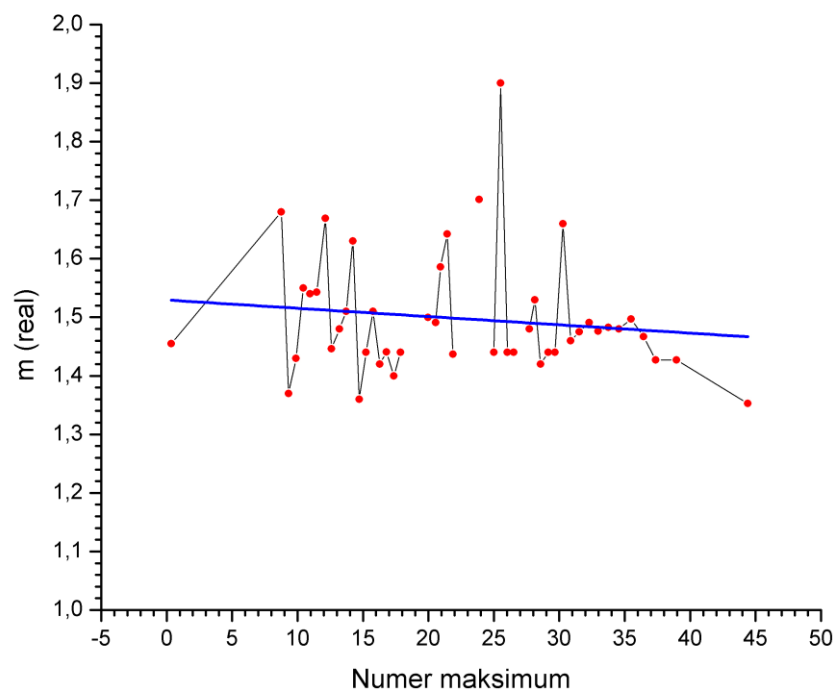


Rys. 4.37. Ewolucja promienia mikrokropki EG z rodaminą Rh 6G i kulkami SiO₂ wyznaczana metodą biblioteczną. Linia ciągła – najlepsze dopasowanie ewolucji nie zawierające gwałtownych zmian

W celu sprawdzenia poprawności otrzymanej ewolucji mikrokropki i efektywności metody bibliotecznnej dodatkowo została wykorzystana metoda WGM. Końcowy promień z ewolucji (rys. 4.38) był dokładnie wyznaczony metodą biblioteczną. Jego wartość wynosi 4464,7565 nm.



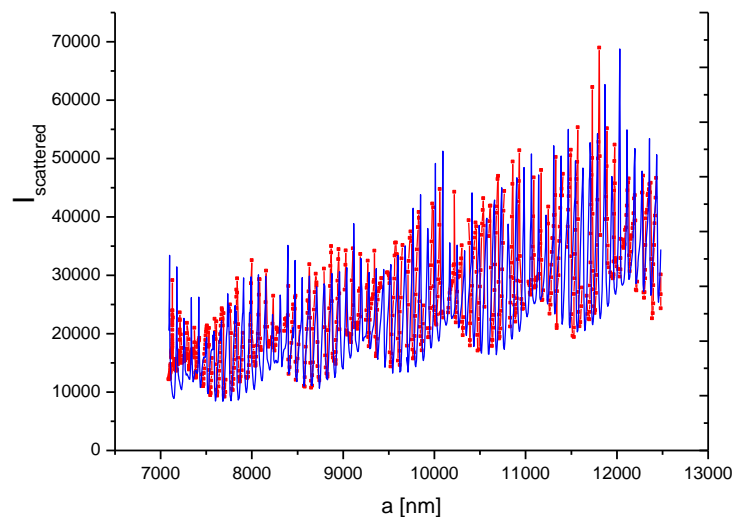
Rys. 4.38. Ewolucja mikrokropki EG z rodaminą Rh 6G i kulkami SiO₂.



Rys. 4.38. Współczynnik załamania wyznaczony metodą WGM.

Jak omówiono wyżej (podr. 4.1), dla wystarczająco dużych x i n , Δx zależy tylko od współczynnika załamania m . Wyliczone ze wzoru (4.6) wartości współczynnika załamania są przedstawione na rys. 4.38. Warto zauważyć, że wartości te fluktuują. Uśredniona wartość wynosi $m = 1,5296 \pm 0.0382$. Wydaje się, że m rośnie wraz ze zmniejszaniem się promienia, zgodnie z oczekiwaniem.

Na rysunku 4.39 zestawiono wyniki doświadczalne pokazujące zmieniające się natężenie rozpraszanego światła (krzywa czerwona) i natężenie odtworzone na podstawie teorii Mie (linia niebieska) z promieniem a dopasowanym (linia ciągła na rys 4.37). Wydaje się, że teoria Mie w tym przypadku jest już blisko granicy stosowalności. Nie było więc celowym dokładniejsze rekonstruowanie struktury rezonansów WGM.



Rys. 4.39. Rozpraszanie światła – wraz z rezonansami WGM wraz z jego rekonstrukcją poprzez teorię Mie

Podsumowanie

Celem niniejszej pracy było zbadanie dokładności optycznych metod charakterystyki pojedynczych mikrokropli parujących cieczy. Dynamicznie zmieniająca się struktura pojedynczej mikrokropli zawiesiny – od cieczy do suchego mikrokryształu utworzonego z nano zawiesin jest przykładem służącym do określenia dokładności i możliwości optycznej analizy zmieniających się własności całego obiektu, czyli wysychającej kropli.

W niniejszej pracy zawarte wyniki są eksperymentów dotyczących parowania mikrokropli czystych cieczy: 2EG, 3EG, 4EG, mieszaniny dwóch cieczy wolno parujących 2EG i 3EG oraz cieczy z inkluzjami: 2EG i kulkami SiO₂, EG z barwnikiem Rh 6G i kulki SiO₂, 4EG z barwnikiem Rh 6G i kulkami SiO₂. Zostało omówionych i przedyskutowanych kilka metod służących do wyznaczania promienia mikrokropli, opartych o zjawiska interferencyjne w rozpraszaniu światła. Są to: metoda biblioteczna, metoda FFT, metoda modów whispering galery (WGM). Stwierdzono, że metoda biblioteczna pozwala wyznaczać promień mikrokropli z największą dokładnością. Dzięki dokładnemu pomiarowi promienia, będzie można dokładniej zbadać i zrozumieć procesy zachodzących w badaniach związanych z mikrokroplą, np. parowanie, kondensację i inne zjawiska zachodzące na powierzchni mikrokropli lub za jej pośrednictwem.

W czasie prowadzenia prac powstawało szereg trudności na przykład w trakcie wyznaczania promieni parujących kropli. Trudności te wynikały bezpośrednio z możliwości teoretycznych (np. nieortogonalności parametrów) oraz modeli opisujących mikrokrople jak również ze skończonej dokładności wyników doświadczeń, na przykład fluktuacji położenia kropli.

Literatura

- [1] C. F. Bohren, D. R. Huffman, *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*, Wiley, New York, 1983
- [2] W. Bazhan, *Rozpraszanie światła laserowego na pojedynczych cząstkach*, Ph. D. Thesis, 2004
- [3] M. I. Mishchenko, L. D. Travis, A. A. Lacis, *Scattering, Absorption, and Emission of Light by Small Particles*, NASA Goddard Institute for Space Studies, 2005
- [4] J. Hellmers, T. Wriedt, *Classification of Software for the Simulation of Light Scattering and Realization within an Internet Information Portal*, J. UCS **16 (9)** 1176-1189 (2010)
- [5] Hans R. Pruppacher, James D. Klett, *Microphysics of Clouds and Precipitation*, Kluwer Academic Publishers, 1997
- [6] M. Zientara, *Badanie parowania naładowanych mikrokropli wody*. Ph. D. Thesis, 2004
- [7] N. A. Fuchs, *Evaporation and droplet growth in gaseous media*, Pergamon Press, 1959
- [8] D. Jakubczyk, G. Derkachov, T Do Duc, K. Kolwas, M. Kolwas, *Coefficients of evaporation and gas phase diffusion of low-volatility organic solvents in nitrogen from interferometric study of evaporating droplets*, J. Phys. Chem. A **114 (10)** 3483-3488 (2010)
- [9] G. Derkachov, *Badanie rozpraszania światła na mikrokroplach wody zawierających inkluzje*, Ph. D. Thesis, 2007
- [10] D. Potter, *Metody obliczeniowe fizyki*, PWN 1982
- [11] E. J. Davis, M. F. Buehler, T. L. Ward, *The double-ring electrodynamic balance for microparticle characterization*, Rev. Sci. Instrum. **61 (4)** 1281-1288 (1990)
- [12] G. Göbel, Th. Wriedt, K. Bauchage, *Periodic drag force and particle size measurement in a double ring electrodynamic trap*, Rev. Sci. Instrum. **68 (8)** 3046-3052 (1997)
- [13] B. Steiner, B. Berge, R. Gausmann, J. Rohmann, E. Rühl, *Fast in situ sizing technique for single levitated liquid aerosols*, Appl. Opt. **38 (9)** 1523-1529 (1999)
- [14] A. K. Ray, A. Souyri, E. James Davis, Theresa M. Allen, *Precision of light scattering techniques for measuring optical parameters of microspheres*, Appl. Opt. **30 (27)** 3974-3983 (1991)
- [15] Petr Chýlek, *Partial-wave resonances and the ripple structure in the Mie normalized extinction cross section*, J. Opt. Soc. Am. **66 (3)** 285-287 (1976)
- [16] Petr Chýlek, *Resonance structure of Mie scattering: distance between resonances*, J. Opt. Soc. Am. A **7 (9)** 1609-1613 (1990)

- [17] Petr Chýlek, V. Ramaswamy, A. Ashkin, J. M. Dziedzic, *Simultaneous determination of refractive index and size of spherical dielectric particles from light scattering data*, Applied Optics **22** (15) 2302-2307 (1983)
- [18] Petr Chýlek, J. T. Kiehl, M. K. W. Ko, *Optical levitation and partial-waves resonances*, Physical Review A **18** (5) 2229-2233 (1978)
- [19] A. Ashkin, J. M. Dziedzic, *Observation of optical resonances of dielectric spheres by light scattering*, Applied Optics **20** (10) 1803-1814 (1981)
- [20] M. Roulleau, M. Desbois, *Study of Evaporation and Instability of Charged Water Droplets*, J. Atmos. Sci. **29** 565-569 (1972)
- [21] <http://www.wolframalpha.com>, A Wolfram Web Resource
- [22] W. Paul, *Electromagnetic traps for charged and neutral particles*, Rev. Mod. Phys. **62** (3) 531-543 (1990)
- [23] F. G. Major, V. N. Gheorghe, G. Werth, *Charged Particle Traps*, Physics and Techniques of Charged Particle Field Confinement, Springer 2004
- [24] D. Jakubczyk, M. Kolwas, G. Derkachov, K. Kolwas, *Surfaces States of Microdroplet of Suspension*, J. Phys. Chem. C **113** (24) 10598-10602 (2009)
- [25] M. Fischer, J. Georges, *Fluorescence quantum yield of rhodamine 6G in ethanol as a function of concentration using thermal lens spectrometry*, Chemical Physics Letters **260** 115-118 (1996)
- [26] D. Nilsson, S. Balslev, A. Kristensen, *A microfluidic dye laser fabricated by nanoimprint lithography in a highly transparent and chemically resistant cyclo-olefin copolymer (COC)*, J. Micromech. Microeng. **15** 296-300 (2005)
- [27] D. S. Benincasa, P. W. Barber, Jian-Zhi Zhang, Wen-Feng Hsieh, R. K. Chang, *Spatial distribution of the internal and near-field intensities of large cylindrical and spherical scatterers*, Applied Optics **26** (7) 1348-1356 (1987)
- [28] A. Bielski, R. Ciuryło, *Podstawy Metod Opracowania Pomiarów*, Wydawnictwo UMK Toruń, 1998
- [29] J. F. Owen, R. K. Chang, P. W. Barber, *Internal electric field distribution of a dielectric cylinder at resonance wavelengths*, Optics Letters **6** (11) 540-542 (1981)
- [30] A. Penzkofer, E. Drotleff, W. Holzer, *Optical constants measurement of single-layer thin films on transparent substrates*, Optics Communications **158** 221-230 (1998)
- [31] M. Kolwas, T. Stacewicz, A. Gwoździak, *Badanie aerozolu miejskiego*, Wydawnictwo UW, 2007

- [32] R. Domann, Y. Hardalupas, *Spatial distribution of fluorescence intensity within large droplets and its dependence on dye concentration*, Applied Optics **40** (21), 3586-3596 (2001)
- [33] R. Domann, Y. Hardalupas, A. R. Jones, *A study of the influence of absorption on the spatial distribution of fluorescence intensity within large droplets using Mie theory, geometrical optics and imaging experiments*, Meas. Sci. Technol. **12** 1-12 (2001)
- [34] Hui Cao, *Lasing in random media*, Waves in Random and Complex Media **13** R1-R39 (2003)
- [35] E. R. Lee, V. Halyo, I. T. Lee, M. L. Perl, *Automated electric charge measurements of fluid microdrops using the Millikan method*, Metrologia **41** S147-S158 (2004)
- [36] B. Berge, K. Sudholz, B. Steiner, J. Rohmann, E. Rühl, *In situ size determination of single levitated solid aerosols*, Phys. Chem. Chem. Phys. **1** 5485-5489 (1999)
- [37] R. M. Balachandran, N. M. Lawandy, *Theory of laser action in scattering gain media*, Optics Letters **22** (5) 319-321 (1997)
- [38] M. I. Mishchenko, A. A. Lacis, *Manifestation of morphology-dependent resonances in Mie scattering matrices*, Applied Mathematics and Computation **116** 167-179 (2000)
- [39] M. Moseler, U. Landman, *Formation, Stability, and Breakup of Nanojets*, Science **289** 1165-1169 (2000)
- [40] D. Duft, T. Achtzehn, R. Müller, B. A. Huber, T. Leisner, *Rayleigh jets from levitated microdroplets*, Nature **421** (9) 128 (2003)
- [41] D. Duft, H. Lebius, B. A. Huber, C. Guet, T. Leisner, *Shape oscillation and stability of charged microdroplets*, Phys. Rev. Lett. **89** (8) 084503-1-084503-4 (2002)
- [42] Y. Lu, A. Penzkofer, *Absorption behaviour of methanolic rhodamine 6G solutions at high concentration*, Chemical Physics **107** 175-184 (1986)
- [43] M. D. Barnes, N. Lermer, W. B. Whitten, J. M. Ramsey, *A CCD based approach to high-precision size and refractive index determination of levitated microdroplets using Fraunhofer diffraction*, Rev. Sci. Instrum. **68** (6) 2287-2291 (1987)
- [44] P. R. Conwell, P. W. Barber, C. K. Rushforth, *Resonant spectra of dielectric spheres*, J. Opt. Soc. Am. A. **1** (1) 62-67 (1984)
- [45] R. L. Hightower, C. B. Richardson, H.-B. Lin, J. D. Eversole, A. J. Campillo, *Measurements of scattering of light from layered microspheres*, Optics Letters **13**(11) 946-948 (1988)
- [46] C. Li, G. W. Kattawar, P.- W. Zhai, *Electric and magnetic energy density distribution inside and outside dielectric particles illuminated by a plane electromagnetic wave*, Optics Express **13** (12) 4554-4559 (2005)

- [47] E. J. Davis, A. K. Ray, *Determination of diffusion coefficients by submicron droplet evaporation*, J. Chem. Phys. **67** (2) 414-419 (1977)
- [48] Z. Chen, X. Li, A. Taflove, V. Backman, *Backscattering enhancement of light by nanoparticles positioned in localized optical intensity peaks*, Applied Optics **45** (4) 633-638 (2006)
- [49] V. N. Gheorghe, L. Giurgiu, O. Stoican, D. Cacicoshchi, R. Molnar, B. Mihalcea, *Ordered structures in a variable length A. C. trap*, Acta Physica Polonica A **93** (4) 625-629 (1998)
- [50] C. E. Finlayson, P. J. A. Sazio, R. Sanchez-Martin, M. Bradley, T. A. Kelf, J. J. Baumberg, *Whispering gallery mode emission at telecommunications-window wavelengths using PbSe nanocrystals attached to photonic beads*, Semicond. Sci. Technol. **21** L21-L24 (2006)
- [51] V. V. Datsyuk, I. A. Izmaïlov, *Optics of microdroplets*, Physics-Uspekhi **44** (10) 1061-1073 (2001)
- [52] J. R. Probert-Jones, *Resonance component of backscattering by large dielectric spheres*, J. Opt. Soc. Am. A **1** (8) 822-830 (1984)
- [53] R. Viswanathan, T. S. Lakshmi Narasimhan, S. Nalini, *Vapor pressure measurements by Mass Loss Transpiration Method with a Thermogravimetric Apparatus*, J. Phys. Chem. B **113** 8362-8368 (2009)
- [54] E. I. Shcherbina, A. É. Tenenbaum, V. K. Matveev, N. F. Grishchenko, *Chemistry and technology of fuels and oils*, **11** (8) 603-605 (1975)
- [55] <http://www.pco.de>, PCO Computer Optics GmbH
- [56] Jonh R. Taylor, *Wstęp do Analizy Błędu Pomiarowego*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1995