

Warszawa, 15 lipca 2011 roku.

Prof. dr hab. Tadeusz Stacewicz
Instytut Fizyki Doświadczalnej
Wydział Fizyki
Uniwersytetu Warszawskiego

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Tho Do Duc

Optyczne badanie dynamiki parowania pojedynczych mikrokropli cieczy

wykonanej w Instytucie Fizyki Polskiej Akademii Nauk

pod kierunkiem prof. dr hab. Macieja Kolwasa.

Pomiary obiektów o rozmiarach mikrometrycznych wciąż są interesującym wyzwaniem dla współczesnej optyki. W przypadku, gdy obiekty te są ustabilizowane na jakimś podłożu, standardową metodą jest mikroskopia. Problem staje się znacznie trudniejszy, gdy ma się do czynienia z kroplami unoszącymi się w przestrzeni. Takimi ośrodkami są aerozole, zarówno te używane w różnych technologiach, jak i aerozole atmosferyczne, w skład których wchodzi cząstki stałe i ciekłe. Ciekłych cząstek aerozolu nie można wychwycić i umieścić na podłożu, bo to drastycznie zaburza ich kształt i oddziaływanie z otoczeniem. Ponieważ jednak posiadają one pewien ładunek, można je uwięzić w pułapkach elektrodynamicznych i badać rozpraszając na nich światło. Problemami tymi zajmuje się od wielu lat zespół fizyków kierowany przez profesorów Krystynę i Macieja Kolwasów z IF PAN. O ile mi wiadomo, przedstawiona do recenzji praca jest szóstą dysertacją doktorską, która na ten temat i w tym zespole powstała.

Jak wspomniano, do badania spułapkowanych kropli wykorzystywane jest rozpraszanie światła na badanych cząstkach. Procedura polega na porównaniu obserwowanych efektów rozpraszania z przewidywaniami teoretycznymi. Ponieważ rozpraszanie zachodzi na cząstkach przezroczystych, z dobrym przybliżeniem sferycznych, rozpraszanie to może być opisane za pomocą modelu Miego, choć wykorzystuje się także i inne podejścia. W ramach poprzednich doktoratów opracowano metodę pułapkowania kropli, zarówno przewodzących (sodu) jak i z cieczy dielektrycznych, metody powtarzalnego ich wytwarzania, metody oświetlania badanych obiektów i metody rejestracji promieniowania rozproszonego. Rozpracowano teorię ewolucji kropli w różnych warunkach termodynamicznych i różne podejścia do problemów rozpraszania światła, przygotowując odpowiednie biblioteki danych i bazy komputerowe do metod porównawczych.

Korzystająca z tej wiedzy praca mgr Tho Do Duc jest poświęcona obserwacji procesu parowania mikrokropli, pomiarom zmian jej własności fizycznych – a w szczególności współczynnika załamania i promienia - i analizie dokładności wyznaczenia tych wielkości.

W pierwszym rozdziale dysertacji w skrócie została przedstawiona teoria Miego. W rozdziale drugim znalazł się model procesu parowaniu mikrokropli, a także równania opisujące parowanie, gdy kropla jest utworzona z mieszaniny cieczy lub z cieczy zawierających zawiesiny inkluzji. W rozdziale trzecim przedstawiono schemat układu doświadczalnego i opisano pokrótce konstrukcję i działanie pułapki elektrodynamicznej, w której krople stabilizowano. W rozdziale czwartym zebrane zostały wyniki doświadczeń i przeprowadzono ich analizę.

Mgr Tho Do Duc dokonał badania pojedynczych mikrokropli cieczy wolno parujących, a więc takich, dla których w opisie parowania można pominąć problem transportu ciepła do otoczenia. Są to glikole: di-, tri-, i tetra - etylenowe oraz mieszaniny dwóch pierwszych, a także glikole z inkluzjami w postaci kulek kwarcowych, przy czym niekiedy stosowano roztwory barwnika - rodaminę 6G. Promień kropli i jej efektywny współczynnik załamania wyznaczano oświetlając ją dwiema wiązkami laserowymi, czerwoną pionowo spolaryzowaną ($\lambda = 654,25$ nm), i zieloną, spolaryzowaną poziomo, ($\lambda = 532,07$ nm). Rozproszone promieniowanie rejestrowano za pomocą kamery CCD. Wynikiem doświadczenia był film zawierający sekwencję obrazów interferencyjnych powstających w świetle rozproszonym dla obu polaryzacji (zgodnej i prostopadłej względem polaryzacji lasera).

Zastosowano trzy metody analizy danych doświadczalnych: metodę biblioteczną (bezpośrednie dopasowanie obserwowanych sygnałów do sygnałów obliczonych wcześniej), metodę szybkiej transformaty Fouriera (FFT – określenie współczynnika załamania i promienia cząstki przez zbadanie widma sygnału) i metodę modów, tzw. *whispering gallery* (WGM – polegająca na analizie rozkładu subtelných rezonansów fal elektromagnetycznych w sferze o określonym współczynniku załamania).

Możliwości tak zorganizowanego eksperymentu są znaczne. Analiza filmu pozwalała wyznaczyć ewolucję promienia kropli, jej współczynnika załamania, określić współczynnik parowania, a w przypadku kropli utworzonych z zawiesin, ocenić – na podstawie odstępstw od przewidywań teorii dla kształtu sferycznego - kiedy mikrokropla wysusza się i staje się aglomeratem kulek.

Tutaj recenzent musi skrytykować niewłaściwe i mylące użycie słowa *mikrokryształ*, które jest w dysertacji stosowane dla takiej wysuszonej mikrokropli. Wyraz *kryształ* jest zarezerwowany dla ciała, w którym cząsteczki, atomy lub jony zajmują określone miejsca w periodycznej sieci przestrzennej. Choć kulki inkluzji mogą utworzyć periodyczną strukturę

przestrzenną, ich średnice (450 nm) plasują stałą takiej sieci w skali rozmiarów o trzy rzędy większych niż w przypadku kryształów. Gdyby kulki SiO₂ były krystaliczne, można by było użyć słowa *polikryształ*. Jednak kulki takie wytwarza się ze szkła kwarcowego, a więc materiału amorficznego. Wymienione powyżej różnice powodują występowanie w tych ciałach całej gamy zupełnie odmiennych, niż w kryształach, zjawisk fizycznych i nawet pewne uporządkowanie kulek nie pozwala od tej odmienności abstrahować. Dla takich struktur prawidłowymi określeniami są np. *zlepek*, *aglomerat*, ewentualnie *klaster*.

Oryginalnym osiągnięciem pracy jest podjęcie po raz pierwszy problemu parowania glikoli. Stwierdzono, że współczynnik parowania dużych mikrokropli jest znacznie większy niż małych, i istotnie większy niż przewidywany przez teorię. Wyjaśnienie tego zjawiska nie było możliwe na podstawie zebranego w pracy materiału i wymagać będzie dalszych badań, a więc rezultat należy uznać jako *ciekawą*. Niemniej ciekawa jest obserwacja parowania kropli mieszaniny glikolu di – i tri-etylowego. Mimo, że te ciecze mieszają się ze sobą, najpierw odparowuje składnik „lekki” (2EG), a potem glikol 3EG. Szkoda, że nie dokonano tutaj żadnego porównania z literaturą, bo spodziewałbym się, że nawet jeżeli brak jest danych dla mikrokropli, to odniesiono by się do zachowania na cieczy w dużej objętości. Dla mikrokropli z inkluzjami metoda zastosowana w pracy pozwalała przestudiować zarówno proces zmniejszania promienia w fazie ciekłej, jak i przemiany zachodzące w czasie „suszenia” aglomeratu.

Wśród metod używanych w tej pracy analiza metodą biblioteczną dawała najbardziej dokładne rezultaty. Dokładność wyznaczania promienia przy pomocy tej metody wynosi około 8 nm, przy założeniu, że współczynnik załamania cieczy jest znany z dokładnością do promili. Metoda fourierowska i metoda *whispering gallery* są około 10 razy mniej dokładne. Warto zwrócić uwagę, że teoretyczne dokładności wszystkich tych technik są znacznie lepsze, jednak w realnym eksperymencie precyzja ta jest zredukowana wskutek ograniczonej określoności kąta rejestracji promieniowania rozproszonego, niestabilizowania kropli w pułapce elektrodynamicznej, itp.

Mgr Tho Do Duc nie ustrzegł się w swej pracy błędów i usterek. Pewne z nich omówione zostały powyżej. Nie chodzi tu o błędy językowe, bo praca jest napisana dobrym językiem, na co zwracam uwagę, gdyż jej autor jest cudzoziemcem. Liczba usterek gramatycznych, stylistycznych, czy interpunkcyjnych, jest niewielka. Może warto zwrócić uwagę na rozdział 2.3, który niełatwo się czyta, gdyż pomieszane są informacje, co to znaczy ciecz parująca wolno i parująca szybko. Żargon, który jest wadą niemal każdej dysertacji, znajdujemy tylko w opisie aparatury. Na przykład, choć pojęcie kamery *czarno – białej i kolorowej* już się nieźle przyjęło, to trudno zaakceptować zwroty takie, jak *polaryzacja zielona i czerwona* (str. 25).

Natomiast mój sprzeciw budzi nadużycie w dysertacji – a szczególnie w jej wstępie - modnego obecnie słowa - klucz *nano*. W pracy mamy do czynienia z mikrokroplami, których średnice początkowe wynoszą około $10 \div 20 \mu\text{m}$, a po odparowaniu zmniejszają się zazwyczaj do $2 \div 3 \mu\text{m}$, (tylko w jednym doświadczeniu do ok. $1 \mu\text{m}$). Najmniejsze średnice mają kulki mikroinkluźji, a i te wynoszą $0.45 \mu\text{m}$. Więc są to rozmiary mikrometryczne i o rozmiarach nanometrycznych mowy być nie może. Natomiast prawdą jest, że w doświadczeniach tych osiągnięto dużą dokładność pomiarów tych średnic - rzędu pojedynczych nanometrów.

Na ogół rysunki opracowane zostały starannie i przejrzyście. Jednak w pochodną promienia sygnału na rys. 4.29 (str. 54) liczona była wprost danych doświadczalnych, od punktu do punktu, a punkty połączono liniami, co daje efekt dziwnego i niefizycznego jej kształtu. Tymczasem procedura różniczkowania jest bardzo czuła na szum, którego w danych doświadczalnych nie sposób uniknąć. Wobec tego, zamiast łączyć punkty doświadczalne linią należało zostawić je jako odzwierciedlenie rozrzutu wyników i dopasować jakąś krzywą analityczną, obrazującą domniemaną pochodną. Z kolei na rys. 4.32 (str. 58) nie podano, czym się różnią cztery wykresy, czy są to ewolucje przypadkowych kropli, czy też stosowano różne stężenia mieszaniny.

Następną wadą pracy jest niejednokrotnie pobieżne omawianie problemów, które należałoby rozwinąć, podać dokładniejszą, mocniejszą argumentację. Np. na str. 21 pojawia się zdanie: *Wpływ napięcia powierzchniowego i ładunku mikrokropli mogą być zaniedbane* – choć nie dopatrzyłem się argumentu, dlaczego. Kropla, oczywiście, posiada ładunek, bo dzięki niemu jest utrzymywana w pułapce elektrodynamicznej. Więc rozumiem, że brak istotnego wpływu ładunku to założenie do opisu ewolucji kropli, bo w wielu przypadkach i napięcie powierzchniowe i ładunek mają bardzo istotny wpływ na proces parowania. Ładunki mogą wskutek zmniejszania promienia kropli doprowadzić nawet do jej eksplozji kulombowskiej, co było przedmiotem wcześniejszych studiów w zespole prof. K. i M. Kolwasów. Opis ruchu mikrokropli w pułapce, zawarty w rozdz. 3.3 (str. 28), nie zawiera żadnych wyników, np. jakie są, w warunkach opisywanego eksperymentu, amplitudy tych oscylacji w porównaniu z rozmiarami kropli.

Na str. 13 - 15 autor omawia różne podejścia do rozpraszania światła, inne niż przybliżenie Miego, choć nie są one w pracy wykorzystywane. W związku z tym, może warto było zamieścić informację, czy podejścia te opisują dodatkowe efekty w przypadku cząstek sferycznych, czy też rozwiązania zbiegają do rozwiązań Mie.

Przy analizie niepewności modelu komputerowego (str. 29 i 33) wydaje się, że wykresy błędów w funkcji promienia byłyby bardziej wyraziste niż pokazywanie ich za pomocą tabel.

W rozdz. 2.4 (str 22 – 24), w opisie oddziaływania między stałymi mikroinkluzjami stosowany jest analitycznie zadany potencjał Lennarda – Jonesa. Można się zastanawiać, czy jest to właściwe przybliżenie, bo jednak szklane kulki nie podlegają odkształceniom skutek niewielkich – w końcu – sił panujących w mikrokropki i chyba zastosowanie potencjału numerycznego, wykorzystującego odpowiednią kombinację funkcji Heaviside'a byłoby bardziej poprawne.

Niewłaściwe jest (str. 51) - podawanie wielkości fizycznej w postaci: $\Delta x = 0,75969 \pm 0.01961$. Choć taki wynik podają komputery po zaprężeniu dowolnego programu liczącego niedokładności, to oczywiste jest, że za pomocą niewielkiej liczby pomiarów można błąd można określić z dokładnością do jednej – dwóch znaczących pozycji, więc prawidłowy zapis powinien mieć postać $\Delta x = 0,76 \pm 0.02$. Myślę, że autor dysertacji ma świadomość tego faktu, a tu nastąpiło przeoczenie. Na str. 53 wynik został już podany w sposób prawidłowy. Jednak na str. 65 znowu pojawia się błąd określony z dokładnością aż do trzech cyfr znaczących, a w związku z tym współczynnik załamania ma aż pięć cyfr znaczących, a tymczasem z doświadczenia jasno wynika, że efektywna wartość współczynnika załamania, którą dało się wyznaczyć, wyniosła 1.53 ± 0.04 . A poza tym, źle opisano rys. 4.39, którego te rozważania dotyczą, gdyż wymieniona wartość nie powstała wskutek uśredniania danych, lecz w wyniku liniowego przybliżenia zmian współczynnika załamania względem numeru maksimum interferencyjnego, a następnie ekstrapolacji tego przybliżenia do początku układu współrzędnych. Średnia arytmetyczna wartości współczynnika załamania z tego rysunku jest mniejsza, choć przy takim rozrzucie wyników pomiarów i tak słabej zmienności współczynnika załamania jej użycie byłoby w pełni uzasadnione.

Wymienione powyżej, błędy, niedostatki i uchybienia nie zmieniają mojej ogólnej oceny pracy, którą uważam za dobrą i spełniającą warunki określone w *Ustawie o stopniach naukowych... (itd)*. Wnioskuje o dopuszczenie tej dysertacji do dalszych etapów przewodu doktorskiego.



Tadeusz Stacewicz.