

## Recenzja rozprawy doktorskiej

### *Investigation of surfaces of evaporating microdroplets of colloidal suspensions*

autor: Justice Archer  
promotor: prof. dr hab. Maciej Kolwas  
opracowanie: w Instytucie Fizyki PAN

#### 1. Zakres i teza i cele rozprawy

Rozprawa doktorska mgra Justice Archera zawiera opis zjawisk parowania i osuszania mikrokropeli cieczy, roztworów i zawiesin, jak również procesów tworzenia z nich agregatów podczas ich osadzania na płaskiej powierzchni silikonowego podłoża. Zjawiska te i procesy są badane pod kontrolą zaawansowanej aparatury elektrooptycznej będącej na wyposażeniu Instytutu Fizyki PAN, odpowiednio rozbudowanej poprzez konstrukcję dwuwymiarowych (2D) i trójwymiarowych (3D) elektrodynamicznych pułapek kwadrupolowych, przy użyciu zestawu laserów i innych peryferyjnych elementów aparatury oraz elektronowego mikroskopu skaningowego .

Autor analizuje procesy parowania, osuszania i osadzania kropelek cieczy, roztworów i zawiesin na przykładach:

- a) cieczy DEG - glikolu dietylowego,
- b) roztworu DEG/SDS – siarczanu diodecyłu sodu SDS w glikolu dietylowym DEG,
- c) zawiesiny DEG/SDS/SiO<sub>2</sub> - koloidalnej krzemionki SiO<sub>2</sub> w roztworze DEG/SDS siarczanu diodecyłu sodu SDS w glikolu dietylowym DEG.

Opisane zostały nie tylko wykonane badania eksperymentalne, ale również elementy użyte do ich przeprowadzenia aparatury i podstawy teoretyczne występujących w takich przypadkach zjawisk fizycznych. Autor starannie parametryzuje, analizuje i interpretuje otrzymane wyniki pomiarów.

Jak widać z powyższego, zakres prowadzonych przez Autora badań jest bardzo szeroki. Podstawowym celem rozprawy jest eksperymentalne udowodnienie tezy o możliwości efektywnego kontrolowania procesów parowania, osuszania i osadzania mikrokropel oraz tworzenia z nich mikrostruktur i agregatów o z góry założonej geometrii.

Rozprawa doktorska liczy 159 stron, 69 rysunków i wykresów, dwie tabele i 151 pozycji literatury, łącznie z siedmioma publikacjami wyróżnionymi na stronie xvii rozprawy. W tych siedmiu pracach, opublikowanych w czasopiśmie o wysokim impact factor, Autor rozprawy jest współautorem, a w trzech z nich jest pierwszym autorem. Tekst rozprawy zgrupowany został w sześciu rozdziałach uzupełnionych o dodatek; w języku oryginału (angielskim) nazwane kolejno: 1. Introduction, 2. The Mie Theory, 3. Evaporation of Single Microdroplets, 4. Experimental Techniques, 5. Results and Discussions, 6. Conclusions and Outlooks and A. Appendix.

W rozdziale pierwszym – **Introduction** – Autor dokonuje wstępnego przeglądu literatury dotyczącego podstawowego zjawiska fizycznego będącego przedmiotem rozprawy – parowania i wysuszenia mikrokropli roztworów detergentów i koloidalnych zawiesin (39 pozycji literatury), jak również podstawowych metod teoretycznych (teorie Rayleigh’a, Mie, Debye’a i Lorenz’a) i numerycznych (różniczkowe, całkowite i hybrydowe) analizy zjawisk rozpraszania światła na pojedynczych mikrokroplach i ich agregatach (10 pozycji literatury).

W rozdziale drugim – **The Mie Theory** – Autor przedstawia podstawy tej teorii i jej zastosowania w analizie zjawisk rozpraszania światła na mikrokroplach. Rozpatrywany jest przypadek monochromatycznej fali płaskiej padającej na izolowaną cząsteczkę o geometrii sferycznej zanurzoną w liniowym, jednorodnym i izotropowym ośrodku. Sygnał rozproszony na mikrokropki, z założenia elastycznie, mierzony jest w polu dalekim, a wyjściowymi równaniami w analizie problemu rozpraszania są równania Maxwell’a i wynikające z nich równania ciągłości pola na powierzchni nieciągłości ośrodka. Na podstawie zacytowanych z literatury analitycznych wyrażeń na rozwiązanie tak postawionego problemu rozpraszania pola i niezbędnych w tym przypadku przybliżeń Autor wykazuje zależność tego rozwiązania od parametrów charakteryzujących mikrokroplę, pole padające i pole rozpraszane. W szczególności parametrami takimi są: promień sfery mikrokropki w relacji do długości fali pola, współczynnik załamania płynu wypełniającego objętość mikrokropki w relacji do otaczającego ośrodka, w uzupełnieniu do parametrów charakteryzujących pole, takich jak polaryzacja pola padającego (TE lub TM) i kąt rozpraszania pola względem kąta padania. Śledzenie zmian tych parametrów pozwala, w zestawieniu z posiadanymi danymi teoretycznymi, monitorować dynamikę parowania i suszenia mikrokropki, jak również, do pewnego stopnia, dynamikę procesów tworzenia agregatów w cieczy i ich adhezji na powierzchni podłoża. Efektywne śledzenie tych zmian umożliwi pomiar natężenia pola optycznego modów rezonansowych na powierzchni mikrokropki, znanych jako mody szepczącej galerii - whispering gallery modes (WGMs). Część teoretyczna tego rozdziału została uzupełniona o dodatek **Appendix A** zawierający ogólne, wektorowe definicje pola korespondujące ze ścisłym sformułowaniem problemu rozpraszania z wykorzystaniem formalizmu potencjałów Hertz’a.

W rozdziale trzecim rozprawy, pod tytułem **Evaporation of Single Microdroplets**, Autor interpretuje zachodzące w mikrokropki procesy parowania i kondensacji cieczy w języku teorii transportu masy i

ciepła i ich zależności od takich parametrów jak kwadrat promienia przekroju mikrokropki, gradient temperatury otoczenia, zmiany napięcia powierzchniowego na powierzchni mikrokropki, koncentracja nanowtrąceń w objętości nanokropki, lepkość cieczy i tym podobne. Przebiegi liniowe w czasie tych parametrów, szczególnie dwóch pierwszych z nich: promienia przekroju mikrokropki i gradientu temperatury i ich odstępstwa od liniowości pozwalają zinterpretować podobieństwa i różnice w zachowaniu prostych cieczy, roztworów i zawiesin podczas ich parowania i osuszania. Na przykład, Autor wykazuje, że wielkość mikrokropki różnicuje szybkość ich parowania. Stąd z pomiaru tego parametru, proporcjonalnego do szybkości zmiany masy mikrokropki, można wyznaczyć wielkość mikrokropki poddanej eksperymentalnej analizie.

W rozdziale czwartym rozprawy – **Experimental Techniques** – Autor starannie opisuje podstawowe techniki zastosowane w eksperymencie i elementy użytej w tym celu aparatury, w tym:

- równania elektrodynamicznej lewitacji mikrokropki z ładunkiem elektrycznym,
- konstrukcję pułapek elektrodynamicznych 3D i 2D,
- system kontrolny temperatury i wilgotności otoczenia atmosferycznego,
- system optyczny monitoringu rozpraszania Mie,
- synchronizacji rejestracji danych pomiarowych,
- konstrukcję urządzenia do generacji mikrokropki,
- zestaw dwóch laserów do generacji sygnałów o różnych długościach fali (458 nm i 658 nm) i ortogonalnych (wertykalnych i horyzontalnych) polaryzacjach pola optycznego,
- dane materiałowe mikrokropki,
- procedury śledzenia procesów parowania i wysychania mikrokropki,
- procedury śledzenia tworzenia się agregatów i ich osadzania na podłożu silikonowym,
- procedury obróbki danych eksperymentalnych,
- porównanie wyników eksperymentalnych z wynikami obliczeń numerycznych opartych o teorię rozpraszania Mie i model transportu masy i ciepła.

Sama przedstawiona powyżej lista tematów dotyczących budowy i działania aparatury elektrooptycznej użytej w pomiarach wskazuje na innowacyjność jej konstrukcji i jej poważne zaawansowanie. Jak można zrozumieć z tekstu rozprawy, aparatura ta została zbudowana przez wieloosobowy Zespół Spektroskopii Laserowej Instytutu Fizyki PAN i następnie zaadaptowana do przeprowadzenia opisanych w rozprawie eksperymentów przy znacznym udziale Autora niniejszej rozprawy. Świadczy o tym zamieszczona na początku rozprawy lista siedmiu publikacji w powyższym zakresie, gdzie zarówno Autor jak i Promotor występują jako współautorzy tych prac. Powyższa uwaga dotyczy też metod teoretycznych, numerycznych i eksperymentalnych wykorzystywanych w działaniu tej aparatury.

Następny - najwyraźniej główny – piąty rozdział rozprawy - **Results and Discussions** – zawiera szczegółowy opis przeprowadzonych eksperymentów i ich fizyczną interpretację. Rozdział ten

składa się on z dwóch części. Pierwsza część zatytułowana – **Diagnostics of Elastic Light Scattering from Levitated Microdroplets Evaporation** – dotyczy procesów parowania pojedynczych kropeł czystej cieczy DEG, roztworu DEG/SDS i zawiesiny DEG/SDS/H<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub>.

W tej części rozdziału piątego Autor między innymi wykazał, że dla cieczy DLG istnieje zgodność procesów parowania z prawem „a<sup>2</sup>” w dużym zakresie czasowym procesu parowania, czyli istnieje liniowa zależność szybkości parowania od wielkości powierzchni mikrokropki proporcjonalnej do kwadratu jej promienia. Wskazał też na przyczyny – zanieczyszczenia - odbiegania przebiegu procesu parowania od tej nieliniowości. Wskazał, że powyższe prawo „a<sup>2</sup>” obowiązuje również dla roztworu DEG/SDS, co potwierdził niezależnymi pomiarami zmieniającej się w czasie wagi kropli mierzonej poprzez zmiany napięcia V<sub>DC</sub> w pułapce elektrodynamicznej 3D. Pomiary przeprowadził dla różnych koncentracji SDS w DEG. Wskazał na tworzenie się porowatej warstwy powierzchniowej SDS wymuszającej zamianę procesu dyfuzji par DEG na proces transportu cieczy DEG przez pory warstwy powierzchniowej. Wskazał poszczególne fazy odparowania/osuszania mikrokropki roztworu SDS lub zawiesiny DEG/SiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O/SDS oraz tworzenia przejść fazowych dla SDS lub SiO<sub>2</sub>: gaz – ciecz – ciecz skondensowana – ciało stałe. Prowadzą one do powstawania struktur krystalicznych i ich zapadania, które można monitorować za pomocą pomiarów napięcia powierzchniowego mikrokropki cieczy.

Osobną analizę procesów parowania, wysuszenia i agregacji mikrokropel Autor przeprowadził poprzez rejestrację optyczną rezonansów WGMs mikrokropki roztworu DEG/SDS i zawiesiny DEG/SDS/H<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub>. Wykazał, że dla roztworu i zawiesiny otrzymane wyniki pomiarów optycznych są zgodne z teoretycznymi przewidywaniami teorii rozpraszania Mie tylko w zakresie klasycznego parowania skutkującego izotropowym zmniejszeniem objętości mikrokropki. Następnie, to jest w zakresie tworzenia warstwy powierzchniowej SDS lub SDS/SiO<sub>2</sub> i jej osuszania, regularność występowania w czasie rezonansów WGM skokowo zanika, co wskazuje na tworzenie się struktur krystalicznych w pułapce elektrodynamicznej i agregatów podczas osadzania mikrokropki na podłożu. Rolę procentowego udziału SDS w zawieszynie DEG/SDS/H<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> Autor przedstawił rejestrację natężeń rozpraszania pola optycznego o ortogonalnych polaryzacjach liniowych – horyzontalnej i wertykalnej – z uwzględnieniem ich sprzężenia międzypolaryzacyjnego. Uwzględnienie tego sprzężenia jest interesujące samo w sobie w tego typu pomiarach. Agregaty otrzymane poprzez wysuszenie mikrokropki i osadzenie ich pozostałości na podłożu Autor zobrazował przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego SEM. Tylko agregat powstały z zawieszyny DEG/H<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> prezentuje regularną, prawie periodyczną sferyczną strukturę.

W części drugiej zatytułowanej – **Agregate Formation and Deposition** – rozdziału piątego Autor opisuje generację mikroobiektów otrzymanych podczas odparowywania i osuszania mikrokropki roztworu DEG/SDS, jak również koloidalnej zawieszyny DEG/SiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O, prowadzonych w pułapce kwadrupolowej 2D w kierunku podłoża. Proces ten zależy istotnie od rozmiarów mikrokropki i stopnia

stężenia poszczególnych składników roztworu lub zawiesiny. Już w położeniu lewitującym otrzymane struktury krystaliczne są istotnie różne - o powierzchni ciągłej o nieregularnych kształtach dla SDS i periodycznej o w przybliżeniu kulistym kształcie dla cząsteczek SiO<sub>2</sub> o średnicy rzędu 250 nm. Dla osuszanych mikrokropeł DEG/SDS/SiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O nakładanych na podłoże otrzymane agregaty wykazują różnorodną morfologię struktury, np., cytując: cabbage-like, desert rose-like, spherical ring-like, bulb-like or oblate-like structures, zależną od koncentracji składników SDS i SiO<sub>2</sub> i średnicy otrzymanych mikroobektów (od 2 μm do 20 μm).

Rozdział szósty zatytułowany **Conclusions and Outlooks** zawiera krótkie podsumowanie rozprawy.

Reasumując całość rozprawy stwierdzam, że Autor wykazał możliwość efektywnego wytwarzania mikroobektów i agregatów o z góry założonej strukturze. Używał w tym celu elektrodynamicznych pułapek kwadrupolowych 3D i 2D w trakcie parowania, osuszania i osadzania mikrokropki zawierającej składniki DEG, SDS i SiO<sub>2</sub>, przy równoczesnym monitorowaniu optycznym dynamiki tych procesów i konfrontowaniu ich przebiegu z przewidywaniami teoretycznymi. Otrzymane wyniki eksperymentalne wskazują na ich duży potencjał aplikacyjny. Tym samym Autor wykazał spełnienie wymagań podstawowej tezy rozprawy.

## 2. Oceny, uwagi i wnioski

Rozprawa doktorska mgra Justice Archera dotyczy głównie monitorowania zjawisk parowania mikrokropki złożonych z cieczy, roztworów i zawiesin koloidalnych. Rozprawa zawiera nie tylko szczegółową prezentację przebiegu przeprowadzonych pomiarów czy staranną dyskusję otrzymanych w ich wyniku danych, ale również obszerny opis używanych w tym celu metod teoretycznych, kodów numerycznych i licznych składników aparatury pomiarowej. Dyskusja tych wszystkich elementów rozprawy oparta została o bogatą i aktualną listę publikacji z szerokiego podkreślam zakresu przedmiotu badań. Treść rozprawy przedstawiona została w sposób zwięzły i przystępny, w dobrym języku angielskim. Zakres merytoryczny rozprawy jednoznacznie wskazuje na jej interdyscyplinarny charakter z pogranicza fizyki i inżynierii materiałowej.

Z obowiązku recenzenta muszę w tym miejscu zgłosić uwagi krytyczne, choć nie ma ich zbyt wiele.

- A. Mimo niewątpliwie starannego przedstawienia treści rozprawy nie udało się Autorowi uniknąć kilku pomyłek przy prezentowaniu licznych wzorów i równań w tekście rozprawy. W szczególności następujące równania w rozdziale drugim rozprawy wymagają korekty: wyjściowe równania na pole elektromagnetyczne (2.1) i (2.2) na stronie 14 oraz rozwiązanie (2.11) równania (2.10a) dla pola harmonicznego na stronie 15. Ponadto, wynik (2.32) całkowania wyrażenia na moc pola optycznego (2.31) podany na stronie 22 powinien zostać zweryfikowany szczegółowym dowodem, tym bardziej, że równanie (2.32) jest następnie wykorzystywane do interpretacji wyników przeprowadzonych pomiarów.

- B. Podobnie jest wykorzystywane w rozprawie wyrażenie (nie numerowane, pierwsze od góry na stronie 21), na macierz rozpraszania, która została tam zdefiniowana w postaci diagonalnej. Jednakże w ogólnym przypadku macierz rozpraszania posiada niezerowe elementy antydiagonalne, które wyznaczają przebiegi międzypolaryzacyjnych natężeń  $I_{HH}$  i  $I_{HV}$ . Takie właśnie wielkości otrzymane w wyniku pomiarów zostały przedstawione na rysunku 5.13 na stronie 102, ale bez oddania ich fizycznej interpretacji.
- C. Ponadto, Autor konsekwentnie używa nietypowego zapisu wektorowych i skalarnych wielkości pola, dla których stosuje wspólny, ten sam znak graficzny. Wzmianka o tak przyjętej notacji w równaniach pola powinna się znaleźć na początku rozdziału drugiego.

Powyższe uwagi nie zmieniają mojej wysokiej oceny opisu teorii Mie zawartego w rozdziale drugim. Teoria Mie elastycznego rozpraszania pola na mikroobiektach o geometrii sferycznej, łącznie z opisem modów szepczącej galerii, posłużyła Autorowi do sparametryzowania otrzymanych wyników pomiarów, a zgodność tych wyników z przewidywaniami teoretycznymi została w rozprawie wielokrotnie wykazana, patrz np. dane przedstawione na rysunku 2.7 w rozdziale drugim i na rysunkach 5.12 – 5.20 w rozdziale piątym. Na takiej korelacji pomiędzy teorią i eksperymentem bazuje staranna interpretacja wyników pomiarowych zawarta w rozdziale piątym, której dogłębność i wielowątkowość zasługuje na uznanie. Podobnie zresztą jak i innowacyjny charakter konstrukcji pułapek kwadrupolowych 3D i 2D użytych w eksperymencie.

Podsumowując powyższe uwagi stwierdzam, że recenzowana rozprawa doktorska zawiera interesujące i oryginalne wyniki badań naukowych i spełnia wymagania stawiane rozprawom doktorskim sformułowane w ustawie z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki. Wnioskuje zatem o dopuszczenie rozprawy do jej publicznej obrony.



Wojciech Nasalski