

Dr hab. Dorota A. Pawlak, prof. UW
E-mail: Dorota.Anna.Pawlak@cent.uw.edu.pl

RECENZJA
rozprawy doktorskiej Pana mgra Justice Archera
pt.: „Investigation of surfaces of evaporating microdroplets of colloidal suspensions”

Rozprawa przedstawiona do recenzji wpisuje się w nurt badań poświęconych agregatom cząstek oraz ich właściwościom optycznym prowadzonym w Grupie Spektroskopii Laserowej w Instytucie Fizyki Polskiej Akademii Nauk w Warszawie. Praca powstała pod opieką prof. dr. hab. Macieja Kolwasa.

W niniejszej rozprawie autor postawił sobie za cel użycie elektrodynamicznej lewitacji oraz technik elastycznego rozpraszania światła do zbadania dynamiki parowania mikrokropele o różnym składzie, otrzymywanych zarówno z roztworu jak i z koloidalnych zawiesin, oraz zbadania końcowych mikroobiektów o szczególnych właściwościach strukturalnych.

Cel został w pełni osiągnięty. Opisane w pracy osiągnięcia włączają: (i) Zastosowanie dwóch układów eksperymentalnych lewitacji elektrodynamicznej do otrzymania pojedynczych mikrokropli; (ii) Otrzymanie mikrokropli o różnym składzie oraz o różnej wielkości z roztworów glikolu dietylenowego (DEG) i dodecylosiarczanu sodu (SDS) oraz zawiesin koloidalnych DEG/SDS/SiO₂/H₂O zawierających nanocząstki SiO₂; (iii) Zastosowanie układu do elastycznego rozpraszania światła do zbadania dynamiki parowania mikrokropele; (iv) Wykazanie swego rodzaju przejść fazowych (zmian stanu skupienia) na poszczególnych etapach odparowywania mikrokropli; (v) Wyjaśnienie przy użyciu izoterm ciśnienia powierzchniowego, poprzez analizę zmiany prędkości odparowywania, sposobu tworzenia się mikrostruktur z mikrokropli zawierających nielotne substancje czy nanocząstki; (vi) Otrzymanie oraz charakteryzacja szeregu mikroobiektów/mikrostruktur poprzez odparowanie/osuszenie roztworów SDS oraz koloidalnych zawiesin SDS/SiO₂. Również wskazano mechanizmy odpowiedzialne za tworzenie się danych form strukturalnych przy danej koncentracji substancji oraz wielkości początkowej kropli; (vii) Wykazanie możliwości zastosowania liniowej elektrodynamicznej kwadrupolowej pułapki do otrzymywania mikroobiektów o kontrolowanych właściwościach.

Pan Justice Archer świetnie wykorzystał szerokie możliwości wykonywania badań w Instytucie Fizyki Polskiej Akademii Nauk w Warszawie, a w szczególności wiedzę oraz doświadczenie w badaniach kropli oraz ich właściwości między innymi przy użyciu elastycznego rozpraszania światła prowadzonych w zespole prof. Macieja Kolwasa. Wykonanie badań zawartych w pracy wymagało od doktoranta zdobycia wiedzy oraz umiejętności w wielu różnych dziedzinach, takich jak techniki modelowania elastycznego rozpraszania światła na mikrokroplach, techniki otrzymywania

pojedynczych mikrokropeli w tym elektrodynamicznej lewitacji, używania skomplikowanej aparatury łączącej w sobie jednocześnie aparaturę do otrzymywania jak i charakteryzacji właściwości optycznych mikrokropel. Wymagało to również poznania analizy danych - gdzie obrazy z rozpraszania Mie były zapisywane w postaci filmów na kamerach CCD, w których po znalezieniu funkcji korekcji aberracji wspólnej dla wszystkich zarejestrowanych obrazów przeprowadzano konwersję wszystkich danych z kamery CCD do sekwencji 1D rozkładów intensywności światła dla wszystkich wchodzących polaryzacji światła. Autor na pewno musiał wykazać się dużą sumiennością i cierpliwością oraz włożyć w pracę wiele zaangażowania aby mogła powstać tak kompleksowa rozprawa.

Praca napisana jest w języku angielskim, przedstawiona jest w ramach 6-ciu rozdziałów oraz 1-ego załącznika na 159 stronach i powołuje się na 151 pozycji literaturowych w tym na 5 pozycji, których p. Justice Archer jest współautorem.

Praca zaczyna się pomocnym wykazem rysunków, tabel oraz ważniejszych skrótów. Następnie znajdujemy część teoretyczną zajmującą 40 stron tekstu, w której w sposób dokładny i przejrzysty autor wprowadza nas w dziedziny wiedzy niezbędne do zrozumienia przeprowadzonych przez Niego badań. W ramach trzech rozdziałów autor opisuje ważność procesu odparowywania mikrokropel dla zastosowań przemysłowych jak również w naturze i nauce. Wprowadza w procesy odparowywania kropeł surfaktantów oraz koloidalnych zawiesin jak też w teorie rozpraszania światła (teoria Mie, mody galerii szeptów) i metody numeryczne potrzebne dla zrozumienia rozprawy. W ramach wstępu znajduje się również krótki przegląd rozprawy, jej celów oraz struktury.

Na Rys. 1.1 autor pokazuje na układzie fazowym SDS-H₂O obszar interesujący do prowadzenia badań (zaznaczony na czerwono). Interesujące jest dlaczego obszar ten jest akurat na górze całego zakresu, w którym uzyskiwane są micelle? Na Rys. 2.7 oraz na wielu innych rysunkach będących już wynikami eksperymentalnymi uzyskiwanymi przez autora pokazane są rezonanse WGM uzyskane w różnego rodzaju mikrokropelach. W większości przypadków widzimy podwójne linie rezonansowe. Interesujące byłoby wyjaśnienie tego zjawiska. Z Rysunków 3.2 oraz 3.3 można by wysnuć wniosek, że charakter parowania kropli (prędkość) zmienia się w każdym przypadku dla pewnej wielkości kropli i pewnego czasu parowania. Z rysunków jednak wynika, że pomimo zmiany rozmiaru startowej kropli prawie nie widać różnicy pomiędzy wielkością kropli (promieniem kropli) dla której ta zmiana następuje. Jedyłą zauważalną zmienną jest czas, przy którym to następuje. Nasuwa się pytanie dlaczego wymiar kropli ok. 5 μm jest tym szczególnym wymiarem? Jednak w przypadku przedstawionych przez autora w dalszych częściach rozprawy wynikach eksperymentalnych nie widać już takiej właśnie zależności - wymiar kropli, przy której następuje zmiana prędkości parowania zaczyna być również zmienny. W rozdziale czwartym na 38 stronach autor opisuje użyte techniki eksperymentalne. Użyta aparatura i techniki pomiarowe jest dokładnie opisana i jest świetnie dobrana, zbudowana do tego typu eksperymentów. Interesujące jest w jaki sposób po uzyskaniu szeregu pojedynczych kropeł osadzano je na podłożu ('soft landing'), w jaki sposób autor zapobiegał ich zniszczeniu w kontakcie z podłożem?

Rozdział piąty w ramach dwóch części oraz 13-tu podrozdziałów (56 stron) przedstawia wyniki pracy oraz ich dyskusję. Część pierwsza wyników pracy przedstawia wszelkie zagadnienia dotyczące badań elastycznego rozpraszania światła z lewitujących parujących mikrokropel. Pokazane są pomiary promienia kropli. Autor wykazuje między innymi odstępstwa (oraz zwiększanie się odstępstw wraz ze zwiększaniem się wielkości kropli) od dobrze znanego prawa opisującego liniową zależność kwadratu promienia kropli, a^2 , od czasu jeżeli siła napędowa i właściwości fizyczne napędzające proces parowania pozostają stałe. Wykazane są również zmiany prędkości parowania kropli związane z

niehomogenicznym rozkładem koncentracji poszczególnych substancji w środku kropli (nielotna substancja w lotnym rozpuszczalniku) wyraźniejsze dla mniejszych kropli niż dla większych. Nagłe obniżenie prędkości parowania po pewnym czasie autor przypisuje tworzeniu się nierozpuszczalnej warstwy na powierzchni kropli, gdzie transport masy zaczyna być kontrolowany przez transport rozpuszczalnika przez tę warstwę a nie przez dyfuzję par rozpuszczalnika w otoczeniu kropli. Wykryształizowana warstwa ma charakter porowaty. Interesujące byłoby tutaj określenie stopnia porowatości wytworzonej warstwy (jaki procent powierzchni kropli?). Autor podaje, że w przypadku opisywanym na Rys. 5.7b n_s czyli koncentracja wtrąceń w kropli wynosiła 0.011. Nie jest jednak jasne czy oznacza to procent masowy, objętościowy czy inny?

Do charakteryzacji kropli autor używa również izoterm ciśnienia powierzchniowego, a zmiany ciśnienia przypisuje tworzeniu się i zapadaniu kolejnych stanów powierzchniowych kropli. Na Rys. 5.10 używając zależności ciśnienia powierzchniowego od koncentracji SDS oraz od promienia kropli dzieli zjawisko parowania kropli na szereg stanów w analogii do stanów skupienia oraz pokazuje przejścia pomiędzy tymi stanami. Czy przejście pomiędzy stanem L1-L2 a stanem L2 oraz przejście pomiędzy stanem L2 a stanem S można opisać jako przejścia skokowe czy raczej są to przejścia ciągłe? Dalej autor opisuje zmianę intensywności rozpraszania Mie w powiązaniu ze zmianą promienia kropli wraz z parowaniem kropli. Proces parowania podzielony został na trzy etapy: (i) izotropowe zmniejszanie się kropli, (ii) parowanie przez porowatą sieć wykryształizowanej powierzchniowej warstwy oraz (iii) uformowanie struktury krystalicznej.

Podsumowując dużą ilość wyników w części pierwszej rozdziału piątego autor wykazał w nim, że elastyczne rozpraszanie światła może być metodą diagnostyczną do badania właściwości parujących mikrokropli zarówno roztworów jak i zawiesin. Autor użył metody *Mie Theory Lookup Table* (MSLT) do opisu niedomieszkowanych mikrokropli, natomiast dla opisu zmiany rozmiaru koloidalnych kropli oraz roztworów autor skalibrował zmiany napięcia stabilizującego wraz z wagą kropli przy użyciu metody MSLT. To umożliwiło wykonanie badań w projekcie.

Część druga rozdziału piątego opisuje formowanie agregatów zarówno z roztworów DEG/SDS, zawiesin koloidalnych DEG/SiO₂/H₂O oraz mieszanym DEG/SDS/SiO₂/H₂O. Ten rozdział zachwyca pięknym morfologią uzyskiwanych mikroobiektów. Z zawiesin koloidalnych DEG/SiO₂/H₂O uzyskiwane są w większości sferyczne obiekty złożone z nanocząstek SiO₂, natomiast dodanie SDS prowadzi do uzyskiwania bardziej skomplikowanych tworów, których morfologia zależy od różnych czynników między innymi takich jako koncentracja poszczególnych składników czy wielkość początkowa mikrokropli. W części przypadków prowadzi to do krystalizacji struktur przypominających *różę pustyni*. Interesujący był tutaj komentarz autora czy może mechanizm krystalizacji jest tutaj podobny do tego zachodzącego w naturze.

Uzyskiwane mikroobiekty otrzymane z DEG/SDS/SiO₂/H₂O wykazują trzy główne rodzaje morfologii w zależności od początkowej wielkości kropli, gdzie dla najmniejszych kropli dominuje powierzchnia uformowana z SDS, dla większych uzyskujemy warstwy SDS a pomiędzy nimi upakowane nanocząstki SiO₂ oraz dla największych uzyskujemy obiekty z warstwami SDS na powierzchni a w środku zawierające nanocząstki SiO₂. Podsumowując część drugą rozdziału piątego autor wykazał, że przy użyciu liniowej elektrodynamicznej kwadrupolowej pułapki możliwe jest uzyskanie wysoko uporządkowanych sferycznych agregatów nanocząstek SiO₂. Dodatkowo można uzyskać specyficzne mikroobiekty poprzez połączenie kropli zawierających SDS z zawiesiną SiO₂, których ostateczna forma zależy od początkowej wielkości kropli oraz koncentracji składników.

Rozdział szósty zawiera wnioski końcowe oraz dalsze perspektywy.

Powyżej zadawane przeze mnie pytania czy też uwagi świadczą tylko o tym, że praca przedstawia interesujące wyniki i że czytelnik chce dowiedzieć się jak najwięcej z czytanych materiałów. Praca jest przygotowana bardzo dobrze edytorsko i graficznie. Jest też starannie opracowana.

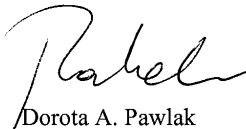
Z recenzenckiego obowiązku wymieniam kilka dostrzeżonych usterek, które nie dotyczą meritum Rozprawy:

- (1) Praca napisana jest w dobrym języku angielskim, zdarzają się drobne błędy i literówki;
- (2) Na stronie 114 podany jest skład materiału jako SDS:SiO₂:DEG = 1:5:215, natomiast na rysunku 5.20 ten skład opisany jest jako SDS:SiO₂:DEG = 1:10:215;
- (3) Nie zawsze jest jasne o jaki % autorowi chodzi;

Pan mgr Justice Archer jest autorem i współautorem 7 publikacji (w tym prace w czasopismach takich jak w Langmuir IF~3.8, J. Phys. Chem. B IF~3.2, dwie prace w J. Quant. Spectr. Rad. Trans. IF~2.4), 1 pracy w recenzji oraz 7 prac konferencyjnych prezentowanych na konferencjach krajowych i międzynarodowych. W sumie w czterech publikacjach pan Archer jest pierwszym autorem.

Przedstawiona do recenzji praca mgr Justice Archera pt. „Investigation of surfaces of evaporating microdroplets of colloidal suspensions” spełnia wszystkie ustawowe wymagania stawiane rozprawom doktorskim. Wnoszę o jej przyjęcie oraz dopuszczenie do publicznej obrony.

Zarazem z uwagi na bogaty eksperymentalnie oraz kompleksowy wielowątkowy charakter rozprawy, jak również wysoką ocenę pracy już przez zagranicznych recenzentów (publikacje z IF~3) wnioskuję o wyróżnienie pracy doktorskiej mgr Justice Archera.



Dorota A. Pawlak