

Prof. zw. dr hab. Adam Patkowski
Zakład Biofizyki Molekularnej
Wydział Fizyki
Uniwersytet im. A. Mickiewicza
ul. Umultowska 85
61-614 Poznań

Poznań, 10.07.2015.

Recenzja pracy doktorskiej mgra Macieja Krzysztofa Lisickiego pt. "Evanescent wave dynamic light scattering by optically anisotropic Brownian particles".

Dynamika koloidów w zawiesinie zależy od bezpośrednich oddziaływań między nimi, takich jak np. oddziaływania elektrostatyczne. Innym rodzajem oddziaływania jest oddziaływanie hydrodynamiczne, które wynika z tego, że ruch cząstki w rozpuszczalniku powoduje jego przepływ, co wpływa na ruch cząstek sąsiednich. Oddziaływanie takie jest oddziaływaniem wielu cząstek o dalekim zasięgu i w istotny sposób wpływa na wartości współczynników dyfuzji cząstek. Zjawiskiem bardzo istotnym dla wielu procesów biologicznych i technologicznych jest dyfuzja w ograniczonej przestrzeni, w kapilarach i w pobliżu ścian, która badana była zarówno teoretycznie jak i eksperymentalnie dla wybranych układów modelowych. Dla cząstek kulistych pokazano, że dyfuzja w pobliżu ściany staje się anizotropowa w wyniku oddziaływań hydrodynamicznych. Dokładne zbadanie tego procesu wymaga zastosowania wyspecjalizowanych technik doświadczalnych oraz właściwego opisu teoretycznego.

W tej pracy doktorskiej wybraną metodą eksperymentalną było ewanescentyjne dynamiczne rozpraszanie światła (EWDLS), które umożliwia badania dynamiki koloidów w małej odległości od ściany, nie większej niż kilka średnic cząstki, czyli rzędu kilkuset nanometrów. Mierzone w eksperymencie EWDLS funkcje korelacji dla różnych wartości wektora rozpraszania q i głębokości penetracji $2/\kappa$ modyfikowane są zarówno przez efekty hydrodynamiczne jak i niejednorodne, zanikające natężenie fali ewanescentyjnej i wymagają specjalnych metod analizy.

Celem niniejszej pracy doktorskiej było stworzenie opisu teoretycznego umożliwiającego interpretację funkcji korelacji uzyskanych z pomiarów DWDLS dla anizotropowych cząstek z uwzględnieniem niejednorodnego oświetlenia w polu fali ewanescentyjnej oraz oddziaływań hydrodynamicznych wynikających z obecności ściany.

Bez wątpienia tematyka ta należy do głównego, najbardziej aktualnego nurtu badań zjawisk transportu w układach ograniczonych w nanoskali.

Treść pracy ściśle odpowiada tytułowi.

W pracy sformułowano opis teoretyczny anizotropowej translacyjnej i rotacyjnej dyfuzji przy ścianie dla optycznie izotropowych i anizotropowych cząstek kulistych. Opis ten zastosowany został do analizy funkcji korelacji zmierzonych w eksperymencie EWDLS, co stanowiło jego eksperymentalną weryfikację. Obliczono też pierwszą kumulantę funkcji korelacji EWDLS dla bardziej złożonego przypadku niesferycznych cząstek osiowosymetrycznych, uwzględniając zarówno efekt niejednorodnego oświetlenia próbki falą ewanescentyjną jak i oddziaływania hydrodynamiczne modyfikowane obecnością ściany. Uzyskane wyniki teoretyczne są bardzo przydatne do analizy tego typu eksperymentów ponieważ uzupełnione zostały procedurami numerycznymi pozwalającymi obliczyć pierwszą kumulantę funkcji korelacji dla dowolnego eksperymentu tego typu.

W rozdziale 1-szym (Introduction) Doktorant przedstawił zarys prowadzonych badań na tle innych badań dyfuzji w ograniczonej przestrzeni, sformułował cel swojej pracy i przedstawił krótki opis swoich najważniejszych wyników. Omówił też układ pracy doktorskiej.

Rozdział 2-gi zawiera teoretyczny opis eksperymentu rozpraszania światła (DLS) z uwzględnieniem geometrii rozpraszania, czynnika struktury/kształtu cząstek rozpraszających i postaci mierzonej funkcji korelacji dla izolowanych cząstek. Definiując geometrie rozpraszania światła w podrozdziale „Scattering geometries” (str. 17) Autor odróżnia składową zdepolaryzowaną światła rozproszonego od składowej VH nie definiując precyzyjnie tej pierwszej. Jest to sytuacja myląca, ponieważ w terminologii ogólnie przyjętej w rozpraszaniu światła składowa VH jest składową zdepolaryzowaną i wprowadzanie rozróżnienia między nimi jest niezrozumiałe. Składowa VV nazywana jest składową spolaryzowaną niezależnie od tego czy zawiera człon odpowiadający dyfuzji rotacyjnej (dla cząstek optycznie anizotropowych) czy też nie (dla cząstek izotropowych). Niezrozumiałe jest też ostatnie zdanie tego podrozdziału.

W rozdziale 3-cim Doktorant przedstawił podstawy teoretyczne i doświadczalne metody ewanescentyjnego dynamicznego rozpraszania światła (EWDLS). Zdefiniował mierzone funkcje korelacji i odpowiadającą im pierwszą kumulantę i podał ich zależność od wektora rozpraszania q i głębokości penetracji fali ewanescentyjnej $2/\kappa$.

Rozdział 4-ty zawiera statystyczny opis brownowskiej dynamiki zawiesin koloidalnych i definicję różnych skal czasu procesów charakterystycznych dla tego typu układów. Opis ten w oparciu o uogólnione równanie Smoluchowskiego prowadzi do zdefiniowania funkcji korelacji, która mierzona jest m. in. w DLS. Do opisu dynamiki w krótkich czasach zastosowano metodę kumulant i wskazano metody ich obliczania.

W rozdziale 5-tym opisano wpływ oddziaływań hydrodynamicznych na dynamikę koloidu w nieograniczonej zawieszinie i w pobliżu ściany. W oparciu o równanie Stokesa wprowadzono pojęcia tensorów tarcia hydrodynamicznego i ruchliwości dla pojedynczej cząstki i przedyskutowano ich zależność od jej kształtu. Następnie omówiono metody obliczania tych wielkości dla zespołów cząstek kulistych – modeli kulkowych (bead model) stosowanych do modelowania cząstek o dowolnym kształcie. Szczególną uwagę poświęcono metodzie multipoli, rozwiniętej przez Prof. Bogdana Cichockiego i współpracowników, która pozwala obliczyć tensory hydrodynamiczne układu wielu cząstek w zawieszinie. Pokazano też zastosowanie tej metody do opisu dynamiki cząstki osiowosymetrycznej w zawieszinie. Następnie zastosowano metodę multipoli do opisu dynamiki osiowosymetrycznych cząstek w pobliżu ściany. Wyprowadzono analityczne wyrażenia na korektę tensora ruchliwości wymuszoną obecnością ściany. Szczegółowo przedyskutowano zależność tej korekty od rozmiarów i orientacji cząstki oraz jej odległości od ściany.

Zdefiniowane wcześniej teoretyczne metody opisu dynamiki koloidów zastosowane zostały w rozdziale 6-tym do analizy funkcji korelacji uzyskanych w pomiarach DLS koloidów w zawieszinie. Wyprowadzone zostały wyrażenia na pierwszą kumulantę funkcji korelacji, która charakteryzuje jej początkowy zanik. Wyniki ogólne zastosowane zostały do kilku układów modelowych: optycznie izotropowych i anizotropowych cząstek kulistych, cienkich pałeczek oraz cienkich dysków i płytek.

Wyniki własne Autora zawarte są w rozdziałach 7 i 8.

W rozdziale 7-mym zastosowano przedstawione wcześniej procedury do opisu krótko czasowej dynamiki optycznie anizotropowych kulistych koloidów w pobliżu ściany, mierzonej przy pomocy DWDLS. Najpierw wyprowadzono wzory na translacyjną i rotacyjną ruchliwość koloidu w pobliżu ściany w zależności od parametru $b=a/z$ (a -promień cząstki, z -jej odległość od ściany). Wykazano, że w tym przypadku spowolnienie ruchliwości translacyjnej jest większe niż rotacyjnej, a istotne odstępstwa od ruchliwości w nieograniczonej zawieszinie występują dla odległości $z/a < 5$. Następnie wyprowadzono wzory na kumulanty funkcji korelacji mierzonych w eksperymencie DWDLS w geometrii VV i VH. Pokazano, że dla małych głębokości penetracji (duże ka) średnie współczynniki dyfuzji dążą

do wartości dla $z=0$, co wynika z faktu, że w tym przypadku jedynie cząstki znajdujące się blisko ściany znajdują się w polu fali ewanescentyjnej i wnoszą wkład do sygnału EWDLS. Przedyskutowano również zastosowanie metody kumulant do opisu funkcji korelacji dla dłuższych czasów poprzez uwzględnienie drugiej kumulanty.

Dla tego samego układu wykonano też symulacje dynamiki brownowskiej (BD) w celu zweryfikowania przybliżenia funkcji korelacji przy pomocy kumulant oraz poznania przebiegu tej funkcji w dłuższych czasach. Symulacje te przeprowadzono zarówno z uwzględnieniem wpływu pełnych oddziaływań hydrodynamicznych kuli z płaską ścianą na ruchy translacyjne i rotacyjne, jak i zaniehbując sprzężenie translacyjno-rotacyjne. Pokazano, że uwzględnienie oddziaływań hydrodynamicznych jest bardzo istotne dla dyfuzji translacyjnej cząstek izotropowych. Uwzględnienie dyfuzji rotacyjnej dla cząstek optycznie anizotropowych powoduje szybszy zanik funkcji korelacji.

Kolejna część rozdziału 7-go poświęcona jest eksperymentalnym badaniom dyfuzji kulistych cząstek optycznie izotropowych (PMMA, $a=98$ nm) i anizotropowych (TFE, $a=110$ nm) wykonanych przy pomocy DWDLS na specjalnie skonstruowanej aparaturze w grupie Prof. J. Dhonta w Forschungszentrum Juelich. W obu przypadkach warunki rozpuszczalnika dobrano tak, by zapewnić silne ekranowanie oddziaływań elektrostatycznych, co pozwalało sprowadzić oddziaływania do modelu twardych kul. Pokazano, że w analizie mierzonych funkcji korelacji musi być uwzględnione zarówno heterodynowanie sygnału wynikłe z obecności światła pasożytniczego, jak i dodatkowa wolna składowa. Przedyskutowano też możliwe przyczyny pojawiania się tej składowej. Ponieważ dokładne pomiary możliwe były jedynie dla stosunkowo dużych stężeń koloidów (ułamek objętościowy >0.1), oddziaływania między-cząstkowe nie mogą być zaniebane i możliwe było jedynie pół-ilościowe porównanie teorii i eksperymentu. Pokazano, że zmierzone funkcje korelacji pozostają w dobrej zgodności z symulacjami BD i opisem przy pomocy kumulant. Także dla cząstek optycznie anizotropowych uzyskano dobrą zgodność eksperymentalnych danych EWDLS z symulacjami BD i modelem teoretycznym.

Analizę anizotropowej translacyjnej i rotacyjnej dyfuzji osiowosymetrycznych cząstek przy ścianie przedstawiono w rozdziale 8-mym. Wyprowadzono wyrażenia na 1-szą kumulantę mierzonej w eksperymencie EWDLS funkcji korelacji z uwzględnieniem niejednorodnego oświetlenia falą ewanescentyjną i hydrodynamicznych oddziaływań cząstki ze ścianą. Szczególnie użyteczna dla interpretacji przyszłych tego typu eksperymentów jest zaproponowana procedura numeryczna pozwalająca obliczyć 1-szą kumulantę funkcji korelacji dla dowolnej konfiguracji eksperymentalnej.

Wnioski podsumowujące uzyskane wyniki i perspektywy dalszych badań przedstawiono w rozdziale 9-tym.

Szczegółowe obliczenia prowadzące do uzyskanych wyników zawarto w dwóch dodatkach.

Największymi osiągnięciami tej pracy doktorskiej są:

1. Wyprowadzenie i szczegółowa dyskusja dokładnych wzorów na pierwszą i drugą kumulantę funkcji korelacji światła rozproszonego zmierzonej w eksperymencie DWDLS dla optycznie izotropowych twardych kul w pobliżu ściany.
2. Opracowanie teoretycznych podstaw interpretacji wyników eksperymentalnych uzyskanych przy pomocy DWDLS dla optycznie anizotropowych twardych kul w pobliżu ściany.
3. Opracowanie teoretycznych podstaw interpretacji mierzonych w eksperymencie DWDLS funkcji korelacji dla rozcieńczonych roztworów cząstek osiowosymetrycznych w pobliżu ściany.
4. Wyprowadzenie analitycznego wzoru na korektę tensora ruchliwości cząstek osiowosymetrycznych wynikającą z hydrodynamicznych oddziaływań anizotropowych cząstek ze ścianą.

Bardzo wysoko oceniam wartość naukową przedstawionej pracy doktorskiej. Autor z dużą inwencją logicznie zaplanował cały cykl badań, wybrał właściwe zaawansowane metody teoretyczne i układy modelowe i przy pomocy nowoczesnych metod eksperymentalnych uzyskał bardzo bogaty materiał eksperymentalny pozwalający zweryfikować wyniki teoretyczne. Uzyskane nowe wyniki teoretyczne pozwoliły na dokładniejszą analizę danych eksperymentalnych uzyskanych metodą DWDLS i doprowadziły do ważnych fizycznych wniosków odnośnie procesów dyfuzji translacyjnej i rotacyjnej kulistych cząstek optycznie izotropowych i anizotropowych. Pozwoliły też opisać dyfuzję translacyjną i rotacyjną cząstek o różnych kształtach w pobliżu ściany widzianą w eksperymencie DWDLS. Bez wątpienia wyniki uzyskane przez Doktoranta, wkomponowane w badania całej grupy Prof. Bogdana Cichockiego w istotny sposób rozszerzają naszą wiedzę w tej dziedzinie.

Na uznanie zasługuje fakt, że Doktorant jest współautorem trzech prac (w dwóch – pierwszym współautorem) opublikowanych w międzynarodowych czasopismach naukowych

o najwyższej randze w tej dziedzinie. Znaczna część bardzo istotnych i interesujących wyników zostanie zapewne wkrótce opublikowana.

Praca doktorska mgr Macieja* Krzysztofa Lisickiego zawiera 138 stron, 9 rozdziałów, dwa dodatki, obszerną bibliografię zawierającą 187 starannie dobranych odnośników literaturowych, oraz spis dorobku naukowego Autora. Praca napisana jest bardzo starannie w języku angielskim, pięknym stylem i wraz z zawartym w pracy szczegółowym przeglądem literatury dotyczącej przedmiotu pracy oraz opisem metod teoretycznych i doświadczalnych świadczy o głębokiej wiedzy Autora i gruntownym zrozumieniu omawianych problemów. Praca napisana jest merytorycznie jasno, sposób prezentacji wyników (rysunki, tabele) jest jasny, a wnioski są wyraźnie sformułowane. Wyniki własne Autora zawarte są w oddzielnych rozdziałach i przedstawione na tle aktualnego stanu wiedzy w tej dziedzinie.

Mimo bardzo starannej redakcji Autor nie ustrzegł się kilku drobnych błędów:

- str. 14, linia 4 od dołu: powinno być $\alpha_{\perp}$ zamiast $\epsilon_{\perp}$,
- str.18, wzór 2.34, powinno być: $S(q) = \langle |B(q)|^2 \rangle$,
- str. 89, Rys. 7.10: zamiast (left), (right) powinno być (top), (bottom),
- str. 117, Rys. 8.16: brakuje punktów Bulk-HI depolarised.

Te drobne błędy w żadnym stopniu nie umniejszają mojej bardzo wysokiej oceny tej pracy doktorskiej.

Uważam, że przedstawiona praca doktorska mgr Macieja Krzysztofa Lisickiego pt.: "Evanescent wave dynamic light scattering by optically anisotropic Brownian particles" spełnia warunki określone w ustawie o tytule i stopniach naukowych i wnoszę o jej dopuszczenie do publicznej obrony.

Ze względu na bardzo szeroki zakres wykonanych badań, bardzo wysoki poziom naukowy tej pracy doktorskiej oraz znaczący dorobek naukowy Autora wnoszę o wyróżnienie tej pracy.



Prof. dr hab. Adam Patkowski