

Posudek disertační práce

Spektroskopie látek v oblasti mm a submilimetrových vln.

(Spectroscopy of materials in the range of mm and sub-milimeter waves)

Tomáš Gavenda

Oponent: Jarmila Vilčáková

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická, Centrum polymerních materiálů

Předložená disertační práce Tomáše Gavendy se zabývá problematikou spektroskopie látek v oblasti mm a submilimetrových vln. Cílem práce je studium polymerních materiálů, které lze použít pro výrobu optických prvků pracujících v terahertzové oblasti elektromagnetického spektra. Dalším cílem je aplikační využití terahertzové spektroskopie a zobrazovací techniky pro detekci a identifikaci nebezpečných či zakázaných látek jako jsou výbušniny a návykové látky.

Disertační práce je předložena v rozsahu 98 stran s využitím 42 odkazů na literaturu. Práce je napsaná srozumitelnou a přehlednou češtinou a je rozdělena do následujících kapitol:

V kapitole *Přehled a zhodnocení současného stavu* nás autor seznamuje s typy zdrojů a detektorů terahertzového záření a se základní terminologií studované problematiky s ohledem na aplikační využití tohoto záření v bezpečnostním průmyslu. Student rovněž uvedl současné výrobce terahertzových zařízení využívajících v komerční sféře.

Samostatnou kapitolu představují *Zvolené metody zpracování* a použité přístroje. V kapitole *Výzkum polymerních materiálů* se student zaměřil na studium optických vlastností (např. indexu lomu) polybutenu-1 a dvou typů polyetylenů (nízko- a vysokohustotní). Poslední kapitola je věnována výzkumu střelných prachů a jejich detekci i identifikaci pomocí specifických absorpčních či transmisních spekter a jejich srovnání.

Pan Gavenda je spoluautorem 1 publikace v impaktovaném zahraničním časopisu. Dále je autorem a spoluautorem 3 - konferenčních příspěvků uvedených v databázi SCOPUS, 1 – mezinárodního konferenčního příspěvku, 2 – článků v českých recenzovaných časopisech, což je důkazem schopnosti studenta samostatně pracovat i publikovat dosažené výsledky na veřejnosti.

Připomínky a otázky:

Domnívám se, že abstrakt nemá tu patřičnou náplň. Je třeba se zmínit o tom nejlepším dosaženém výsledku z experimentální části, což postrádám. Tuto informaci je možno nalézt např. v kapitole 5. Výsledky práce, cituji: „Nejúspěšnějším experimentem z hlediska polymerního výzkumu je pokus se sledováním rekrystalizace polybutenu-1 pomocí indexu lomu v terahertzové oblasti elektromagnetického spektra“.

Dále na str. 35 v kapitole 2.4 Odborné časopisy zaměřené na terahertzovou vědu, já postrádám konkrétní hodnotu impakt faktoru za daný rok.

Na str. 52 v podkapitole 6.2.1 popis experimentu: cituji: „Byly použity dva typy polybutenu – HDPE a LDPE“. Je tento zápis v pořádku?

Celkově bych v disertační práci očekávala vyšší počet citací, vzhledem k aktuálnosti řešené problematiky i co se materiálové polymerní vědy týká.

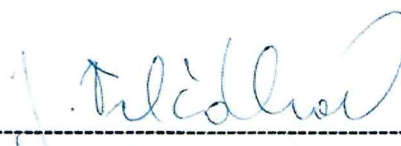
1. Jak se mění struktura polybutenu-1 v čase po zpracování, co si lze představit pod pojmem rekrystalizace u studovaného materiálu?
2. V experimentální části na str. 46 jste zvolil tloušťku vzorku 2 mm. Proč zrovna tato velikost? Může mít vliv zvolené tloušťky materiálu měřeného vzorku na výsledky měření indexu lomu a jiných veličin?
3. Na str.50: „ Měření imaginární složky komplexní permitivity je také obecně méně přesné než měření reálné složky. Tento vztah je dán přesností amplitudy a fáze měření.“ Toto tvrzení je formulováno poněkud nevhodně, mohl by jste to okomentovat? Někdy hovoříte o indexu lomu jindy o permitivitě.
4. Lze tuto vaši práci zařadit do oboru dielektrické spektroskopie nebo impedanční spektroskopie? Mohl by jste se zmínit o rozdílu těchto oblastí?
5. V kapitole 6.4 na str. 65 zmiňujete „předpokládaný rozptyl,“. O měření rozptylu nebo jeho odhadu není zmínka o tom, jaký rozptyl uvažujete, Rayleighův, Mieův, Tyndallův, Brillouinův nebo Ramanův.

Uvedené otázky nikterak nezpochybňují kvalitu předkládané práce a lze konstatovat, že práce plně odpovídá požadavkům kladeným na doktorskou práci a je v souladu s ustanovením par. 47, odst. 4 zákona č. 111/1998 Sb. O vysokých školách.

Doporučuji doktorskou práci Ing. Tomáše Gavendy k obhajobě a udělení akademického titulu

"Philosophiae doctor".

Ve Zlíně dne 19. května 2017



doc. Ing. Jarmila Vilčáková, Ph.D.
UTB ve Zlíně

15. 5. 2017

Oponentský posudek disertační práce Ing. Tomáše GAVENDY
Spektroskopie látek v oblasti mm a submilimetrových vln

Předložená disertační práce se zabývá využitím teraherthového (THz) spektra elektromagnetického záření při výzkumu polymerů a v bezpečnostních systémech. Práce je aktuální a svým zaměřením spadá do oboru disertace Inženýrská informatika.

Po úvodní části je 2. kapitola věnována přehledu a zhodnocení současného stavu v oblasti THz záření, zdrojů a detektorů a rovněž aplikacemi v bezpečnostním průmyslu. Zde se jako nejzajímavější jeví oblast THz spektroskopie a zobrazování a jsou uvedeny i vybrané přístroje, které jsou v současnosti dostupné.

Na základě uvedeného rozboru byly disertantem stanoveny cíle disertační práce ve dvou oblastech a to výzkum polymerních materiálů pro výrobu optických prvků pracujících v THz oblasti a výzkum zobrazovacích technik pro detekci a identifikaci nebezpečných látek.

Další část práce se zabývá zvolenými metodami pro dosažení uvedených cílů. Ty jsou zaměřeny na využití přístrojů, které má školicí pracoviště k dispozici a tudíž jsou většinou experimentálního charakteru. Jsou zde popsány použité metody měření a sestavy pracoviště pro THz spektroskopii a THz zobrazování.

V dalších částech 6 a 7 je jádro práce a to v oblasti výzkumu polymerních materiálů a v oblasti bezpečnostních aplikací. Pro ověření metody byl použit polymer označený jako polybuten-1, přičemž byla zkoumána změna rozměrů během rekrystalizačního procesu a frekvenční a časová závislost indexu lomu. Dalším parametrem sledovaným v závislosti na čase a frekvenci byl absorpční koeficient. Výsledky byly publikovány v impaktovaném časopise. Další část experimentu byla zaměřena na výzkum recyklovaného polyetyleny ve dvou provedeních (HDPE a LDPE). Opět byla měřena závislost indexu lomu na frekvenci pro různé typy směsí a bylo stanoveno jejich optimální složení. Vzhledem k existenci dvou různých spektroskopů na pracovišti byly dále srovnávány jejich vlastnosti měřením kontrolních vzorků a stanovení jejich indexu lomu a koeficientu absorpce. Výsledky se částečně lišily, vzhledem k jiným algoritmům zpracování naměřených hodnot. Další úloha byla zaměřena na měření rozptylu THz záření vybraných objemových polymerů, kdy byl měněn úhel natočení detektoru spektrometru, přičemž rozptyl nebyl zjištěn.

Sedmá kapitola je zaměřena na využití THz záření pro zobrazování v oblasti bezpečnostních aplikací pro ochranu osob a institucí. Jedná se zejména o detekci výbušnin pomocí jejich spektrálních otisků metodou transmisní spektroskopie. Byly vyhodnocovány frekvenční závislosti transmitance a absorbance různých vzorků střelného prachu, umožňující odlišení jednotlivých druhů. Pro porovnání výsledků byla použita též THz ATR spektroskopie. Celkem bylo testováno 7 různých vzorků, z nichž některé vykazovaly výrazná maxima, výhodná pro jejich snazší identifikaci. Poslední experimenty se týkaly THz zobrazování, kde byly zvoleny frekvence, při kterých jsou největší rozdíly mezi jednotlivými vzorky. Dále bylo testováno využití pro zobrazení skrytých předmětů, zejména zbraní a také testování různých historických písemností.

Předložená disertační práce je napsána srozumitelnou formou, formální úprava odpovídá požadavkům. V práci jsem našel pouze minimum překlepů, nepřesností, či pravopisných chyb, grafické zpracování je na odpovídající úrovni. Zvolené metody zpracování disertace odpovídají požadavkům. Cíle práce byly splněny.

Práce přináší nové poznatky zejména v praktických aplikacích THz záření, zejména v oblasti technologické. Distanční identifikace skrytých předmětů u osob je známa již delší dobu. V oblasti teoretické postrádám hlubší rozbor vzájemné interakce THz spektra elektromagnetického pole s prostředím šíření.

K disertantovi mám následující otázky týkající se výsledků práce:

1) Na jakou vzdálenost lze detekovat nebezpečné látky a jak dlouho trvá zpracování výsledků (výsledného obrazu)?

2) Jaký je Váš podíl na jednotlivých publikacích?

Výsledky uvedené v práci byly publikovány v 6 příspěvcích, z toho 1 v impaktovaném časopise, 3 v časopisech v databázi Scopus, 1 v recenzovaném časopise a 1 na mezinárodní konferenci, ve kterých je disertant spoluautorem. Kromě toho uvádí další tři odborné práce. Uvedené výsledky byly podle mého názoru podrobeny veřejné diskusi a jejich přijetí svědčí o náležité úrovni jejich obsahu a zpracování.

Závěrem konstatuji, že předložená disertační práce Ing. Tomáše GAVENDY odpovídá požadavkům řízení k udělení akademického titulu doktor v oboru Inženýrská informatika a proto ji doporučuji k obhajobě.



Oponentský posudek

disertační práce na téma

Spektroskopie látek v oblasti milimetrových a submilimetrových vln vypracované panem Ing. Tomášem Gavendou

Terahertzová spektroskopie je moderní spektroskopická metoda, která umožňuje měřit ultrarychlou dynamiku nositelů náboje v polovodičích nebo polovodičových nanostrukturách, provádět spektroskopii kmitů mříže krystalů (například tzv. měkké módy ve feroelektrických nebo multiferroických materiálech), studovat magnetické excitace v pevných látkách, solvatační dynamiku v roztocích nebo např. rotační spektra molekul plynů. Aplikační potenciál terahertzové technologie je poměrně velký, jedná se zejména o terahertzové zobrazování v blízkém či dalekém poli a detekce skrytých předmětů (aplikace v medicíně, bezpečnostní aplikace, aplikace v technologii nanostruktur) či o přenos dat v telekomunikačních systémech v souvislosti se zvyšováním frekvenčního pásma přenosu (bezdrátový přenos informace na krátkou vzdálenost na terahertzových frekvencích). Tato disertační práce se zabývá aplikacemi terahertzového záření a sice studiem polymerů jako potenciálních vhodných materiálů pro terahertzovou optiku a výzkumem bezpečnostních aplikací. Při analýze jednotlivých experimentů a experimentálních dat nejde autor příliš do hloubky z vědeckého hlediska, akcentuje aplikační aspekt studia.

Disertační práce má cca 90 stran a je členěna do devíti kapitol, z nichž první dvě jsou rešeršní a seznamují čtenáře se základy terahertzové spektroskopie. Ve třetí kapitole autor uvádí cíle disertace a ve čtvrté kapitole seznamuje čtenáře s komerčními aparaturami, na kterých byla provedena měření a uvádí postupy těchto měření. Kapitoly 6 a 7 jsou po řadě věnovány vlastnímu výzkumu, tj. spektroskopii polymerů a bezpečnostním aplikacím. Autor zde rovněž srovnává měřicí schopnosti obou přístrojů, které byly ke studiu použity. Kapitoly 8 a 9 shrnují přínosy práce. Autor v práci cituje 42 referencí z odborné literatury. Práce je psána srozumitelně, ale na několika místech chybí podstatné detaily týkající se experimentu nebo vyhodnocení dat. V některých částech textu jsou drobné překlepy (např. na str. 52 je chybně uveden polybuten místo polyethylen) nebo pravopisné chyby, ale není jich mnoho.

K vlastní práci mám řadu kritických poznámek a dotazů, které budou sloužit jako podklad pro diskusi při vlastní obhajobě.

- str. 22, princip detekce pomocí fotovodivé antény je popsán poněkud nepřesně. Co znamená výraz "fotoelektricky nabitě částice"? Přesnější by bylo hovořit o fotoexcitovaných volných nábojích (nebo např. o fotoexcitovaných vodivostních elektronech). THz záření vytváří napětí mezi elektrodami vždy, když je přítomno (nejen pokud jsou tam volné nosiče náboje). Přítomnost nosičů náboje pak způsobí proud který se měří v závislosti na zpoždění mezi optickým a THz pulsem a je úměrný THz poli v okamžiku dopadu optického pulsu, pokud je doba života nositelů velmi krátká, jinak je nutno uvažovat konvoluci časové závislosti THz pole a odezvy antény.

- str. 26, obr. 11, bez podrobnějších popisků není jasné, co je vlastně na jednotlivých částech obrázku znázorněno (např. čtveřice obrázků vlevo dole). Čtenář pak dost dobře neví, jakou informaci si z obrázku odnést. Podobně by bylo vhodné doplnit podrobnější popis k obr. 10: v jakém stavu se nachází vzorek (suchý prášek?) a odhad jeho tloušťky, jinak si čtenář nemůže udělat názor na citlivost metody. Vše zůstává ve velmi obecné rovině bez konkrétních kvantitativních dat, která by mohla upřesnit představu.

- str. 30, obr. 16, bez dalšího komentáře není jasné, jaký závěr si má čtenář odnést z THz části obrázku, kromě toho, že je vidět, že se stav rostliny pravděpodobně „nějak“ změnil.

- str. 37, u popisu přístroje Teraview TPS Spectra 3000 se píše, že záření je vedeno pomocí vlnovodů do pracovního prostoru. Není mi jasné, jestli autor má na mysli vedení optických pulsů dovnitř THz spektrometru pomocí vláknových vlnovodů nebo další manipulaci s THz zářením za emitorem. Přístroj jistě nevyžívá vlnovody pro THz záření, protože ty by vnesly významnou disperzi a dramatické prodloužení THz pulsů v čase. Míni tedy autor touto větou vedení volně šířícího se THz pulsů pomocí soustavy čoček a zrcadel?

- str. 39: u charakterizace THz spektroskopie autor zmiňuje spektroskopie rotačních a vibračních stavů, avšak je zcela opomenuta interakce záření s volnými nosiči náboje v polovodičích.

- str. 46, vzorec (1) má mít pro standardně zavedený absorpční koeficient α tvar

$$\alpha d = -2 \ln \frac{t_0}{T(n)}$$

kde t_0 je poměr amplitud signálu a reference A_{SO}/A_{RO} . Jedná se o přirozený logaritmus (možná měl autor tuto funkci na mysli, avšak měl by ji jasně popsat). Přítomnost faktoru 10 na pravé straně rovnice (1) nedovedu vysvětlit. Prosím autora, aby tedy vysvětlil význam (definici) koeficientu α a rovnici (1). Byla data počítána dle tohoto vzorce nebo je to jen překlep? Dále, tento vzorec platí pouze v přiblížení malých ztrát, tj. $\kappa \ll n$, kde κ je index absorpce ($\alpha = 4\pi\kappa/\lambda$); v opačném případě je Fresnelův faktor T komplexní a může vnášet též významnou korekci do vzorce (2) pro index lomu. Dále tyto vzorce předpokládají, že mnohonásobné odrazy uvnitř vzorku nebyly brány v potaz (byly „uříznuté“ z časového průběhu signálu). Jak byl určen řád fáze? - ve skutečnosti má být v rovnici (2) ještě člen $2\pi m$ (kde m je přirozené číslo – řád fázového posuvu) a na levé straně rovnice má být $(n - 1)d$. Autor by měl během obhajoby rozebrat metodu získání dat z experimentu na konkrétním příkladu.

- str. 48, obr. 29, 31, zdá se, že d a n se mění s časem zhruba opačným způsobem (tj. hustota vzorku se s časem zvětšuje a tím se mění i jeho optická hustota, naopak se tím zmenšuje jeho tloušťka). Prosím autora, aby vynesl graf, jakým způsobem se mění optická tloušťka nd během měření a výsledek při obhajobě diskutoval.

- str. 49, uvedená přesnost určení indexu lomu 0.002 vyplývá zřejmě ze statistiky měření. Není v ní ale zahrnuta systematická chyba, která může mít různé zdroje (např. nenulový index absorpce, o kterém do té chvíle nebylo v textu nic řečeno) nebo např. Gouyho posuv, je-li THz záření na vzorek fokusováno (o těchto experimentálních podmínkách též není čtenáři nic známo). Velikost chyby vlivem Gouyho fázového posuvu může být pro typické uspořádání s fokusovaným svazkem o velikosti 1 mm řádu 0,005 [P. Kužel et al., Opt. Express **18**, 15338 (2010)]. Vzhledem k těmto okolnostem je skutečná absolutní chyba určení indexu lomu pravděpodobně větší. Mohl by autor při obhajobě uvést velikost absorpčního koeficientu a z toho odvodit řádovou velikost související chyby v indexu lomu?

- str. 51, bereme-li udávanou přesnost měření za správnou, lze ze spekter n a α vyzorovat, že v okolí 1.2-1.6 THz dochází k nějakému relaxačnímu nebo silně tlumenému vibračnímu procesu. Existuje nějaká hypotéza (např. z literatury ze znalosti struktury materiálu), o jaký proces se může jednat? Ref. [21] udává spektrální pik u 2.38 THz závisící na krystalinitě polymerního vzorku polybutylenu terephthalatu - může zde být nějaká analogie? Závisí pozorovaná spektrální anomálie mezi 1.2 a 1.6 THz na čase?

- str. 53-55, na základě úvodu sekce 6.2 jsem se domníval, že cílem této části práce je zjistit význam ozařování HDPE pro jeho optické vlastnosti v THz oblasti. Tyto vlastnosti však v návaznosti na měření dále diskutované nejsou a tím pádem mi není ani jasná motivace měření směsi HDPE/LDPE ani důvody volby prášku vs. granulátu, ze kterých jsou připraveny studované vzorky. V sekci 6.2 se spíše studuje vliv velikosti částic, ze kterých je vlastní vzorek lisován a vzájemná koncentrace HDPE - LDPE. Ovšem velikosti částic v prášku či granulátu nejsou v práci uvedeny a čtenář nemá možnosti ani sám posoudit, na jakých vlnových délkách záření se nehomogenita vzorků může projevit. Na základě vágních závěrů pak čtenář neví, jaké důsledky si má z měření odvodit. Je možné, že jsou ve vzorcích vzduchové bubliny? Bylo to nějak ověřováno nebo charakterizováno? Proč se v případě směsi LDPE granulát / HDPE prášek hodnoty indexu lomu směsi dostanou pod obě mezní hodnoty (samotné LDPE a samotné HDPE)? Jako reference pro ozáření HDPE bylo použito neozářené HDPE - je to v pořádku? Jak může autor hovořit o konsistentnějším nebo méně konsistentním vývoji tvaru křivek v závislosti na složení, když se ani nepokusil tyto závislosti kvalitativně popsat pomocí nějakého modelu?

- str. 56-57, rovnice (5) a (6) nejsou významově totožné, ale liší se o faktor 1, který je uveden v (5) a chybí v (6). Pokud se tyto rovnice takto aplikují na experimentální data, výsledný index lomu se bude lišit právě o faktor 1, přičemž hodnota získaná pomocí rovnice (6) bude o 1 nižší než je správná hodnota. Navíc je opět potřeba vzít správně v úvahu fázi $2\pi m$ (kde m je přirozené *a priori* neznámé číslo), což zde není diskutováno.

- str. 64, v práci jsou srovnány výsledky komerčních spektrometrů TPS Spectra 3000 (Teraview) a Tera OSCAT (Menlo) získané na sadě stejných vzorků. Autor dochází k závěru, že výsledky získané pomocí systému Tera OSCAT vykazují vyšší fluktuace indexu lomu. Byla měření provedena tak, že u obou systémů byl využit stejný celkový integrační čas detekce na jeden bod měření? Zároveň autor v kapitole 4 uvádí, že výhody systému Tera OSCAT jsou rychlejší akvizice dat, větší modularita a širší možnosti nastavení přístroje. Mohl by tedy autor při obhajobě shrnout výhody a nevýhody obou přístrojů objevené při jejich srovnávání?

- str. 65, při měření rozptylu záření na polymerních vzorcích byl detekční systém upevněn na rotační stolek, aby bylo možno snímat záření prošlé či rozptýlené pod různými úhly. Z prvního odstavce na str. 65 vyplývá, že vzorek byl otáčen spolu s detekčním systémem. Při změně úhlu dopadu by ovšem data nebyla zcela porovnatelná z hlediska rozptylu. Prosím o upřesnění postupu měření.

- str. 73, je možno považovat pozorované široká maxima (zelená křivka: 1.3 THz, červená křivka 0.7 THz) za charakteristické otisky daných střelných prachů nebo je možné, že se jedná o nějaké chyby měření nebo další jevy (Fabry-Perotovské interference, jevy vlivem rozptylu na práškových vzorcích, nejasná tloušťka a geometrie). Rád bych podotkl, že v případě vysoké absorpce vzorků je možné jednoduše připravit tenké kvety naplněné práškovým materiálem tak, aby byla dobře definovaná jeho tloušťka (např. je možné použít safírová skla oddělená teflonovou podložkou vhodné tloušťky a vyplnit práškem mezeru mezi skly); v takovém případě by pak bylo možno kvantitativně vyhodnotit efektivní index lomu a absorpce práškového materiálu. Viz např. V. Zajac et al., New J. Phys. **16**, 093013 (2014), H. Němec et al., Appl. Phys. Lett. **100**, 061117 (2012).

- obr. 57 a 60, je „common shotgun gunpowder“ stejný prach jako „shotgun undefined gunpowder“? Spektra na obrázcích jsou odlišná. Částečně odlišná jsou i spektra S035-1 na obou obrázcích (posuv a změna šířka spektrálního maxima). Prosím o komentář. Fabry-

Perotovy odrazy, které jsou uvedeny v dalším textu jako jeden z možných faktorů, by si zasloužily hlubší analýzu. Čtenář ji nemůže provést, protože nemá k dispozici vstupní data.

- obr. 62 a 59, z těchto obrázků vyplývá, že spektra pro Vectan změřená pomocí transmisní spektroskopie a pomocí ATR jsou zcela odlišná (v ATR spektrech zcela chybí významné spektrální příspěvky mezi 1.1 a 1.6 THz). Prosím o komentář.

- obr. 63-65, není jasné, jaká veličina odpovídá odstínům šedi (Absorbance na určité frekvenci? Na jaké?). Je skutečně možné vidět rozdíly v odstínech šedi na jednotlivých obrázcích, ale vzhledem možným různým tloušťkám vzorků a vzhledem k neurčitostem ve spektrech na obrázcích 57, 59-62 se domnívám, že není možné v současné době učinit žádný obecnější závěr a není možné rozpoznat jednotlivé vzorky dle jejich THz obrazů.

Předložená disertační práce obsahuje některé zajímavé původní výsledky, zejména výsledky týkající se dynamiky rekrystalizace polymerů. Práce obsahuje nepřesnosti a nejasnosti, které jsou uvedeny výše. Závěrem konstatuji, že předložená disertační práce Ing. Tomáše Gavendy, i přes uvedené nedostatky, odpovídá požadavkům řízení k udělení akademického titulu doktor v oboru Inženýrská informatika a proto ji doporučuji k obhajobě; kandidát by však měl velmi pečlivě a seriózně promyslet odpovědi na výše uvedené podněty.

V Praze dne 5.5.2017



Doc. RNDr. Petr Kužel, PhD
Fyzikální ústav AVČR
Na Slovance 2
182 21 Praha 8