

Lublin, 23.08.2018

Recenzja

rozprawy doktorskiej mgra Bartłomieja Gąterskiego
pt. „Indukcja jednokierunkowego ruchu kropli bodźcami izotropowymi na powierzchni
spreparowanej chemicznie”

Praca doktorska Pana mgr. Bartłomieja Gąterskiego została wykonana w Zakładzie Chemii Fizycznej Wydziału Chemii im. Uniwersytetu Adama Mickiewicza pod kierunkiem dr. hab. Waldemara Nowickiego, prof. UAM. Tematyka rozprawy dotyczy problemu zwilżalności powierzchni kompozytowych i wykorzystania takich struktur do indukowania kierunkowego ruchu kropli cieczy.

Zwilżanie powierzchni jest zjawiskiem powszechnie występującym w naturze i ma znaczenie podstawowe dla funkcjonowania przyrody ożywionej (np. zatrzymywanie i transport wody przez organizmy roślinne, zwilżanie gleb, itp.). Zjawisko to ma również całą gamę zastosowań w dziedzinach związanych z aktywnością człowieka. Należą do nich medycyna, przemysł kosmetyczny i tekstylny, przemysł chemiczny, przemysł farbiarski i budownictwo, renowacja dzieł sztuki i wiele innych. W obszarach tych natura bywa często inspiracją do poszukiwania nowych rozwiązań technicznych naśladujących np. układy biologiczne. Dobrym przykładem są tu powierzchnie superhydrofobowe, których naturalnym pierwowzorem jest liść lotosu. Wytwarzanie powierzchni o kontrolowanej zwilżalności, w tym powierzchni superhydrofobowych, możliwe jest obecnie dzięki metodom obróbki powierzchni w nanoskali. Dotyczy to wytwarzania nanostruktur powierzchniowych modyfikujących zwilżalność powierzchni dzięki nadanym, specjalnym właściwościom chemicznym i/lub niejednorodności strukturalnej. W ostatnich latach badania nad wpływem niejednorodności strukturalnej i energetycznej (oddziaływania kropla-powierzchnia) prowadzone są na szeroka skalę z wykorzystaniem metod eksperymentalnych, jak i modelowania teoretycznego. Rozprawa mgra Gąterskiego wpisuje się bardzo dobrze w ten nurt badawczy a jej tematyka związana jest z aktualnymi problemami z zakresu fizykochemii układów powierzchniowych.



Zasadniczym zadaniem jakie postawił sobie Autor było zweryfikowanie, za pomocą metod teoretycznych, możliwości indukowania ruchu kropli na powierzchni kompozytowej o specjalnych właściwościach chemicznych. Ruch ten wywoływać miały bodźce zewnętrzne o różnym charakterze, to jest fluktuacje termiczne oraz (oddzielnie) wibracje podłoża. Kluczowym elementem nowego układu modelowego był specjalny wzór geometryczny stref powierzchniowych o zróżnicowanej zwilżalności, to jest naprzemiennych pasków o zmieniającej się stopniowo szerokości. Nowym rozwiązaniem, które zaproponował Autor było wykorzystanie powierzchni płaskiej pozbawionej pionowych elementów strukturalnych, które zastąpiono płaskimi prostokątnymi obszarami dwóch typów różniących się zwilżalnością („paski”). Weryfikacja tego pomysłu opisana została na kartach rozprawy, która liczy 110 stron i podzielona została na pięć głównych części (rozdziały 3 -7).

W rozdziale trzecim zamieszczono krótkie wprowadzenie zapoznające czytelnika z kontekstem opisywanych badań teoretycznych oraz znaczeniem praktycznym procesów zwilżania powierzchni. W tym miejscu Autor omawia także główne źródło inspiracji swoich poszukiwań, to jest wyniki badań eksperymentalnych Lv i Hao (pozycja 19), którzy wykorzystali powierzchnię z wertykalnymi nanostrukturami do wywołania kierunkowego ruchu kropli. Dalsze części tego rozdziału przybliżają w sposób bardzo przystępny podstawowe pojęcia i wielkości związane ze zjawiskiem zwilżania, włączając kąt zwilżania i stosowane do niego poprawki, długość kapilarną, energię adhezji, itd. Autor dyskutuje w tym miejscu szereg przypadków, różniących się właściwościami powierzchni. Mamy tu powierzchnię płaską – jednorodną i niejednorodną energetycznie oraz powierzchnię niejednorodną geometrycznie – izotropowo i anizotropowo. Szczegółową uwagę Autor poświęcił zwilżaniu elementów budowy powierzchni niejednorodnych geometrycznie, to jest rowkom i pryzmom o poprzecznym trójkątnym przekroju. Ciekawą ilustracją tych rozważań jest Rys. 3.9 przedstawiający zależność kąta zwilżania wzdłuż rowka od kąta zwilżania powierzchni i zakresu odmiennego zachowania się kropli (rozpływanie vs. odrywanie od dna rowka).

W kolejnej części rozdziału (3.2) omówiono najważniejsze sposoby wywoływania ruchu kropli cieczy w układach powierzchniowych. Autor wyróżnił tu metody pasywne, w których ruch kropli następuje samoczynnie po jej osadzeniu oraz metody aktywne wymagające zastosowania czynników zewnętrznych np. napięcia elektrycznego. Wśród metod pierwszego typu wymieniono efekty Hauksbee, Marangoniego i Leidenfrost; do metod drugiego typu zaliczone zostało elektrozwilżanie, które wywołuje „ruch” (jest to raczej zmiana kształtu kropli) pod wpływem przyłożonej różnicy potencjałów. Odpowiedni efekt, wyrażający się zmianą kąta zwilżania, opisany został ilościowo za pomocą zmodyfikowanego równania Lipmanna-Younga (3.22). Wspomniany na początku rozdziału aktywny mechaniczny sposób wywoływania ruchu kropli (wibracje podłoża) omówiony został szerzej w rozdziale czwartym, w którym Autor definiuje podstawowe cele pracy i przedstawia zalety zaproponowanego rozwiązania – w porównaniu do układu eksperymentalnego Lv i Hao.

W rozdziale czwartym znaleźć możemy argumenty, które przekonują o celowości podjętych badań teoretycznych. Wymienić tu należy możliwość konstrukcji rzeczywistego odpowiednika modelowanego układu, którego działanie mogłoby znaleźć zastosowanie w technologii powierzchni samoczyszczących czy produkcji układów mikroprzepływowych („lab-on-chip”). Rzeczywiście, konstrukcja powierzchni według sposobu podanego w pracy wydaje się zadaniem łatwiejszym niż pokrycie powierzchni materiałem, którego kąt zwilżania zmieniałby się w sposób monotoniczny. Ponadto, jako zalety zaproponowanego rozwiązania, w porównaniu do układu skonstruowanego przez Lv i Hao, Autor podaje wyeliminowanie lub znaczną redukcję efektu przypinania kropli na granicy pasków o różnej zwilżalności oraz brak ograniczenia do powierzchni, dla których kąt zwilżania jest większy od 90 stopni.

Rozdziały 5 i 6 stanowią najważniejszy fragment pracy, w którym omówiono podstawowe założenia modelu, zastosowane algorytmy numeryczne (minimalizacja energii) oraz sposób implementacji modelu w pakiecie Surface Evolver (rozdział 5). W drugim z wymienionych rozdziałów znajdują się natomiast wyniki obliczeń Autora, w tym rezultaty otrzymane z udziałem pakietu Surface Evolver, jak też za pomocą uproszczonych symulacji Monte Carlo. Prezentacja wyników rozpoczyna się od analizy trajektorii kropli uzyskanych dla pokrycia powierzchni strefami o różnej zwilżalności, których kształt i położenie zaprogramowane były w różny sposób. Przeprowadzenie symulacji z tym samym ziarnem generatora dla powyższych przypadków uważam za bardzo trafne (Rys 6.1). W ten właśnie sposób Autor pokazał, że kierunkowy ruch kropli jest rzeczywiście spowodowany topografią powierzchni a nie wynika z właściwości numerycznych metody. Widać to bardzo wyraźnie na kolejnym rysunku 6.2, przedstawiającym dane uśrednione z tysiąca symulacji. Uzupełnieniem tych wyników są zależności przemieszczenia kropli od średniego kąta zwilżania oraz od różnicy kątów zwilżania charakteryzujących „paski” na powierzchni. Obliczenia wykonane przez Autora pokazały wyraźnie, że zwiększenie średniego kąta zwilżania powoduje spadek dystansu pokonywanego przez kroplę. Dla drugiej z zależności graniczną wartością różnicy kątów zwilżania $\Delta\theta$, przy której zaobserwowano zauważalny ruch kropli, było 10 stopni. W przytoczonym przykładzie istotny wzrost przemieszczenia pojawiał się dla różnicy $\Delta\theta$ mieszczącej się w granicach od 10 do 40 stopni i pozostawał na stałym poziomie przy dalszym zwiększaniu $\Delta\theta$. Kolejnym ważnym wynikiem było wykazanie, że wzrost napięcia powierzchniowego cieczy powoduje wydłużenie drogi pokonywanej przez kroplę. Wymienione tu zależności są istotne z praktycznego punktu widzenia, gdyż pozwalają na ocenę wpływu mierzalnych eksperymentalnie parametrów (kąt zwilżania, napięcie powierzchniowe) na trajektorię kropli. Taka informacja ma kluczowe znaczenie w projektowaniu układów eksperymentalnych działających według sposobu opisanego w rozprawie.

Dalsza część pracy poświęcona jest morfologii i energetyce kropli. Ciekawym uproszczonym modelem ruchu kropli, którym posłużył się tu Autor był piłokształtny profil energetyczny z kroplą

traktowaną jako punkt materialny. Przeprowadzone symulacje Monte Carlo ruchu punktu (odpowiednika kropli) wzdłuż profilu energetycznego pokazały wyraźnie, że warunkiem koniecznym do wywołania kierunkowego ruchu kropli (fluktuacje termiczne) jest asymetria tego profilu, to jest występowanie trójkątnych obszarów o innym lewo- i prawostronnym nachyleniu. Pomimo zastosowanych uproszczeń model ten tłumaczy w jasny sposób mechanizm zapadkowy, według którego odbywa się prawdopodobnie ruch kropli obserwowany w układzie symulowanym za pomocą pakietu Surface Evolver. Wynik ten uważam za bardzo istotny gdyż, oprócz dużych walorów poznawczych, pokazuje, że Autor potrafi konstruować uproszczone modele badanych przez siebie złożonych zjawisk fizykochemicznych.

Ważnym fragmentem pracy są wyniki dotyczące wpływu deformacji kropli na możliwość jej kierunkowego ruchu na powierzchni kompozytowej z naniesionymi strefami o różnej zwilżalności. Autor rozważa tu dwa proste modele analityczne, to jest model sztywnej czaszy (SSCM) oraz model czaszy deformowalnej (ESM). Rezultaty przeprowadzonych symulacji pokazują wyraźnie, że możliwość dopasowywania kształtu kropli (model ESM) do lokalnej struktury powierzchni rzeczywiście warunkuje anizotropowy ruch kropli. Potwierdza to Rys. 6. 23, na którym zaprezentowano trajektorie kropli obliczone za pomocą dwóch wspomnianych modeli. Wyniki uśrednione z tysiąca przebiegów czasowych nie budzą wątpliwości, że obserwowane różnice wynikają z odmiennej natury kropli i nie są efektem przypadkowym. Zastosowane tu uproszczone podejście jeszcze raz dowodzi, że Autor skutecznie operuje narzędziami modelowania analitycznego, redukując przy tym umiejętnie złożoność rozważanych problemów.

Drugim, oprócz fluktuacji termicznych, rozważanym w pracy czynnikiem indukującym kierunkowy ruch kropli są wibracje podłoża (rozdział 6.3). Wyniki uzyskane na tym etapie badań pochodzą z symulacji z udziałem pakietu Surface Evolver i zostały obliczone dla zestawu parametrów, które dobrano tak by zbliżyć się do warunków eksperymentalnych Lv i Hao (pozycja 19). Autor analizuje w tym miejscu zmianę położenia kropli w funkcji umownego czasu (liczba iteracji) oraz omawia wpływ parametrów modelu (szerokość paska w punkcie startu, objętość kropli) na mierzone wielkości. Rezultaty przedstawione na Rys. 6.25 pokazują wyraźny trend w ruchu kropli, która (średnio) przemieszcza się w jednym kierunku. Pomysłowym rozwiązaniem pozwalającym na proste zbadanie zależności dystansu kropli od szerokości pasków było umieszczenie kropli bezpośrednio w kolejnych strefach powierzchni, z pominięciem wcześniejszych etapów symulacji. Wyniki uzyskane w ten sposób, pokazujące gwałtowny spadek zasięgu przemieszczenia kropli przy wzrastającej szerokości pasków, uważam za ciekawą wskazówkę odnośnie konstrukcji odpowiednich układów rzeczywistych. Podobnie należy traktować wyniki Autora dotyczące efektów wywołanych wzrostem amplitudy oscylacji podłoża oraz objętości kropli. Mamy tu odpowiednio spadek średniego przemieszczenia kropli oraz zanedbywalnie mały wpływ objętości kropli wynikający z kompensacji efektów

energetycznych związanych z objętościowymi i powierzchniowymi właściwościami układu kropla/powierzchnia kompozytowa.

Ostatnie z zagadnień poruszanych przez Autora dotyczyło energetyki kropli na powierzchni kompozytowej oraz powiązania efektów energetycznych z mechanizmem zapadkowym. W tym celu wyznaczony został profil energetyczny wzdłuż trajektorii kropli na powierzchni i oszacowane było prawdopodobieństwo znalezienia kropli w poszczególnych odcinkach przemieszczenia. Zastosowane uproszczone podejście polegało na wykorzystaniu rozkładu Boltzmanna i konstrukcji odpowiedniego zestawu prawdopodobieństw. W celu szczegółowej analizy wprowadzony został parametr α charakteryzujący asymetrię profilu energetycznego wzdłuż trajektorii kropli. Analiza wartości tego parametru, przyjmującego wartości dodatnie, wykazała zgodność obserwowanych efektów z mechanizmem zapadkowym i wnioskami z eksperymentów Lv i Hao (pozycja 19).

Wyniki badań Autora opublikowane zostały w czasopiśmie Surface Innovations o obiegu światowym. Mgr Bartłomiej GątarSKI jest także współautorem dwóch innych artykułów indeksowanych w bazie SCOPUS.

Do najważniejszych osiągnięć Doktoranta udokumentowanych w rozprawie zaliczam:

1. Zaproponowanie nowego sposobu indukowania jednokierunkowego ruchu kropli na powierzchni kompozytowej zawierającej obszary o różnej zwilżalności i zmiennej szerokości.
2. Skonstruowanie modelu teoretycznego ruchu kropli i jego implementacja w pakiecie Surface Evolver.
3. Przeprowadzenie symulacji numerycznych dla dwóch odmiennych czynników indukujących ruch kropli, to jest fluktuacji termicznych i wibracji podłoża.
4. Opracowanie uproszczonego modelu ruchu kropli na powierzchni kompozytowej i wykonanie odpowiednich symulacji techniką Monte Carlo.
5. Wykazanie decydującej roli mechanizmu zapadkowego w procesie przemieszczania się kropli na powierzchni o zmodyfikowanej zwilżalności.
6. Wskazanie deformacji kropli i asymetrii profilu energetycznego kropla-powierzchnia jako czynników koniecznych do wywołania efektywnego ruchu kropli.

Moje uwagi krytyczne i kwestie wymagające komentarza zawarte są w następujących punktach:

1. W obliczeniach dotyczących wibracji podłoża indukujących ruch kropli jako parametr dyskutowana jest amplituda drgań. Jaki wpływ na obserwowane zjawiska może mieć częstość tych drgań?
2. Czy wybór parametrów powierzchni (liczba i szerokość pasków) podyktowany był szczególnymi względami? Jeśli tak to jakimi? Jak na wyniki obliczeń wpłynąłby rozmiar powierzchni (np. większa liczba pasków w układzie)?
3. W pozycji literaturowej nr 19 zamieniono kolejność imion i nazwisk autorów („L. Cunjing i H. Pengfei”). W pracy Autor powołuje się konsekwentnie na Lv i Hao (C. Lv i P. Hao).
4. Z rysunku 3.7 nie wynika jednoznacznie z jaką niejednorodnością geometryczną mamy do czynienia. Widok z boku nie pozwala na stwierdzenie czy na powierzchni obecne są równoległe rowki czy jest to „kratownica” prostopadłych rowków. Zamieszczenie dodatkowego widoku „z góry” wyeliminowałoby tę niejednoznaczność.
5. Co Autor rozumie przez stwierdzenie (s. 34, linia 4) „Ze względu jednak na skalowanie różnych efektów wpływających na właściwości badanego układu, zakres stosowalności otrzymanych zależności jest ograniczony”. Jakie to efekty i sposób skalowania?
6. Sformułowanie „spowodowało zniszczenia symulowanego modelu” (s. 41, linia 2 od dołu) jest niejasne. Jak należy je rozumieć?
7. W ostatnim zdaniu na stronie 34 powinno być jak sędzę: „sąsiednie paski o różnej zwilżalności”
8. Począwszy od rysunku 6.6 numeracja jest niezgodna z odnośnikami w tekście. Numer 6.6 pojawia się po raz kolejny pod rysunkiem bezpośrednio po numerze 6.7 i dalej rośnie konsekwentnie – mamy tu przesunięcie drugiego indeksu o -2 w stosunku do tekstu.
9. W równaniu (5.9) nie powinien być użyty symbol logarytmu. Równanie (5.11) opisuje odwrotność współrzędnej, a nie jej kwadrat.
10. W jaki sposób zdefiniowana została „przednia” i „tylna” część kropli wspomniana na str. 74 oraz „połówki kropli” ze str. 75?
11. W pracy często stosowane są zamiennie oznaczenia pisane czcionką prostą i kursywą (także małą i wielką literą) co niekiedy utrudnia zrozumienie tekstu. Na rysunkach, w kilku miejscach, Autor używa zbyt małych symboli (3.10) lub rysunki są mało czytelne 5.7, 5.9 i 5.10 (zwłaszcza ostatni). Co pokazuje pomarańczowy okrąg na Rys. 6.7?

Wymienione wyżej uwagi nie zmieniają mojej pozytywnej merytorycznej oceny badań Autora. Uwagi te mają przede wszystkim uwrażliwić Autora na staranność w formułowaniu myśli i prezentacji badań naukowych. Podsumowując, stwierdzam, że przedłożona do oceny rozprawa zawiera rozwiązanie oryginalnych i nie badanych dotychczas problemów z dziedziny modelowania układów powierzchniowych. Rozwiązując te problemy Doktorant wykazał się dogłębną wiedzą teoretyczną i zademonstrował posiadane umiejętności w posługiwaniu się skonstruowanym przez siebie modelem symulacyjnym.

Stwierdzam, że praca doktorska mgr Bartłomieja Gąterskiego pt. „Indukcja jednokierunkowego ruchu kropli bodźcami izotropowymi na powierzchni spreparowanej chemicznie” spełnia kryteria stawiane rozprawom doktorskim zgodnie z Ustawą z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym z późn. zm. Jednocześnie wnoszę o dopuszczenie przez Radę Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu Pana mgr. Bartłomieja Gąterskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego.



Paweł Szabelski