



POLITECHNIKA POZNAŃSKA

dr hab. inż. Filip Ciesielczyk

WYDZIAŁ TECHNOLOGII CHEMICZNEJ

Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej

ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań

tel. +48 61 665 3626, fax +48 61 665 3649

e-mail: Filip.Ciesielczyk@put.poznan.pl

Poznań, 16.04.2018 r.

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgra Marcina Dokowicza

zatytułowanej

***„Morfologia kropli cieczy zwilżającej wybrane liniowe niejednorodności
powierzchni ciała stałego”***

opracowana na zlecenie Dziekana Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza
(pismo nr L.dz. WCH/55/GW/2018 z dn. 16.02.2018 r.)

Rozprawa doktorska mgra Marcina Dokowicza została zrealizowana w Zakładzie Chemii Fizycznej Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, pod kierunkiem dra hab. Waldemara Nowickiego, prof. UAM – uznanego specjalisty w dziedzinie fizykochemii nanocząstek, koloidów czy roztworów polimerów, a także teorii zwilżalności powierzchni. Zakres pracy w ogólnym zarysie dotyczy identyfikacji i opisu przemian morfologicznych kropli, które możliwe były dzięki ocenie energetyki i morfologii mikrokropli w stanie stacjonarnym, osadzonej na trzech zróżnicowanych powierzchniach – płaskim pasie powierzchni, rowku o trójkątnym przekroju poprzecznym oraz serii rowków nie oddzielonych płaskimi separatorami.

Tematyka pracy, którą zajął się Doktorant, jest aktualna i istotna z naukowego punktu widzenia, a zagadnienia związane z teorią zwilżania różnych powierzchni są przedmiotem badań wielu renomowanych ośrodków naukowych na całym świecie. Potwierdzeniem tego faktu jest ilość prac opublikowanych na przełomie ostatnich lat (dane z bazy SCOPUS z dn. 16.04.2018 r.). W zakresie zwilżania powierzchni opublikowano ponad 27 167 prac, morfologii kropli prawie 8 820, a dla pomiarów kąta zwilżania 27 084. Te dane statystyczne pośrednio informują o znaczeniu badań nad teorią zwilżania powierzchni, zwłaszcza biorąc pod uwagę ich różnorodność i odmienne właściwości zwilżania – powierzchnie hydrofilowe, hydrofobowe

w tym także superhydrofobowe. Badania nad ostatnim typem powierzchni wydają się jak najbardziej nowatorskie – do dnia dzisiejszego opublikowano w tym zakresie nieco ponad 8 000 prac. Obok wartości naukowej, wartym podkreślenia jest także aspekt teoretycznego opisu zjawisk zachodzących w trakcie osadzania kropli cieczy na wybranych niejednorodnościach powierzchni ciał stałych. Zdefiniowanie mechanizmów rządzących tym zjawiskiem w zdecydowany sposób może przełożyć się na projektowanie zaawansowanych materiałów zdolnych do efektywnego pochłaniania i rozprzestrzeniania w swojej strukturze cieczy, z drugiej strony – materiałów wykazujących efekt „samoczyszczania” lub, tak jak wskazuje Doktorant, w pracach nad konstrukcją układów mikrofluidalnych o różnych zastosowaniach. To właśnie ten ostatni aspekt aplikacyjny wymaga precyzyjnych informacji na temat ruchu kropli, zmian jej morfologii i ewentualnego jej podziału w trakcie zwilżania niejednorodnych powierzchni, co jest podstawowym przedmiotem rozważań w przedłożonej do recenzji dysertacji doktorskiej.

Rozprawa doktorska Pana mgra Marcina Dokowicza jest napisana w języku polskim. Dysertacja ma formę spójnego tematycznie zbioru trzech artykułów opublikowanych w czasopismach naukowych indeksowanych przez *Thomson Reuters Journal Citation Reports*. Sumaryczny, 5-letni *Impact Factor* prac wynosi 9,177, a ilość punktów MNISW osiąga równą wartość 100. Rezultaty swoich badań Doktorant opublikował w takich czasopismach jak: *Surface Innovations*, *Langmuir* czy *International Journal of Heat and Mass Transfer*. Na szczególną uwagę zasługuje przedstawienie wyników badań w wysoko notowanym czasopiśmie naukowym *Langmuir* (IF=4,205). Współudział Doktoranta w przygotowanie publikacji naukowych zawiera się w przedziale 60-80%, a jego wiodący wkład w zrealizowanie szerokiego zakresu badań potwierdzono stosowanymi oświadczeniami i opisem zrealizowanych prac badawczych. Zamieszczona dokumentacja nie budzi najmniejszych wątpliwości formalnych. Chciałbym podkreślić, że obowiązujące regulacje prawne dopuszczają przygotowanie pracy w takowej formie i uważam ten trend za jak najbardziej właściwy.

Układ dysertacji jest klasyczny, ale w odniesieniu do prac doktorskich przedstawionych jako zbiór artykułów ściśle powiązanych ze sobą tematycznie. Materiał zobrazowano na 49 stronach maszynopisu, z wyłączeniem załączonych oryginałów opublikowanych prac, jak i stosowanych oświadczeń współautorów.

Pierwszy element pracy stanowi życiorys Autora uwzględniający całkowity dorobek naukowy obejmujący 6 publikacji oraz licznych wystąpień na konferencjach krajowych i międzynarodowych. Na podkreślenie zasługuje ponadprzeciętna aktywność organizacyjna

Doktoranta w latach 2010-2017, potwierdzona pełnionymi funkcjami na rzecz nauki, funkcjonowania uczelni czy doktorantów. Wymienić tutaj należy przede wszystkim funkcje: członka Rady Głównej Nauki i Szkolnictwa Wyższego, członka Komisji Strategicznych Problemów Szkolnictwa Wyższego, Rzecznika Praw Doktoranta, Członka Senatu i Komisji Budżetu Finansów Senatu UAM, Przewodniczącego Poznańskiego Porozumienia Doktorantów czy członka Rady Programowej Studium Doktoranckiego Wydziału Chemii UAM. Z pełnionymi funkcjami związany bezpośrednio jest udział Doktoranta w dwóch projektach realizowanych w ramach Programu Operacyjnego Wiedza Edukacja Rozwój, a dotyczących realizacji studiów doktoranckich. Ten aspekt działalności doktoranta nie jest bez znaczenia, gdyż dowodzi jego wszechstronności i znacznych ambicji wykraczających także poza sferę badań naukowych. Pan Marcin Dokowicz, za wybitne osiągnięcia organizacyjne i naukowe, był wielokrotnie nagradzany – był m.in. laureatem dwóch nagród zespołowych II stopnia przyznawanych przez Rektora UAM za osiągnięcia w pracy organizacyjnej oraz beneficjentem stypendium „*Best From The Best*” fundowanego przez Volkswagen Poznań.

Kolejnym elementem rozprawy są streszczenia w języku polskim i angielskim. Główną częścią opiniowanej pracy jest „przewodnik” po publikacjach stanowiących jej monotematyczny cykl, składający się z zarysu teoretycznego, zdefiniowanego celu i metodyki badań, omówienia wyników oraz podsumowania. Na końcu zaprezentowano spis literatury obejmujący 76 aktualnych pozycji bibliograficznych (dominują lata 2009-2017) z wyłączeniem prac Autora, które stanowią osobny spis. Kolejno załączono oryginały publikacji, oświadczenia współautorów oraz opinię promotora rozprawy doktorskiej. Pewnym niedociągnięciem rozprawy jest brak osobnego spisu stosowanych symboli oraz skrótów, które w zdecydowany sposób ułatwiłyby lekturę pracy.

Wstęp teoretyczny rozprawy bardzo dobrze wprowadza w tematykę prezentowanych zagadnień badawczych. W sposób zwięzły i przejrzysty traktuje o matematycznym opisie zwilżalności uwzględniającym pomiar kąta zwilżania cieczy osadzonej na homogenicznych i heterogenicznych powierzchniach ciała stałego oraz wzorach stosowanych do jego obliczeń. Ponadto, Autor definiuje zjawisko anizotropii zwilżania, czyli zwilżania powierzchni wykazujących różne właściwości w zależności od kierunku obserwacji, które w istotny sposób determinuje anizotropię kształtu kropli na niej osadzonej. Bardzo istotne są rozważania nad spontaniczną zmianą morfologii kropli, wywoływaną różnymi czynnikami w tym. m.in. anizotropią czy topografią powierzchni, jej charakterem hydrofilowo-hydrofobowym, zmianą znaku ciśnienia Laplace’a pod wpływem przyłożonego napięcia elektrycznego. Wspomniany fragment pracy jednoznacznie dokumentuje ilość opublikowanych prac naukowych

dotyczących zwilżania powierzchni posiadających wyłącznie pojedynczą niejednorodność i wskazuje na konieczność badań nad zmianą morfologii kropli na niejednorodnościach wykazujących większą złożoność. Ten niezwykle ambitny aspekt, o którym mowa, jest bezpośrednim przedmiotem badań zaprezentowanych w ocenianej dysertacji doktorskiej.

Zaprezentowany cel badań uważam za dobrze zdefiniowany. Nadrzędnym celem rozprawy była ocena zmian morfologii kropli cieczy w stanie stacjonarnym, zachodzących ze zmianą jej objętości, na pojedynczym pasku ciała stałego, pojedynczym rowku o trójkątnym przekroju oraz układzie równoległych rowków o przekroju trójkątnym, nie zawierającym płaskich separatorów. Doktorant wyznaczył następujące, szczegółowe cele badawcze:

- ✓ analiza parametrów geometrycznych i energetycznych kropli,
- ✓ analizę wpływu efektu przypinania na zachowanie się kropli cieczy,
- ✓ zdefiniowanie parametrów determinujących występowanie morfologii stabilnych i metastabilnych,
- ✓ wyznaczenie i analizę wartości punktów bifurkacji oraz punktów równowagowych obu morfologii.

Omówienie głównych tez rozprawy poprzedzone jest opisem metodyki badawczej, który szczegółowo wprowadza czytającego w prace eksperymentalne będące przedmiotem monotematycznego cyklu publikacji. Modelowanie zmian morfologii kropli cieczy osadzonej na analizowanych powierzchniach prowadzono na drodze obliczeń numerycznych realizowanych z wykorzystaniem uniwersalnego programu *Surface Evolver*, który umożliwia zaimplementowanie różnych ograniczeń, takich jak geometria powierzchni ciała stałego objętość kropli, warunki brzegowe jakie musi spełniać swobodna powierzchnia cieczy. Pojedyncza sekwencja obliczeń polegała na wykonaniu kilku procedur minimalizujących energię powierzchniową kropli o zadanej objętości. Doktorant zastosował dwie metody obliczeń, podczas których zmianie ulegała objętość kropli. Parametry opisujące morfologię i energetykę kropli Doktorant wyznaczył przy użyciu wewnętrznych zmiennych i atrybutów elementów geometrycznych zaimplementowanych do programu *Surface Evolver*. Z kolei w celu opisu termodynamiki układu Autor wyznaczył znormalizowaną energię kropli oraz zredukowaną wartość ciśnienia Laplace'a.

W pierwszym etapie badań Doktorant przeprowadził analizę porównawczą kształtu kropli osadzonej na pasie i w rowku, co jednocześnie jest przedmiotem pracy opublikowanej w czasopiśmie *Surface Innovations*. W toku prac Autor potwierdził, że przy zwiększaniu objętości kropli ulega ona anizotropowemu rozciąganiu wzdłuż niejednorodności powierzchni. Dowiedziono także, że rozciąganie kropli w rowku jest silniejsze niż na pasie, co jednoznacznie

korespondowało z wcześniejszymi doniesieniami literaturowymi. Z kolei dalszy wzrost objętości kropli skutkował przyjmowaniem przez nią kształtu kulistego o rosnącej średnicy. Ważnym odnotowania jest fakt, że kropla osadzona w rowku ulegała skokowej przemianie morfologicznej po osiągnięciu pewnej krytycznej objętości. Kluczowym osiągnięciem przedstawionych badań było określenie zależności energii kropli oraz ciśnienia Laplace'a od objętości kropli. Autor potwierdził, że oba parametry w zdecydowany sposób zależą od kształtu badanych niejednorodności powierzchni jak i morfologii kropli (typu F oraz typu B, powstającego w wyniku konwersji kropli będącej następstwem osiągnięcia objętości krytycznej). Doktorant podsumował, że informacje zgromadzone podczas pierwszego etapu badań stanowiły doskonały punkt wyjścia i motywację do dalszych prac uwzględniających analizę morfologii kropli osadzonej na układzie równoległych rowków o przekroju trójkątnym, nie zawierających płaskich separatorów. Zagadnienia, o których mowa Doktorant przedstawił w pracach nt. „*Morphological transitions of droplets wetting a series of triangular grooves*” (*Langmuir* 32 (2016) 7259-7264) oraz „*Morphological hysteresis of droplets wetting a series of triangular grooves*” (*Int. J. Heat Mass Trans.* 115B (2017) 131-137). W toku badań Autor udowodnił, że zmiana morfologii kropli w trakcie zwiększania jej objętości zależy głównie od liczby rowków, na których kropla została osadzona. Dowiedziono, że podobnie jak w przypadku pierwszej grupy analizowanych niejednorodności powierzchni, wzrost objętości kropli o morfologii F nie powodował wzrostu jej wysokości, skutkował natomiast liniowym wzrostem długości linii kontaktu trzech faz, odwrotnie jak w przypadku kropli o morfologii B. Potwierdzono ponadto, że występowanie zmiany morfologicznej kropli oraz jej intensywność zależą od wartości kąta zwilżania Younga. Dodatkowo, zmianie parametrów liniowych kropli towarzyszy również zmiana kąta przypinania kropli do niejednorodnego podłoża, a im większa liczba rowków tym większa zmiana wartości tego kąta. Uzyskane przez Doktoranta zależności pozwalają twierdzić, że zachowanie kropli po osiągnięciu krytycznej objętości determinowane jest geometrią ścian przyległych do krawędzi, do których przypięta jest kropla. W ostatnim etapie badań Autor podjął próbę scharakteryzowania stanów metastabilnych występujących w analizowanym układzie równoległe ułożonych rowków o trójkątnym przekroju poprzecznym. Przeprowadzona analiza trajektorii morfologii kropli osadzonej na wspomnianej niejednorodności wskazuje na obecność punktu bifurkacji (z ang. *bifurcation point*), po przekroczeniu którego obserwuje się stan bistabilny. Punkt bifurkacji występuje przy mniejszej objętości niż punkt, w którym morfologie F i B są w stanie równowagi termodynamicznej. Udowodniono, że pomimo zwiększania objętości kropli powyżej punktu bifurkacji kropla powinna pozostawać w morfologii F, ze względu na fakt, że w punkcie równowagi

termodynamicznej ta właśnie morfologia wykazuje niższą energię. Tym samym przemiana morfologiczna z największym prawdopodobieństwem powinna nastąpić w okolicach punktu równowagi. Z kolei dla morfologii typu B Doktorant dowiódł, że zmniejszanie objętości kropli do objętości mniejszej od równowagowej powoduje, że kropla pozostaje w stanie metastabilnym, co wynika z konieczności pokonania bariery potencjału pomiędzy stanami.

Należy podkreślić, że przedstawione w rozprawie badania są bardzo istotne nie tylko z naukowego, ale także z praktycznego punktu widzenia. Zmiany kąta zwilżania wpływające na zmianę morfologii kropli pomiędzy morfologią F i B, determinowane dodatkowo pozostałymi parametrami takimi jak geometria grzbietu krawędzi, liczba rowków i ich kąt dwuścienny, w istotny sposób mogą ułatwić projektowanie zaawansowanych materiałów zdolnych do efektywnego pochłaniania i rozprzestrzeniania w swojej strukturze cieczy czy układów mikrofluidalnych o różnych zastosowaniach.

Najistotniejszą rolą recenzenta jest wskazanie pewnych nieprawidłowości czy kwestii dyskusyjnych. Zadanie to z pewnością zostało mi ułatwione, gdyż zawarte w rozprawie prace zostały poddane rzeczowej i wnikliwej ocenie przez niezależnych i kompetentnych ekspertów.

Niemniej jednak, po gruntownej analizie przedstawionego do oceny materiału, nasuwają się pewne pytania:

1. Autor pracy szczegółowo opisał problem zwilżania powierzchni ciał stałych o wybranych niejednorodnościach liniowych. W swoich rozważaniach posłużył się obliczeniami zrealizowanymi z wykorzystaniem specjalistycznego oprogramowania. Biorąc pod uwagę zróżnicowaną naturę powierzchni ciał stałych (m.in. morfologię czy charakter hydrofilowo-hydrofobowy) jaki wpływ na tego typu rozważania ma rodzaj cieczy użytej do badań? Czym kierowano się w jej doborze?
2. Czy opracowana przez Doktoranta metoda pomiarowa ma ograniczenia w zastosowaniu, jeśli tak to jakie? Czy Doktorant spotkał się z podobnymi rozważaniami w zakresie zwilżania materiałów proszkowych? Czy jest możliwym, aby do zdefiniowania mechanizmu zwilżania tego typu materiałów wykorzystać analogiczne dane wejściowe?
3. Doktorant przytoczył w pracy możliwość wykorzystania omawianego zjawiska do konstrukcji układów mikrofluidalnych o różnym przeznaczeniu. Czy są inne potencjalne możliwości wykorzystania opisanego zjawiska?

Oceniając zamieszczone w pracy résumé, jak i opublikowane prace, trudno nie ocenić aktywności naukowej Doktoranta jako bardzo dobrej. Chciałbym podkreślić istotny wkład mgra Marcina Dokowicza w zagadnienie zwilżania powierzchni ciał stałych o zróżnicowanych

niejednorodnościach. Sposób zaplanowania eksperymentów, zrealizowanie oryginalnych badań, wykorzystanie technik i metod badawczych wraz z interpretacją uzyskanych wyników włącznie, jak i forma ich przedstawienia czy wnikliwa i rzeczowa analiza, świadczą o wysokich kompetencjach naukowo-badawczych Autora rozprawy i są dowodem Jego przygotowania do prowadzenia badań naukowych.

Na podstawie oceny pracy doktorskiej przedstawionej w formie cyklu trzech monotematycznych, oryginalnych prac nt. „Morfologia kropli cieczy zwilżającej wybrane liniowe niejednorodności powierzchni ciała stałego” autorstwa Pana mgra Marcina Dokowicza oraz zawartej w dysertacji aktywności naukowej i organizacyjnej jednoznacznie stwierdzam, że recenzowana rozprawa spełnia wszystkie wymogi ustawy z dnia 14 marca 2003 roku „o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule naukowym w zakresie sztuki” (Dz. U. nr 65, poz. 595 z 16.04.2003 r., wraz z późniejszymi zmianami), wnioskuję ponadto do Komisji Doktorskiej i Wysokiej Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza o przyjęcie pracy i przeprowadzenie dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Filip Ciepły