

Lublin, 24.04. 2018.

**Opinia o rozprawie doktorskiej mgr. Marcina Dokowicza  
zatytułowanej***„Morfologia kropli zwilżającej wybrane niejednorodności powierzchni ciała stałego”*opracowana na zlecenie Dziekana Wydziału Chemii  
Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu  
L.dz. WCH/55/GW/2018 z dnia 16 lutego 2018 r.

Praca doktorska została wykonana w Zakładzie Chemii Fizycznej Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu pod kierunkiem dr hab. Waldemara Nowickiego, prof. UAM.

**Wybór tematyki badawczej**

Zjawiska zwilżania występują powszechnie i mają ogromne znaczenie praktyczne w wielu procesach przemysłowych, towarzyszą nam w życiu codziennym oraz występują naturalnie w przyrodzie. Można wymienić wiele przykładów, gdzie zwilżalność odgrywa istotną rolę, tj. flotacja minerałów, wydobycie ropy naftowej, smarowanie, pranie, malowanie, drukowanie, klejenie, zabezpieczenie przed korozją, chemiczna ochrona roślin, zwilżanie gleby, oczyszczanie ścieków, itd. Nie bez znaczenia jest również występowanie procesów zwilżania w układach porowatych, które znalazły zastosowanie między innymi w procesach adsorpcji, adhezji, filtracji, transportu czy systemach dostarczania leków w medycynie. Zwilżanie powierzchni anizotropowych w układach mikrostrukturalnych odgrywa istotną rolę w przyrodzie pełniąc ważne funkcje biologiczne, np. przy transporcie wody. Biomimetyka to interdyscyplinarna dziedzina nauki, zajmująca się obserwacją rozwiązań występujących w przyrodzie i ich adaptacją dla potrzeb człowieka. Jednym z przykładów są samoczyszczące, naturalne powierzchnie liścia lotosu, które zainspirowały naukowców do ich zbadania, a następnie do stworzenia materiałów o podobnych właściwościach i zastosowania nowych materiałów oraz technologii w życiu codziennym. Od wielu lat trwają więc intensywne badania eksperymentalne, teoretyczne i modelowania molekularnego w celu poznania zjawiska anizotropii zwilżania. W zasygnalizowany obszar badań dokładnie wpisuje się rozprawa doktorska mgr. Marcina Dokowicza i integralnie wiąże się z tematyką badawczą uprawianą przez prof. UAM dr hab. Waldemara Nowickiego. Zgodnie z literaturą przedmiotu recenzowana praca doktorska w wielu aspektach stanowi nowość naukową, a przedstawione badania są jak najbardziej aktualne i ważne zarówno pod względem poznawczym jak i aplikacyjnym.

Należy również wspomnieć, że od chwili ukończenia studiów na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu w 2011 roku mgr Marcin Dokowicz



uczestniczył w badaniach zespołu prof. UAM dr hab. Waldemara Nowickiego i jest współautorem 6 artykułów naukowych: 5 w czasopismach z listy filadelfijskiej (*Journal of Molecular Modeling*, *Surface Innovations*, *The European Physical Journal E*, *Langmuir International Journal of Heat and Mass Transfer*) o sumarycznym IF=12 oraz 1 opracowania programu studiów doktoranckich o zróżnicowanych profilach. O aktywności naukowej doktoranta świadczą również wystąpienia ustne i prezentacje posterowe na konferencjach krajowych i zagranicznych. Na podkreślenie zasługuje zaangażowanie mgr. Marcina Dokowicza w działalność organizacyjną i dydaktyczną w wielu Komisjach i Zespołach, za co otrzymał nagrodę zespołową II° Rektora UAM. Doktorant był również ekspertem z obszaru nauk ścisłych i koordynatorem w dwóch projektach realizowanych w ramach Programu Operacyjnego Wiedza Edukacja Rozwój.

### Formalna ocena pracy doktorskiej

Rozprawa doktorska mgr. Marcina Dokowicza stanowi zbiór 3 artykułów, w których doktorant jest współautorem z promotorem rozprawy doktorskiej prof. UAM dr hab. Waldemarem Nowickim:

- [1] M. Dokowicz, W. Nowicki\*, Morphology of a droplet deposited on a strip and triangular groove. *Surf. Innov.* 2 (2014) 228–234.
- [2] M. Dokowicz\*, W. Nowicki, Morphological transitions of droplets wetting a series triangular grooves. *Langmuir* 32 (2016) 7259–7264.
- [3] M. Dokowicz\*, W. Nowicki, Morphological hysteresis of droplets wetting of series of triangular grooves. *Int. J. Heat Mass Trans.* 115PB (2017) 131–137.

Wymienione prace zostały opublikowane w latach 2014–2017 w dobrze notowanych czasopismach naukowych: *Surface Innovations* (IF<sub>5</sub>=1,42), *Langmuir* (IF<sub>5</sub>=4,205) i *International Journal of Heat and Mass Transfer* (IF<sub>5</sub>=3,552). Taka forma rozprawy doktorskiej jest zgodna z art. 13 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz.U. 2016, poz. 882, art. 13.2), który mówi, że „Rozprawa doktorska może mieć formę ..... spójnego tematycznie zbioru artykułów opublikowanych lub przyjętych do druku w czasopismach naukowych, określonych przez ministra właściwego do spraw nauki...”.

Opublikowanie wyników badań w czasopismach międzynarodowych świadczy nie tylko o aktualności tematyki badawczej, ale również o ich poziomie merytorycznym, który został już pozytywnie oceniony przez światowej klasy specjalistów. Sumaryczny pięcioletni wskaźnik oddziaływania 3 publikacji wynosi 9,177 (MNiSW: 100 pkt.), co jest liczącym się osiągnięciem. We wszystkich 3 artykułach mgr Dokowicz jest pierwszym autorem, a w pracach [2] i [3] autorem korespondencyjnym. Indywidualny wkład doktoranta w powstanie artykułów został oszacowany na 60% w pracy [1], 75% w pracy [2], a w pracy [3] na 80%, co wynika z oświadczeń podpisanych przez twórców o ich współautorstwie, zamieszczonych na końcu pracy. Z formalnego punktu widzenia średni udział intelektualny i eksperymentalny doktoranta przeliczony na jedną publikację wynosi 71,6%, co świadczy, że jest on dominujący. Tu chciałabym zwrócić uwagę na pewną nieścisłość w określaniu wkładu doktoranta w przygotowanie artykułu [2]. Na str. 12 mgr Dokowicz zamieścił spis cyklu artykułów stanowiących podstawę rozprawy doktorskiej, gdzie zaniżył swój udział do 70%. Mgr Marcin Dokowicz, oprócz przedłożonych prac załączył 28 stronicowy



komentarz z 76 cytowaniami, życiorys naukowy, streszczenie i abstrakt w języku angielskim, oświadczenia o współautorstwie oraz opinię promotora o pracy doktorskiej.

### **Merytoryczna ocena pracy doktorskiej**

Rozprawa doktorska mgr. Marcina Dokowicza, przygotowana pod opieką naukową prof. UAM dr hab. Waldemara Nowickiego, jest podsumowaniem interesujących badań dotyczących analizy przemian morfologicznych kropli w procesie zwilżania liniowych niejednorodności powierzchni ciała stałego, które wynikają ze zmian objętości kropli. Do zrealizowania tego zadania konieczne było przestudiowanie tematycznej literatury oraz przeprowadzenie obliczeń numerycznych metodą elementów skończonych z wykorzystaniem programu Surface Evolver, który umożliwia badania powierzchni ukształtowanej przez swobodną energię powierzchniową na podstawie jedno lub dwuwymiarowych dyskretyzacji.

O przygotowaniu teoretycznym doktoranta do realizacji wielowątkowych zadań badawczych świadczy logiczny i dobrze przygotowany wstęp teoretyczny komentarza, który rozpoczyna się od krótkiego omówienia znaczenia zwilżalności powierzchni wielu gatunków zwierząt i roślin, umożliwiającej im adaptację i przetrwanie w naturalnym środowisku. Wizualną miarą zwilżania ciał stałych przez ciecz jest kąt zwilżania  $\theta$  zawarty pomiędzy styczną do powierzchni kropli znajdującej się na powierzchni ciała stałego w punkcie trójfazowego kontaktu, a jej rzutem na powierzchnię graniczną ciało stałe-ciecz. Doktorant przedstawił więc zależności opisujące równowagę w układach trójfazowych dla powierzchni idealnie homogenicznych, heterogenicznych z nierównościami o wymiarach mniejszych od wielkości kropli oraz heterogenicznych topologicznie (równanie Younga, Cassie-Baxtera, Wenzela i Laplace'a). Odniósł się również do zwilżania powierzchni anizotropowych i znaczenia tego zjawiska w przyrodzie. Następnie doktorant omówił warunki zachowania się kropli cieczy na wklęsłych narożach powierzchni ciała stałego oraz spontaniczne zmiany jej morfologii. Przedstawione zwięźle zagadnienia są bezpośrednio związane z zaplanowanymi zadaniami badawczymi. Przy redakcji wstępu teoretycznego doktorant skorzystał z 71 publikacji, które w większości ukazały się w ostatnich latach. Spis odnośników przygotowany jest starannie z pełnymi danymi bibliograficznymi, co wymagało zwiększenia nakładu pracy, ale bardzo ułatwia śledzenie zgodności cytowanego odnośnika z omawianymi zagadnieniami.

Z obowiązku recenzenta chciałabym zwrócić uwagę na pewne nieścisłości występujące w rozdziale 5 komentarza do rozprawy doktorskiej. Na stronie 15 doktorant zamieścił równanie Younga, które jest podstawowym równaniem stosowanym w badaniach zwilżalności powierzchni ciała stałego przez ciecz. Zostało ono sformułowane słownie w 1805 roku przez Tomasa Younga jako warunek równowagi układu: ciało stałe-kropelka cieczy-gaz, natomiast później przybrało formę algebraiczną. W równowadze można spodziewać się, że wokół kropelki na powierzchni ciała stałego znajduje się mniej lub bardziej jednorodna warstewka zaadsorbowanej cieczy (film cieczy). Stąd w równaniu (1) należałoby wpisać symbole  $\gamma_{SV}$  i  $\gamma_{LV}$ , które dotyczą granic faz ciało stałe-para i ciecz-para, o czym zresztą wspomina autor.



W przypadku otwartych układów rzeczywistych nie występuje wysycenie parą, dlatego też symbol  $V$  (ang. *vapour*) często jest pomijany, a zamiast  $\gamma_{SV}$  i  $\gamma_{LV}$  używane są symbole  $\gamma_S$  i  $\gamma_L$ .

W kolejnym rozdziale doktorant jasno sformułował w 5 punktach szczegółowe cele pracy doktorskiej, które dotyczyły wpływu różnych parametrów geometrycznych i energetycznych na kształt kropli osadzonej na hydrofilowym pasie powierzchni i w rowku o trójkątnym przekroju poprzecznym o tej samej szerokości [praca 1], na jednym lub kilku równoległych rowkach o kształcie harmonijki [praca 2] oraz analizy histerezy zwilżania na kilku równoległych ułożonych rowkach [praca 3]. Do realizacji tych zadań przeprowadzono symulacje numeryczne, w których minimalizację swobodnej energii powierzchniowej kropli o zadanej objętości przeprowadzono stosując dwie metody: I – dla tej samej struktury wyjściowej przy zachowaniu jej objętości i metody II – dla zoptymalizowanej już struktury, ale przy zmianie objętości.

Doktorant szczegółowo opisał założenia i procedury minimalizacji swobodnej energii powierzchniowej z wykorzystaniem metody gradientu sprzężonego i metody Newtona-Rapsona z macierzą Hessa oraz dzielenia siatki zawierającej od 1 do 100 tysięcy trójkątów. Do scharakteryzowania geometrii kropli wyznaczono zredukowaną jej wysokość, zredukowaną długość linii trójfazowego kontaktu oraz kąt przypinania, natomiast do termodynamicznego opisu „*znormalizowaną energię kropli*”

Na str. 27 doktorant pisze „*Celem opisu termodynamiki układu wyznaczono .... znormalizowaną energię kropli*”, która jest „*sumą energii wszystkich trójkątów odwzorowujących powierzchnię swobodną cieczy  $E_{surf}$  oraz trójkątów odwzorowujących powierzchnię granicy faz ciecz ciało-stałe  $E_{int}$ , która związana jest z napięciem powierzchniowym cieczy  $\gamma_L$  i kątem zwilżania Younga  $\theta_Y$* ” (równanie 14).

Z termodynamicznego punktu widzenia w tym stwierdzeniu występują nieścisłości w definiowaniu energii powierzchniowej i swobodnej energii powierzchniowej. W chemii powierzchni wyrażenie  $\gamma_{LV} \cos\theta_Y$  określane jest jako napięcie adhezyjne lub praca wykonana w procesie zwilżania immersyjnego  $W_l = W_A - \frac{1}{2}W_C = \gamma_{LV}(1 + \cos\theta_Y) - \gamma_{LV} = \gamma_{LV} \cos\theta_Y$ , którą można wyrazić jako  $-\Delta G$  lub  $-\Delta F$ . Zatem  $E_{int} = -(\gamma_{LV} \cos\theta_Y)S_{SL}$  nie można traktować jako energii powierzchniowej, bowiem nie równa się ona swobodnej energii powierzchniowej Helmholtza lub swobodnej energii Gibbsa. W przypadku wody jej energia powierzchniowa w 293 K wynosi ok. 119 mJ/m<sup>2</sup>, natomiast swobodna energia powierzchniowa Gibbsa tylko 72,8 mJ/m<sup>2</sup>. Dla czystych cieczy, gdy nie ma adsorpcji, wartość swobodnej energii powierzchniowej jest równa liczbowo napięciu powierzchniowemu. W literaturze przedmiotu jednak spotyka się pojęcie energii powierzchniowej zamiast swobodnej energii powierzchniowej.

W moim przekonaniu zamysł recenzowanej pracy został zaplanowany prawidłowo, a doktorant w pełni zrealizował postawione cele, co uznaję za jego sukces. Mgr Dokowicz przeprowadził wiele symulacji dla jednego układu w zakresie kapilarnym, przypinając brzeg mikrokropli do ostrej i gładkiej krawędzi, z uwzględnieniem jednej wartości kąta dwuściennego alfa, co sprawia, że praca jest dobrze udokumentowana a wyniki są wiarygodne.



Szczególnymi atutami recenzowanej pracy są następujące kwestie.

Doktorant wykazał, że ze wzrostem objętości kropli osadzonej na liniowej niejednorodności ciała stałego następuje zmiana jej morfologii w wyniku anizotropowego rozciągania wzdłuż nierówności. Kształt kropli na pojedynczym pasie powierzchni i w rowku o trójkątnym przekroju poprzecznym zmienia się od formy cylindrycznej (morfologia F) do wypukłej czaszy (morfologia B). Charakter tych zmian w obu przypadkach jest różny: ciągły na pasie powierzchni, natomiast w rowku skokowe wybrzuszenie kropli następuje po osiągnięciu krytycznej objętości.

Z kolei na podstawie analizy zależności zredukowanej swobodnej energii powierzchniowej i zredukowanego ciśnienia Laplace'a w funkcji zredukowanej objętości autor postulował, że dla kropli osadzonej w rowku występuje przejście fazowe drugiego rodzaju.

Mgr Dokowicz badał morfologię kropli osadzonej na pojedynczym rowku lub pasku za pomocą modelu analitycznego i metodą elementów skończonych. Między wynikami obu metod pojawiły się rozbieżności wynikające z przyjętych założeń opisujących swobodną powierzchnię cieczy w metodzie analitycznej opartej o uproszczone modele geometryczne (powierzchnia cylindryczna i elementy sfery), podczas gdy obliczenia numeryczne prowadziły do bardziej skomplikowanej powierzchni *cmc* (*constant mean curvature*).

W kolejnych badaniach doktorant analizował zachowanie kropli przypinanej do zewnętrznych powierzchni krawędzi niejednorodności składającej się z większej liczby rowków o trójkątnym przekroju poprzecznym. Z jego rozważań wynika, że zmiany morfologii kropli w trakcie zwiększania jej objętości zależą nie tylko od liczby rowków, ale również od przyjętej wartości kąta zwilżania  $\theta_Y$ . Z kolei kąt  $\beta$  zawarty pomiędzy ścianami tworzącymi krawędź, do którego przypięta jest kropla, decyduje czy ulegnie ona przemianie morfologicznej czy odpinaniu w wyniku naruszenia warunku *canthotaxis* i zwilżania kolejnego rowka.

Bardzo interesujące są wyniki badań symulacyjnych kropli cieczy zwilżającej kilka równoległych rowków o trójkątnym przekroju poprzecznym, przeprowadzonych metodą II. Na podstawie analizy zmian parametrów geometrycznych układu, ciśnienia Laplace'a oraz swobodnej energii powierzchniowej w funkcji objętości kropli, doktorant wykazał, że w punkcie odpowiadającym krytycznej objętości występują procesy bifurkacji kształtu kropli oraz histereza zwilżania powierzchni.

Nie mam zastrzeżeń merytorycznych do interpretacji wyników obliczeń numerycznych doktoranta, które zostały już poddane weryfikacji przez recenzentów zagranicznych w trakcie ich publikacji w dobrych czasopismach. Moim zdaniem weryfikacja eksperymentalna takich badań jest trudna przede wszystkim ze względu na przygotowanie regularnej powierzchni szczególnie w skali nanometrycznej. Wydaje się jednak, że ciekawe byłoby rozszerzenie symulacji na inne układy z wykorzystaniem większych kropli poza zakresem kapilarnym. W tym przypadku należałoby uwzględnić wpływ pola grawitacyjnego, co wymagałoby jedynie wprowadzenia gęstości cieczy i przyspieszenia ziemskiego. Być może takie badania doprowadziłyby do ciekawych



uogólnień, poza ścisłym ujęciem teoretycznym, które z kolei można byłoby potwierdzić eksperymentalnie.

Oceniając komentarz do publikacji, stanowiących podstawę rozprawy doktorskiej mgr. Marcina Dokowicza stwierdzam, że jest on zredagowany poprawnie językowo i stylistycznie. Doktorant nie ustrzegł się pewnych błędów i nieścisłości, ale są one nieliczne. Na przykład w języku polskim separatorem dziesiętnym jest przecinek a nie kropka. Zgodnie z regułami języka polskiego rysunek 1 należy pisać z małej litery. (J. Harasimczuk, J. Ciecuch, Podstawowe standardy edytorskie naukowych tekstów psychologicznych w języku polskim na podstawie reguł APA. Wydawnictwo Liberi Libri, 2012.). Pewna niekonsekwencja występuje przy cytowaniu odnośników w tekście. Przy nazwiskach niektórych autorów cytowanej publikacji doktorant podaje inicjały imion a przy innych nie.

### **Ocena końcowa**

Przedstawione w recenzji uwagi i komentarze w niczym nie umniejszają wartości merytorycznej pracy, która wnosi istotne elementy nowości naukowej o potencjalnym wykorzystaniu w technologii mikrostrumieniowej. Należy podkreślić, że mgr Marcin Dokowicz posiada ugruntowaną wiedzę i umiejętności w planowaniu obliczeń numerycznych, potrafi wnikliwie i rzeczowo analizować oraz interpretować uzyskane wyniki, co świadczy o jego kompetencjach naukowo-badawczych.

Na podstawie oceny pracy doktorskiej mgr. Marcina Dokowicza, pt. *„Morfologia kropli zwilżającej wybrane niejednorodności powierzchni ciała stałego”* oraz jego aktywności naukowej stwierdzam, że recenzowana praca spełnia wszystkie wymagania stawiane pracom doktorskim w myśl art. 13 Ustawy z dnia 14 marca 2003 roku o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. z 21.06.2016, poz. 882, art. 13.2). Wnoszę więc do Wysokiej Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu o przyjęcie pracy doktorskiej i przeprowadzenie dalszych etapów przewodu doktorskiego.



Prof. dr hab. Lucyna Hołysz

