

Data: Toruń, 1 sierpnia, 2024

L. Dz.

Prof. dr hab. Wiesław Nowak

Instytut Fizyki

Uniwersytet M. Kopernika w Toruniu

87-100 Toruń, ul. Grudziądzka 5

(wiesiek@umk.pl)

## RECENZJA rozprawy doktorskiej

Mgr. Soheil ARBABI

pt.

**„Symulacja dynamiki molekularnej koalescencji swobodnie zawieszonych i siedzących kropelek”**

„Razem zawsze raźniej” – powtarzamy sobie takie powiedzonko w różnych sytuacjach. Małe krople cieczy nie mówią, ale w wielu sytuacjach spontanicznie łączą się w większe obiekty, np. duże krople. Napędem jest tutaj dążenie do minimalizacji energii układu oraz gra sił napięcia powierzchniowego. Proces ten, ważny w przyrodzie i technice, jest pozornie prosty, ale przy bliższym poznaniu ma wiele aspektów i osobliwości. Trudno jest badać doświadczalnie to, co dzieje się w bardzo małych nanokroplach, gdy zbliżają się do siebie. Czy następuje to momentalnie, czy może są jakieś stałe fazy? Jak wygląda przepływ substancji wewnątrz łączących się kropeł? Jak przebiega deformacja kształtu i zlewanie się w jeden obiekt? Jak wpływa na to obecność substancji powierzchniowo czynnych? Problemy te, ważne zarówno z praktycznego jak i czysto poznawczego punktu widzenia badań w swojej rozprawie doktorskiej Pan mgr Soheil Arbabi. Celem było lepsze zrozumienie (na poziomie molekularnym) zjawisk towarzyszących zlewaniu się niewielkich kropelek – albo złożonych z czystej wody albo zawierających rozmaite surfaktanty. Uważam wybór tematyki badań za bardzo oryginalny, w literaturze były opisywane symulacje podobnego typu, metodologia obliczeń jest dość dobrze opanowana, pole siłowe standardowe, jednak zjawiska jakie zaobserwował doktorant są ciekawe i wyniki myślę, że bez problemów zostały opublikowane w bardzo dobrych czasopismach specjalistycznych o zasięgu światowym. Moim skromnym zdaniem temat łączenia się kropli będzie jeszcze długo ciekawy dla fizyków czy konstruktorów drukarek atramentowych, ale również dla biologów – podobne zjawiska mogą mieć znaczenie w dystrybucji leków czy substancji biologicznie czynnych. Dobre metody CG modelowania kropeł będzie można w przyszłości rozwinąć na modelowanie całych komórek, (a przecież łączenie się dwóch komórek to początek nowego życia.

Po analizie rozprawy i zapoznaniu się z publikacjami stwierdzam, że cele postawione w streszczeniu („kompleksowe wyjaśnienie koalescencji kropeł z wykorzystaniem MD” – dla różnych typów surfaktantów i różnych ich stężeń) zostały osiągnięte.

Tytuł angielski rozprawy („*Molecular Dynamics Simulation of the Coalescence of Freely Suspended and Sessile Droplets*”) odpowiada jej treści, chociaż sugerowałbym liczbę mnogą w „simulation”. Tłumaczenie tytułu na język polski nie jest zbyt udane i mogłoby być lepsze.

Rozprawa została przygotowana w Instytucie Fizyki Polskiej Akademii Nauk w Warszawie, pod kierunkiem dr hab. Dr hab. Panagiotisa Theodorakisa, we współpracy z kilkoma ośrodkami

zagranicznymi (staż na ENS Paris-Saclay). Badania były związane z grantem NCN. Praca doktorska ma formę cyklu publikacji (3 prace opublikowane w języku ang. w czasopismach międzynarodowych, jeden manuskrypt w formie artykułu opublikowanego w internecie) poprzedzonych Wstępem, Wprowadzeniem (*Background*) i rozdziałem zwięzłe, a niekiedy pobieżnie opisującym stosowane metody (*Methodology*). Zasadniczy Rozdział 4 zawiera 4 sekcje - w każdej jest poprzedzona opisem autorskim znajduje się jedna z publikacji cyklu. Ostatni Rozdział 5 zawiera wnioski i zarys dalszych badań. Oczywiście mamy też spis skrótów i rysunków. Całość liczy ok. 180 stron. Cykl jest spójny i nie budzi zastrzeżeń. Co prawda jedna część nie jest jeszcze opublikowana, ale w świetle znanych mi najnowszych interpretacji Rady Doskonałości Naukowej nie stanowi to żadnego problemu – materiał ma formę artykułu udostępnionego w internecie. Dokładniejsze sprawdzenie wykazało, że i ten artykuł jest już (w chwili pisania recenzji) opublikowany (*Physics of Fluids* 36, 023340 (2024)).

Wprowadzenie, napisane samodzielnie przez doktoranta jest dobre, zawiera materiał potrzebny do lepszego zrozumienia publikacji z Rozdziału 4. Najpierw doktorant opisuje mechanizm koalescencji i dynamika wzrostu mostka jaki się tworzy przy zbliżeniu dwóch kropli. Definiuje trzy ważne zakresy tej dynamiki: Początkowy reżim cieplny (*Initial Thermal Regime* - ITR), reżim lepkościowy (*Viscous Regime* VR) oraz reżim bezwładnościowy (*Inertial Regime* – IR). Pojęcia te przewijają się przez całą rozprawę. Następnie dyskutuje mechanizm transportu materii w kroplach zawierających surfaktanty. Dzieje się sporo, bowiem obserwuje się tzw. przepływ kapilarny oraz przepływ Marangoniego (na styku pojawiają się niejednorodności napięcia powierzchniowego, co prowadzi do przepływu materii). Po zwięzłym opisie badań zjawiska metodami MD następuje spory fragment prezentujący znane wcześniej prace doświadczalne nt koalescencji kropli i transportu masy w trakcie tego zjawiska. Rozdział ten czyta się przyjemnie, jest ilustrowany dobrymi rycinami i napisany poprawnym językiem. Nie napotkałem błędów czy nieścisłości.

Kolejny Rozdział 3 zawiera opis metod (10 stron). Autor słusznie podkreśla, że badanie problemu koalescencji nawet małych kropelek metodami mechaniki kwantowej nie jest jeszcze możliwe. Może trochę za mało podkreśla, że podejście grubiarniste daje nowe informacje w stosunku do metod stosowanych w mechanice płynów. Opis metod dynamiki molekularnej (czyli MD) ogranicza się do dość szczegółowej dyskusji wyboru pola siłowego, ze szczególnym uzasadnieniem odrzucenia pola MARTINI w tym projekcie, zaś przyjęciu pola SAFT- $\gamma$  Mie (*Statistical Associating Fluid Theory* jest rozwijane od ok. 2011 w Wielkiej Brytanii i stosowane głównie do badania gazów cieplarnianych). Jasno przedstawiony jest wybór ziaren do modelu CG na rysunku 3.2. Rozdział jest dobrze osadzony w literaturze naukowej. Niestety, w tym rozdziale zabrakło mi kilku elementów:

- (1) Nie zauważyłem by były dyskutowane wiązania wodorowe, są one w wodzie niezwykle ważne zaś w modelu przyjętym całkowicie pominięte. Na małej skali przestrzennej mogą one prowadzić do ciekawych efektów uporządkowania (piszę tu o realnych kroplach, nie modelach CG)
- (2) W dyskusji oddziaływań milcząco założono, że oddziaływania dwuciałowe wyczerpują temat
- (3) Nie ma żadnej wzmianki na temat równań ruchu (? Newtona, Langevina), metod termostatowania, algorytmów numerycznego rozwiązywania tych równań.
- (4) Jakoś nie zauważyłem, ani w tym rozdziale, ani w całym materiale przedstawionym mi do recenzji informacji technicznych np. jak długo (WCT + informacje o systemie komputerowym, tutaj tylko wzmianka o ośrodkach komputerowych ) trwały typowe symulacje, ile powtórzeń dla poszczególnych modeli. Dane nie mają żadnego rozrzutu „statystycznego”.

Zasadnicze 3 publikacje i preprint (już opublikowany - *Physics of Fluids* 36, 023340 (2024)). zamieszczono w Rozdziale 4. Każda sekcja poprzedzona jest jednostronicowym podsumowaniem najważniejszych rezultatów (co mi się podobało) oraz zestawem oświadczeń doktoranta oraz współautorów nt. ich wkładu do poszczególnych prac. Ostatnia część to komplet oświadczeń współautorów publikacji nt. ich wkładu. W świetle niedawnych interpretacji RDN nt. możliwości włączenia preprintu do treści rozprawy przedkładanej w formie cyklu prac, forma doktoratu nie budzi moich zastrzeżeń. Oświadczenia, chociaż praktycznie w każdym z 4 przypadków jednobrzmiące, są jasne i pozwalają oszacować wkład Doktoranta w poszczególne artykuły („I took the lead role in data curation, analysis, investigation, methodology, simulations, validation, visualisation and writing the draft.”). Doktorant w każdym przypadku jest pierwszym autorem. W oparciu o to stwierdzam, że rola pana Soheila Arbabiego w powstaniu zacytowanych poniżej dzieł była dominująca.

**P1. Soheil Arbabi**, Piotr Deuar, Mateusz Denys, Rachid Bennacer, Zhizhao Che, Panagiotis E. Theodorakis; Coalescence of surfactant-laden droplets. *Phys. Fluids* 35 063329 (2023). <https://doi.org/10.1063/5.0153676> (IF 4.1)

**P2 Soheil Arbabi**, Piotr Deuar, Mateusz Denys, Rachid Bennacer, Zhizhao Che, and Panagiotis E. Theodorakis. "Molecular dynamics simulation of the coalescence of surfactant-laden droplets." *Soft Matter* 19, 8070–8080 (2023). <https://doi.org/10.1039/D3SM01046E> (IF 4.06)

**P3 Soheil Arbabi**, Piotr Deuar, Rachid Bennacer, Zhizhao Che, and Panagiotis E. Theodorakis, Coalescence of Sessile Aqueous Droplets Laden with Surfactant. *Phys. Fluids* 36, XXXX (2024). <https://doi.org/10.1063/5.0194816> (IF 4.1)

**P4 Soheil Arbabi**, Panagiotis E. Theodorakis, Coalescence of Sessile Polymer Droplets: A Molecular Dynamics Study. *Macromol. Theory Simul.* 32, 2300017 (2023). <https://doi.org/10.1002/mats.202300017> (IF 1.53)

Schemat metodologiczny we wszystkich artykułach jest taki sam, fragmenty opisu metod są bardzo podobne, może poza P4. Całość jest spójna tematycznie i poruszane zagadnienia są coraz bardziej skomplikowane (w kolejnych artykułach).

W publikacji **P1** autorzy badają kropelki zawieszone swobodnie, tj. bez podłoża. Stosują metodę CG MD z polem siłowym SAFT Mie- $\gamma$ . Kropelki mają średnicę ok 23 nm i zawierają ok. 100 000 obiektów każda: 95 % w fazie ciekłej i 5 % w fazie gazowej. Po przeprowadzonej zgodnie z regułami sztuki fazie wstępnej – budowa i walidacja modelu, ekwilibracja, osiągnięcie pożądanej temperatury (w ramach zespołu NVT), układ symulacyjny został przygotowany w postaci dwóch kropelek oddalonych na niewielką odległość, tak by potencjały ziarno-ziarno dały jakieś efekty dynamiczne. Oprócz wody (W), reprezentowanej przez ziarno imitujące dimer wody, stosowano obiekty imitujące część hydrofobową (C) oraz hydrofilową  $\text{CH}_2\text{-O-CH}_2$  oznaczaną EO. Łącznie C i EO modelują niejonowy związek powierzchniowo czynny (surfaktant). Stosowano parametry właściwe dla dłuższej i krótszej molekuly (C10E8 i C10E4). W trakcie symulacji MD (program „gotowy” LAMMPS) śledzono transport materii poprzez analizę gęstości na odpowiednio dobranej siatce – osobno dla wody i dla surfaktanta. Rozkłady przedstawiono na kolorowych diagramach – czytelnym i dobrze opisanych. Szczególną uwagę zwrócono na dynamikę formowania się mostka powstałego tuż po zetknięciu kropelek (szczypnięcie) i na skład tej struktury. Starannie przedyskutowane są efekty zmiennego stężenia surfaktanta (dobranego tak, by były modele o stężeniach poniżej CAC i powyżej) oraz rodzaj „reżimu” w jakim odbywa się proces – czyli charakter zależności czasowej promienia mostka b od czasu (VR vs IR). Bardzo pouczające są pola

prędkości z rysunków 6 i 7 P1, dające wyobrażenie jak przebiega koalescencja w różnych warunkach. Dzięki symulacjom mamy kilka ciekawych obserwacji, m.in. zauważono, że dodatek surfaktanta powoduje, iż mostek tworzy się początkowo głównie z jego udziałem (dość logiczne, surfaktant jest na powierzchni kropelek) i że to utrudnia napływ wody do mostka. W mostku molekuly surfaktanta wędrują ze środka na jego powierzchnię. Nadmiar surfaktanta tworzy nowe agregaty wewnątrz kropelek. Charakter procesu rozrastania się mostka, czyli zlewania kropli zmienia się, z reżimu termicznego (IR) przechodzi na tryb „bezwładnościowy” IR. Ogólnie publikacja ta jest „zgrabna” – prezentacja jest zwięzła, jasno przedstawia problem i dostarcza nowych informacji o naturze badanego procesu.

Metodologia przyjęta w publikacji **P2** (Soft Matter) jest identyczna jak w P1. Nowością są wyniki dla ciekawego surfaktanta o odmiennej strukturze (prostopadłe ułożenie części szkieletu) – Siwet-L77. Autorzy wykonują podobne symulacje i analizy, skupiając się na porównaniu efektów trzech surfaktantów. Okazało się że ten nietypowy związek najbardziej spowalnia tempo wzrostu mostka pomiędzy kroplami. Proces łączenia przebiega zatem najwolniej. Generalnie same zjawiska transportowe wewnątrz układu przebiegały podobnie jak opisywane w poprzednim artykule, jednak **P2** zawiera zdecydowanie więcej danych i informacji, w szczególności zawartych w obszernym Dodatku (może to być cenny materiał referencyjny do dalszych badań czy doskonalenia metod obliczeniowych). Dla mnie ciekawa była prezentacja zmian asferyczności układu w trakcie formowania końcowej kropli, b. skrótowo potraktowana w obszernym artykule **P2**, ale za to opisana (bez komentarza) w ESI na rys. S9 i S10. Doktorant obliczył tensory bezwładności (*gyration tensor*) i prześledził zmianę odpowiednio zdefiniowanego parametru skalarnego  $a_s$ . Na rysunkach bardzo ładnie widać efekty surfaktantów na dynamikę tego procesu. Jeden z ważniejszych wniosków jest taki, że niezależnie od typu surfaktanta, procesy łączenia kropelek, przynajmniej na poziomie modelu CG, przebiegają podobnie. Publikacja **P2** robi b.dobre wrażenie, jest obszerna (10 pp + duży dodatek, 4 filmy w formacie m4!), dostarcza wielu wyników i analiz, prezentacja jest solidna, rysunki na ogół dobrej jakości, chociaż w druku czcionka czasami jest irytująco mała (zob. osie na rys. 8 st.r 8076 P2, [oczywiście można powiększać pdfy ☺]).

W wielu laboratoriach, zwłaszcza chemicznych, mierzy się rutynowo kąt zwilżania. Powierzchnie na które kładziemy kropelki cieczy mogą być ze względu na charakter oddziaływania podzielone na zwilżalne ( $\Theta < 90$  deg), pośrednie ( $\sim 90$  deg), i niezwilżalne ( $\Theta > 90$  deg). W publikacji **P3** (i potem **P4**) autorzy badają koalescencję kropelek (**P3** roztwory wodne, **P4**- polimer modelowy) osadzonych na powierzchni, której właściwości zwilżające można stosunkowo prosto zmieniać poprzez modyfikację parametrów pola siłowego. Odpowiednie skrypty obliczają kąt zwilżania dla zadanych struktur układów modelowych i możemy analizować zachowanie kropelek położonych na powierzchniach. Zapoznanie się z publikacjami **P3** i **P4** powinno podnieść na duchu każdego sceptycznego fizyka – modelowanie komputerowe to naprawdę dobra metoda badawcza. Stosując proste i tanie środki (modele, programy, komputery) można w kontrolowanych warunkach badać złożone procesy w których rolę odgrywają nie tylko proste potencjały, ale również czynniki entropowe. Piękna w tych eksperymentach jest właśnie pełna kontrola sytuacji i łatwość zmiany parametrów. Oczywiście są też ryzyka: wszystko zależy od doboru parametrów, które nie zawsze reprodukują poprawnie cechy fizykochemiczne układu.

W zależności od zwilżalności powierzchni proces łączenia kropelek przebiega różnie: dla niezwilżalnych powierzchni promień  $b \sim t^{1/2}$ , zaś dla zwilżalnych  $b \sim t^{2/3}$ . Ponieważ różnice w dynamice kropli w małym stopniu zależą od rodzaju związku powierzchniowo czynnego (przynajmniej dla swobodnych kropli) autorzy w badaniach opisujących w P3 stosowali tylko jeden surfaktant C10E4 (linowy). Sposób

modelowania oddziaływania z powierzchnią i regulacji „*wettability*” opisany jest w Dodatku do **P3**, jest to wg mnie cenna informacja dla kolejnych badaczy podobnych problemów. Przy pomocy programu Ovit w publikacji pokazano dystrybucje wody i surfaktantów (Rys. 5/P3). Poza wspomnianym wcześniej odmiennym skalowaniem dynamiki wzrostu mostka, ciekawszym odkryciem w tej publikacji było zauważenie, że łączenie przebiega wolniej jeśli powierzchnia jest zwilżalna, niż w przypadku swobodnych kropelek czy innego charakteru powierzchni. W konkluzjach w **P3** autorzy wspominają o dość nieoczekiwanych wartościach wykładników charakteryzujących dynamikę wzrostu mostka (str. 19 draftu P3) – zmienia się on zależnie od stężenia surfaktanta (wykładnik jest większy poniżej CAC dla powierzchni zwilżalnych). Ciekaw jestem czy w czasie obrony doktorant już będzie znał prawdopodobne wyjaśnienie tego zjawiska? W Dodatku mamy obszerne analizy transferu materii w obserwowanych w czasie łączenia kropelek. Wg mnie tabela byłaby o wiele jaśniejsza gdyby malowniczo opisy skąd dokąd molekuly przepływają uzupełnić kilkoma diagramami poglądowymi, tak by czytelnik wiedział gdzie jest „right” ,a gdzie „left”. Podsumowując: ten artykuł jest również solidny, „informatywny” i zawiera wiele nowych informacji ważnych dla fizykochemii powierzchni.

Publikacja **P4** wykorzystuje rozwiniętą metodykę badawczą do analizy zachowania się kropli polimerów (a nie wodnych jak poprzednio). Badane są ponownie oddziaływania z modelową powierzchnią o kontrolowanej zwilżalności. Krople polimerów były identyczne, miały po 57 600 ziaren imitujących polimer o zmiennej długości od 10 do 640 kulek. Oczywiście lepkość takiego polimeru też była zmienna. W długich polimerach dynamika zlewania się kropelek okazała się inna niż w krótszych (np.  $N=10$ ), od  $N=80$  w zasadzie charakter dynamiki się już nie zmienia. Czas tworzenia mostka jest zdecydowanie dłuższy, niż w wcześniej badanych kropelkach wodnych czy zawierających surfaktant. Dla powierzchni częściowo hydrofobowych zaobserwowano dwa reżimy w prędkościach zbliżania się do siebie kropli polimerowych osadzonych na powierzchniach. Ilość materiału opisanego w tym artykule jest mniejsza niż poprzednio, jednak jakościowo jest to ważny wkład do wiedzy o procesach zachodzących na powierzchniach. Od razu pomyślałem, że skoro można dobrze modelować takie polimery, to może pojawić się nowy nurt aplikacji fizyki – projektowanie ulepszonych farb do malowania ścian czy samochodów.

Strona redakcyjna rozprawy doktorskiej jest bardzo dobra, bez uwag z mojej strony, widać staranność i wysiłek by jak najklarowniej przedstawić treści. Nie znalazłem błędów merytorycznych, są drobne literówki, 97 pozycji bibliograficznych jest podanych bardzo starannie, są nawet wyróżnione kolorem (hiperłącze) wszystkie DOI. Jestem przekonany, że ten doktorat wymagał wiele pracy, a dzięki temu stanowi poważny i systematyczny wkład do badań zjawiska łączenia kropelek cieczy.

## KONKLUZJA

Stwierdzam, że przedłożona mi do oceny rozprawa doktorska mgr Soheil Arababiego stanowi rozwiązanie problemu naukowego typowego dla nauk fizycznych. Rozprawa dowodzi, że doktorant potrafi samodzielnie prowadzić badania naukowe z wykorzystaniem zaawansowanych technik komputerowych i symulacji gruboziarnistych układów molekularnych oraz potrafi dać wkład do interpretacji wyników eksperymentów komputerowych. Rozprawa dowodzi, że orientuje się On bardzo dobrze w literaturze związanej z projektem doktorskim tj. problemami symulacji agregacji kropelek.

Stwierdzam, że Recenzowana praca spełnia ustawowe (tj. Ustawa o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki, Dz. U. z 2022 poz. 574 z późn. zm. ) oraz zwyczajowe wymagania stawiane rozprawom doktorskim. Z przekonaniem wnoszę o dopuszczenie pana magistra (سهیل) do dalszych etapów postępowania prowadzącego do uzyskania stopnia naukowego doktora nauk ścisłych i przyrodniczych w dyscyplinie nauki fizyczne.



Wiesław Nowak, prof. zw.