



prof. dr hab. Piotr Szymczak
Instytut Fizyki Teoretycznej
Wydział Fizyki UW

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr. Soheila Arbabiego pt. „Molecular Dynamics Simulation of the Coalescence of Freely Suspended and Sessile Droplets”

Każdy z nas zapewne obserwował krople deszczu na szybie, ich ruch i łączenie się mniejszych w większe. Fizyka tych procesów nie jest jednak tak prosta, jak mogłoby się здаwać. Proces łączenia kropli jest bowiem jednym z przykładów zjawisk, w których skale mikro splatają się ze skalami makro. Jest to szczególnie istotne na początkowym etapie łączenia się kropli, znanym jako „etap uszczypnięcia”, kiedy to tworzy się pierwszy cieniutki mostek między kroplami o grubości – w największym miejscu – zaledwie kilku cząsteczek wody. Z punktu widzenia opisu ciągłego ten moment pierwszego styku pomiędzy kroplami jest punktem osobliwym, wymykającym się opisowi na tym poziomie. Do jego prawidłowego opisu należy zatem użyć metod uwzględniających ziarnistą strukturę materii, takich jak dynamika molekularna. I taki właśnie program badawczy jest realizowany w niniejszej rozprawie: mgr Soheil Arbabi używa metod dynamiki molekularnej do badania zjawiska koalescencji kropli, koncentrując się na słabo zbadanym wcześniej aspekcie wpływu obecności surfaktantów na ten proces. W swoich badaniach numerycznych mgr Arbabi używa modelu gruboziarnistego, w którym pojedynczy obiekt reprezentuje kilka cząsteczek wody. Dzięki temu może on modelować dużo większe układy niż wcześniej używane symulacje pełnoatomowe, co jest kluczowe z punktu widzenia uchwycenia wspomnianych wyżej sprzężeń mikro-makro, a w szczególności takich zjawisk jak przepływy w obrębie kropli wywołane procesem łączenia i związany z nimi transport surfaktantów.

Warto podkreślić, że zrozumienie koalescencji kropli jest ważne nie tylko pod względem poznawczym, ale również dla różnych zastosowań przemysłowych, gdzie szybkość koalescencji może determinować ich wydajność. Przykłady zastosowań obejmują technologie mikrofluidyczne w biologii, gdzie spowolnienie koalescencji jest pożądane, oraz aplikacje takie jak tworzenie powłok czy kontrola zjawiska nadrozprzysięgu (superspreading), gdzie przyspieszenie procesu może być korzystne.

Rozprawa składa się z cyklu czterech powiązanych tematycznie prac poświęconych dynamice procesu koalescencji kropli. Prace te zostały opublikowane w bardzo dobrych czasopiśmie fachowych (Physics of Fluids, Soft Matter, Macromolecular Theory and Simulations). We wszystkich tych pracach p. Soheil Arbabi jest pierwszym autorem, a jego główny wkład w uzyskanie i analizę wyników nie budzi wątpliwości.

Praca [1] dotyczy koalescencji swobodnych kropli zawierających surfaktanty, koncentrując się na badaniu mechanizmu transportu masy, dynamiki wzrostu mostka między

kroplami oraz powstawania przepływów hydrodynamicznych w tym układzie. Procesy te były analizowane w szerokim zakresie stężenia nowego surfaktantu (C10E4), zarówno poniżej, jak i powyżej krytycznego stężenia agregacji. Główne wyniki badań obejmują identyfikację różnic w dynamice wzrostu mostka między kroplami w porównaniu do kropli czystej wody, spowolnienie procesu w reżimie bezwładnościowym w miarę wzrostu stężenia surfaktantów oraz nowe spostrzeżenia na temat mechanizmu transportu masy surfaktantów, który odgrywa kluczową rolę w modyfikowaniu dynamiki i wyników procesu koalescencji. Wyniki przedstawione w artykule pokazują, że obecność surfaktantów wpływa na zmniejszenie przepływu wody w trakcie koalescencji, co jest związane z formowaniem nowych agregatów surfaktantów wewnątrz mostka między kroplami. Zmiany te prowadzą do zauważalnego spowolnienia tempa koalescencji, co ma istotne implikacje dla szeregu zastosowań, takich jak druk atramentowy czy technologie mikrofluidyczne, gdzie kontrola nad koalescencją kropli jest kluczowa. Pokazano ponadto że wyższe stężenia surfaktantów znacząco przedłużają tzw. termiczny reżim mostka, a przejście pomiędzy reżimem termicznym a bezwładnościowym staje się bardziej wyraźne.

Symulacje wskazują również na znaczący wpływ surfaktantów na strukturę i dynamikę procesu wzrostu mostka, co może prowadzić do nowych strategii w projektowaniu procesów przemysłowych, gdzie wymagana jest precyzyjna kontrola nad koalescencją kropli. Wyniki te otwierają nowe możliwości dla dalszych badań nad zjawiskami koalescencji w obecności surfaktantów oraz ich praktycznymi zastosowaniami w różnych dziedzinach technologii.

Pogłębioną analizę wpływu surfaktantów na proces koalescencji kropli zawiera praca [2], która jest naturalną kontynuacją pracy [1]. Wyniki badań ujawniają szczegółowy, uniwersalny mechanizm transportu surfaktantów podczas koalescencji, który zachodzi przy różnych stężeniach i rodzajach surfaktantów. W szczególności, podczas badania dynamiki procesu koalescencji zauważono, że inicjacja zazwyczaj następuje przez pojedyncze "uszczyplenie" spowodowane agregacją surfaktantów na powierzchni, a pozostałości surfaktantów są częściowo pochłaniane przez formujący się mostek między kroplami. Badanie potwierdza istnienie początkowego reżimu termicznego ze stałą szerokością mostka, po którym następuje późniejszy reżim bezwładnościowy, w którym szerokość mostka skaluje się mniej więcej jako pierwiastek kwadratowy czasu. Nie zaobserwowano dowodów na istnienie pośredniego reżimu lepkiego postulowanego przez niektórych badaczy. Koalescencja okazała się wolniejsza przy wyższych stężeniach surfaktantów, a badania wykazały pojawienie się dalszego spowolnienia o odmiennej naturze przy kilkukrotnie większych stężeniach niż krytyczne stężenie agregacji. Podsumowując, praca zapewnia kompleksowy opis koalescencji kropli zawierających surfaktanty, prezentując zarówno makroskopowe, jak i molekularne cechy charakterystyczne procesu, a także analizując transport masowy surfaktantów w różnych fazach koalescencji. Wyniki te mogą znacznie przyczynić się do lepszego zrozumienia i optymalizacji procesów wykorzystujących koalescencję kropli w różnorodnych zastosowaniach technologicznych i przemysłowych.

Praca [3] skupia się na badaniu kropli znajdujących się na powierzchni, których dynamika jest bardziej złożona niż w przypadku kropli swobodnych, gdyż zależy również od zwilżalności powierzchni. W badaniu wykazano, że w przypadku kątów zwilżania powyżej 90° , koalescencja tych kropli wykazuje duże podobieństwo do koalescencji kropli swobodnych, przy czym mostek tworzy się na pewnej wysokości nad substratem. Jeśli natomiast kąt zwilżania jest mniejszy niż 90° , kontakt tworzy się na powierzchni substratu, co pozwala cząsteczkom wody na bardziej aktywne uczestnictwo w koalescencji od jej początku. Jest to kolejny ważny aspekt ze względu na zastosowania, gdzie kontrola nad koalescencją ma kluczowe znaczenie.

Dalsze wyniki badania wskazują, że na powierzchniach silnie zwilżalnych, wysokość mostka koalescencyjnego wzrasta w reżimie bezwładnościowym zgodnie z prawem potęgowym, z wykładnikiem bliskim $2/3$ podczas gdy dla kątów zwilżania powyżej 90° , ten wykładnik wynosi $1/2$. Szybkość wzrostu mostka zwiększa się wraz ze zwilżalnością dla wszystkich stężeń surfaktantów, ale zauważono, że efekt ten przyspiesza słabiej w miarę wzrostu stężenia surfaktantów. Interesującym wynikiem jest również znaczne wydłużenie trwania początkowego reżimu termicznego na powierzchniach silnie zwilżalnych. Początkowy reżim termiczny trwa prawie dziesięciokrotnie dłużej w porównaniu z mniej zwilżalnymi powierzchniami, co wskazuje na znaczący wpływ charakterystyk powierzchni na dynamikę koalescencji.

Podsumowując, wyniki tej pracy dostarczają fundamentalnego wglądu w mechanizmy koalescencji nieruchomych kropli zawierających surfaktanty i demonstrowają, jak różne warunki zwilżalności mogą wpływać na dynamikę tego procesu. Takie zrozumienie ma istotne znaczenie zarówno teoretyczne, jak i praktyczne, szczególnie w kontekście zastosowań przemysłowych, takich jak druk atramentowy, mikrofluidyka oraz procesy oczyszczania wody, co jest kluczowe w technologiach separacji w przemyśle naftowym i gazowym. Wnioski z tej publikacji dostarczają cennych wskazówek dla projektowania bardziej efektywnych systemów w tych dziedzinach, podkreślając znaczenie właściwości powierzchni w kontrolowaniu zachowania kropli.

Wreszcie, praca [4] bada proces koalescencji kropli polimerowych umieszczonych na różnych typach podłoży. Celem pracy było zrozumienie, jak różne długości łańcuchów polimerów oraz zwilżalność substratu wpływają na dynamikę i mechanizmy koalescencji kropli. W pracy pokazano, że proces wzrostu mostka łączącego krople jest zdecydowanie wolniejszy w przypadku kropli polimerowych niż dla wcześniej badanych kropli z wody z domieszką surfaktantu. Ustalono też, że wzrost długości łańcucha polimerów prowadzi do spowolnienia procesu koalescencji. Ten wynik jest istotny, gdyż pokazuje, że drobne zmiany w strukturze molekularnej kropli mogą mieć duże znaczenie dla ich zachowania w kontakcie z różnymi powierzchniami. Praca zwraca również uwagę na różnice w dynamice zbliżania się dwóch kropli podczas koalescencji. Zwilżalność podłoża okazała się odgrywać większą rolę niż długość łańcucha polimerów w kropli, co sugeruje, że interakcje między kroplami a podłożem są kluczowe dla zrozumienia całego procesu. Mimo że zmienność parametrów takich jak długość łańcucha polimerowego wpływa znacząco na dynamikę kropli, profil gęstości i przepływy hydrodynamiczne pozostały niezmiennione niezależnie od eksperymentowanego scenariusza. Artykuł podkreśla także, że choć ogólna dynamika koalescencji może się różnić w zależności od długości łańcucha polimerów lub zwilżalności podłoża, profile gęstości i przepływu nie wykazują wyraźnej zależności od tych parametrów. Oznacza to, że choć warunki makroskopowe mogą wpływać na szybkość i efektywność koalescencji, mikroskopijne struktury i procesy zachodzące w kroplach zachowują pewną uniwersalność.

Podsumowując, praca ta wnosi nowe spojrzenie na proces koalescencji kropli polimerowych na stałych podłożach, co ma ważne implikacje dla technologii takich jak druk atramentowy czy mikrofluidyka. Wyniki te mogą przyczynić się do lepszego projektowania systemów wykorzystujących te technologie, poprzez umożliwienie bardziej celowego dobierania materiałów i warunków eksperymentalnych w celu optymalizacji procesów technologicznych.

Opisane wyżej prace charakteryzują się bardzo spójnym podejściem do problemu pod względem metodologicznym. Główną techniką używaną przez mgr. Arbabiego jest dynamika molekularna z wykorzystaniem gruboziarnistych pól siłowych, konstruowanych na bazie

metody SAFT (ang. Statistical Associating Fluid Theory), w której parametry potencjału są dostosowywane, aby odpowiadały makroskopowym właściwościom cieczy. Dynamika takich układów jest następnie śledzona z wykorzystaniem pakietu LAMMPS, a właściwości makroskopowe, jak również konfiguracje mikroskopowe, są dokładnie analizowane, aby wyłonić zależność dynamiki procesu koalescencji od parametrów układu, takich jak stężenie surfaktanta czy zwilżalność. Analiza jest przeprowadzona w sposób solidny i szczegółowy, nie doszukałem się w niej żadnych usterek merytorycznych.

To, czego trochę mi zabrakło w rozprawie, to pogłębiona dyskusja ograniczeń stosowanych modeli. Proces koalescencji, jak już to było dyskutowane, łączy w sobie skale mikro i makro, i dlatego można się spodziewać, że wyniki z jednej strony mogą być wrażliwe na wybraną metodę odwzorowywania oddziaływań mikroskopowych, a z drugiej – na rozmiary układu. Co do tego pierwszego punktu, to jako że wybrano model gruboziarnisty, interesujące byłoby zbadanie, jak wyniki takiego modelu, szczególnie dotyczące wczesnych etapów koalescencji kropeł z surfaktantami, porównywałyby się z wynikami modeli pełnoatomowych, zwłaszcza czy poszczególne etapy tego procesu są faktycznie dobrze odwzorowane w modelu gruboziarnistym. Wymagałoby to jednak konstrukcji modelu pełnoatomowego kropeł z surfaktantami, a następnie przeprowadzenia symulacji w ramach takiego modelu, co jest przedsięwzięciem niezwykle wymagającym obliczeniowo i bez wątpienia wykracza poza ramy niniejszego doktoratu.

Z drugiej strony, warto byłoby też zbadać, jak wyniki zależą od wielkości kropli, aby wykluczyć efekty skończonej wielkości. Mgr Arbabi komentuje w jednej z prac, że krople, mimo że są duże z punktu widzenia złożoności obliczeniowej, mogą być nadal za małe, by zaobserwować emergencję reżimu lepkiego z termicznego przed aktywacją reżimu bezwładnościowego. Myślę, że analiza tych efektów wzmocniłaby rozprawę.

Powyższe uwagi mają jednak charakter drobny i nie zmieniają wysokiej oceny recenzowanej rozprawy. Nie ulega dla mnie wątpliwości, że Rozprawa Doktorska mgr. Soheila Arbabiego stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego i spełnia wymagania ustawowe i zwyczajowe stawiane rozprawom doktorskim. Wnoszę o dopuszczenie mgr. Soheila Arbabiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

P. Szymura