

Rzeszów, 7 września 2008

Dr hab. Anna Kucaba-Pietal, Prof. nadzw. PRz
Zakład Mechaniki Płynów i Aerodynamiki
Wydział Budowy Maszyn i Lotnictwa
Politechnika Rzeszowska

Recenzja rozprawy doktorskiej

mgr. Agnieszki Małgorzaty Słowickiej:

„Badanie metodą dynamiki molekularnej powstawania wybranych nanostruktur w emulsjach”

Recenzja opracowana została na podstawie pisma z dnia 17 czerwca 2008 Pana Prof. dr hab. Kazimierza Piechóra, Sekretarza Rady Naukowej Instytutu Podstawowych Problemów Techniki Polskiej Akademii Nauk w Warszawie, w związku z przewodem doktorskim Pani mgr Agnieszki Słowickiej prowadzonym tamże.

1. Przedmiot recenzji

Rozprawa doktorska Pani mgr Agnieszki Słowickiej zatytułowana *Badanie metodą dynamiki molekularnej powstawania wybranych nanostruktur w emulsjach* liczy 88 stron. Zawartość pracy podzielono na trzy części. Praca zawiera również 49 rysunków, 3 tabele oraz spis literatury obejmujący 79 pozycji, w tym dwie współautorstwa Doktorantki.

2. Tematyka, cel i zakres pracy

W chwili obecnej technologie materiałowe należą do najbardziej obiecujących, a przez to najszybciej rozwijających się dziedzin nauki i techniki. Jedną z proponowanych nowoczesnych nanotechnologii do wytwarzania nanostruktur jest metoda wykorzystująca efekt gromadzenia się substancji na granicy faz emulsji. Emulsja spełnia rolę matrycy, na której powstaje struktura wytwarzanego nanomateriału.

Nanomateriały o określonej strukturze – zwane nanostrukturami - mają właściwości przewyższające klasycznie otrzymywane materiały; prowadzone są badania nad tworzeniem nowszych i lepszych. Znajdują one zastosowanie w różnych dziedzinach życia: w medycynie, w lotnictwie, itp.

Powstaje więc podstawowe pytanie w jaki sposób można świadomie projektować i wytwarzać nanostrukturę o określonych właściwościach i jakich substancji należy w tym celu użyć. Odpowiedź wymaga poznania i zrozumienia procesów, jakie zachodzą w skali molekularnej. Tematyka ta została podjęta w recenzowanej pracy.

Podstawowym celem, który stawia Autorka w rozprawie, jest znalezienie molekularnego modelu takich substancji, które w procesie osiadania na granicy faz emulsji utworzą strukturę graniczną, będącą pierwszym etapem tworzenia nanomateriału. Ponieważ tak drobne układy wymagają modelowania na poziomie atomowym, do opisu procesów zachodzących w cieczach posłużono się metodą Dynamiki Molekularnej.

Zakres pracy obejmuje między innymi:

- zaproponowanie modeli molekularnych substancji biorących udział w procesie tworzenia emulsji oraz określenie oddziaływań międzyatomowych charakteryzujących dynamikę układu,
- wykonanie symulacji tworzenia emulsji z tych substancji metodą dynamiki molekularnej,
- w oparciu o przeprowadzone wyniki symulacji metodą dynamiki molekularnej określenie warunków w jakich zjawisko osiadania substancji na granicy fazy emulsji może wystąpić,
- zaproponowanie kilku typów substancji, które – dzięki molekularnym właściwościom – mogłyby utworzyć pożądaną warstwę graniczną na granicy fazy emulsji,
- testowanie numeryczne zaproponowanych układów, celem znalezienia optymalnych kombinacji oddziaływań międzyatomowych, zapewniających powstawanie oczekiwanej nanostruktury,
- weryfikacja modeli molekularnych symulowanych ośrodków.

Uważam, że postawiony cel badań został trafnie sformułowany zarówno z naukowego jak i użytecznego punktu widzenia. Tematyka podjęta w recenzowanej pracy doktorskiej jest nowatorska i ma duże znaczenie teoretyczne i praktyczne, zaś zakres rozprawy jest w pełni uzasadniony.

3. Merytoryczna ocena rozprawy

Rozprawa doktorska Pani mgr Agnieszki Małgorzaty Słowickiej składa się z trzech części, powiązanych ze sobą merytorycznie oraz logicznie, tworzących spójną, zwartą całość. Jest napisana poprawnie, bardzo ładnym językiem, przejrzystie. Treść wzbogacona jest licznymi bardzo starannie wykonanymi ilustracjami ułatwiającymi przyswojenie wywodów. Jej struktura i układ są prawidłowe.

Pierwsza część ma charakter wprowadzający w ogólną problematykę nano- i mikromechaniki w aspekcie wytwarzania nanourządzeń oraz nanomateriałów.

Omówiono zarówno dziedziny, gdzie są wykorzystywane, jak również stosowane przy ich projektowaniu metody badawcze, zarówno doświadczalne jak i numeryczne. Podano także wybrane przykłady nanostruktur oraz sposoby ich wytwarzania.

Jest to część, w której Doktorantka wykazała się szeroką wiedzą, dobrym rozeznaniem oraz znajomością problemów występujących w omawianej dziedzinie.

Część druga rozprawy, zatytułowana „Tworzenie nanostruktur w emulsjach”, podzielona została na pięć rozdziałów.

W Rozdziale 1., stanowiącym część wprowadzającą w tematykę badań, przedstawiono podstawowe informacje dotyczące tworzenia nanostruktur w emulsjach oraz sformułowano szczegółowo cel pracy.

Rozdział 2. obejmuje zagadnienia związane z „narzędziem badawczym” zastosowanym przez Doktorantkę, zarówno z metodą Dynamiki Molekularnej jak i z programem Moldy, wykorzystanym w pracy do symulowania procesów tworzenia emulsji i nanostruktur wymienioną metodą.

W omawianym rozdziale przybliżono problemy modelowania pojawiające się przy prowadzeniu obliczeń metodą Dynamiki Molekularnej. Omówiono także podstawowe zagadnienia związane z modelami molekularnymi cząsteczek i sposobem opisu oddziaływań sił międzyatomowych. Przedstawiono również równania ruchu molekuł tworzących układ wielocząstkowy.

Następnie w rozdziale opisano działanie programu Moldy oraz omówiono metody weryfikacji symulacji komputerowych zjawisk badanych metodą Dynamiki Molekularnej.

Po przedstawieniu wzorów Green-Kubo na obliczanie wartości makroskopowych współczynników transportu płynu na podstawie wyników uzyskanych z symulacji ruchu molekuł, oraz po analizie zjawiska będącego przedmiotem badań, przyjęto do weryfikacji modelu osiadania substancji na granicy faz emulsji dwie wielkości makroskopowe: dynamiczny współczynnik lepkości płynu i wartość napięcia powierzchniowego. Dodatkowo jeszcze zdecydowano się na wykreślanie promieniowej funkcja rozkładu (RDF) na podstawie wyników symulacji.

Uważam, że zaprezentowano tutaj w zwartej formie ogólne informacje dotyczące wymienionych zagadnień. Bardzo starannie przedstawiono metody weryfikacji modelu molekularnego ośrodka. Moim zdaniem wybór parametrów do weryfikacji symulacji badanego zjawiska wydaje się być właściwy. Niestety, nie wspomniano tutaj o podstawowym parametrze jakim jest gęstość, weryfikującym każdy modelowany molekularnie ośrodek, być może ze względu na oczywistość tego faktu.

W Rozdziale 3. przedstawiono wyniki pierwszego etapu badań – modelowania separacji cieczy w emulsji.

Najpierw rozpatrywano modelowanie separacji w emulsji utworzonej z dwóch cieczy prostych. Ich rozdzielenie uzyskano poprzez wykorzystanie różnych wartości tzw. sparametryzowanego potencjału Lennarda-Jonesa. Następnie badano proces tworzenia kropli wody w próżni z wykorzystaniem modelu molekularnego TIPS2 jako molekuly wody. Etapem końcowym eksperymentów numerycznych była symulacja emulsji utworzonej z wody i oleju. Symulowano zarówno tworzenie się kropli oleju w wodzie jak

i kropli wody w oleju. Badania pokazały, że jedynie emulsja utworzona z kropli oleju w wodzie jest stabilna. Przeprowadzono weryfikację modeli molekularnych oleju i wody.

Pozytywnie oceniam przyjętą strategię badawczą polegającą na modelowaniu separacji w emulsji przechodząc od modeli cieczy najprostszych do modeli złożonych, jak również pomysł wykorzystania sparametryzowanego potencjału Leonarda-Jonesa. Wysoko oceniam przeprowadzoną analizę symulacji tworzenia kropli wody w oleju, jak również oleju w wodzie oraz umieszczenie kadrów wizualizujących symulację. Zanważenie przez Doktorantkę roli, jaką odgrywa własność polarności cieczy przy tworzeniu nanoemulsji uważam za bardzo cenne.

Nie jestem jednak przekonana, czy model cieczy nazywanej olejem, przedstawiony w pracy, nie jest zbyt dużym uproszczeniem porównywanego z nim – w celu weryfikacji – oleju silikonowego. Wątpliwości moje dotyczą przyjętej masy molekularnej oleju (18 amu) oraz całkowitego pominięcia dipolarności oleju. Być może policzenie gęstości pozwoli wyjaśnić tę kwestię.

W Rozdziale 4. przedstawiono bardzo ciekawe wyniki symulacji modelowania warstwy surfaktantu między fazami emulsji utworzonej z wody i oleju. Przeprowadzono szczegółową analizę wpływu modelu molekularnego surfaktantu na proces osiadania. Symulacje prowadzono w różnych konfiguracjach celem zbadania stabilności rozdzielania faz emulsji, a także dla zbadania zachowanie się emulsji w kontakcie z surfaktantem.

Doktorantka zaproponowała modele molekularne zarówno limonenu jak i surfaktantu, które następnie wykorzystwała do symulacji badanego zjawiska, jak również przeprowadziła szczegółową analizę symulacji tworzenia kropli oleju w wodzie oraz przemieszczania się molekuł surfaktantu. Następnie model molekularny surfaktantu był modyfikowy celem uzyskania efektu osiadania.

Rozdział 5. zawiera główne wyniki badań nad znalezieniem substancji tworzącej warstwę stałą między fazami emulsji. Jako pierwszą substancję testowano nanopyłki kwarcu. Wyniki badań pokazują, że nie uzyskano dla kwarcu pożądanego efektu osiadania między fazami emulsji. Symulacje osadzania atomów węgla na granicy faz emulsji również zakończyły się niepowodzeniem. Modyfikacja modelu atomowego węgla również nie spowodowała efektu jego osiadania. Pożądany efekt tworzenia warstwy stałej na granicy emulsji uzyskano stosując nanopłatki sadzy.

Symulacje wykonano dla dwóch rodzajów emulsji. Do utworzenia pierwszej wykorzystano model oleju opisany w poprzednim rozdziale oraz model wody TIP2P, drugi rodzaj emulsji utworzono z tejże wody oraz limonenu. W rozdziale tym zamieszczono również wyniki symulacji surfaktantu w „limonenowej” emulsji.

Przyjęty tok postępowania uważam za twórczy i oryginalny i wykazuje on zdolność Doktorantki do rozwiązywania złożonych problemów. Godny podkreślenia jest fakt, że podchodzi ona do każdego zagadnienia bardzo wnikliwie i bardzo starannie formułuje wnioski analizując wyniki poszczególnych etapów badań. Substancją osiadającą na granicy faz emulsji utworzonej z oleju i wody okazały się być nanopłatki sadzy. Tym samym założony cel pracy został zrealizowany

Rozprawę kończy Część trzecia podsumowująca uzyskane rezultaty oraz wskazująca możliwości dalszych kierunków badań.

4. Uwagi polemiczne

Analiza treści pracy skłania do stwierdzenia, że pewne poruszone w niej kwestie powinny zostać przedyskutowane bądź sprecyzowane.

- W Rozdziale 3, str. 32 nazywany jest modelem wody jednoatomowy model cieczy prostej bez ładunków. Takie sformułowanie wydaje mi się niezbyt trafne, ponieważ wyróżniającą cechą wody jest jej dipolarność. Istnieje wiele modeli molekularnych wody. Zestawienie najważniejszych 25 można znaleźć, dla przykładu, na stronie: www.lsbu.ac.uk/water/, gdzie również znajdują się odnośniki do prawie 800 prac, które ukazały się dotychczas na temat modelowania molekularnego wody. Wszystkie modele zawierają ładunki elektryczne. Jednoatomowy model cieczy prostej mógłby reprezentować argon (ale przy innej temperaturze).
- Jednym z podstawowych parametrów weryfikujących fizyczny materiał modelowany molekularnie jest jego makroskopowa gęstość, obliczana na podstawie masy molekuly i rozmieszczenia molekuł. Celowe wydaje się przeprowadzenie takich obliczeń dla materiałów rozpatrywanych w rozprawie. Warto może też zobaczyć czy zmieniła się gęstość wody/oleju gdy stała się kroplą.
- W pracy bardzo dokładnie opisywana jest fizyczna strona badanego zjawiska, co jest dużą zaletą tej pracy. Niemniej odczuwam pewien niedosyt na temat szczegółów obliczeń, które można było zawrzeć choćby w załączniku:
 - jak liczone średnie (z ilu przebiegów) celem wyznaczenia współczynników lepkości z wzorów Green-Kubo ?
 - z jakim krokiem czasowym były prowadzone obliczenia?
 - jaki był czas obliczeń potrzebny do ustalenia stanu równowagi?
- Stwierdzenie Autorki (str 32, ostatni akapit) „Próbując znaleźć najprostszy model dipolarny posłużono się w pierwszym podejściu molekułą jednoatomową, na której umieszczono dwa ładunki elektryczne po przeciwnych stronach atomu.” wymaga wyjaśnienia czy jest to fizycznie realizowalne.
- Uważam również, że wartości ciśnienia w rozprawie powinny być podawane w jednostkach SI.

Powyższe uwagi mają charakter polemiczny i porządkujący i nie wpływają na bardzo wysoką ocenę rozprawy, która jest pionierska w tej dziedzinie.

5. Ocena końcowa rozprawy doktorskiej

Rozprawa doktorska Pani mgr Agnieszki Małgorzaty Słowickiej prezentuje rozwiązanie złożonego problemu naukowego z zakresu nanotechnologii jakim jest tworzenie nanostruktur w emulsjach. Wyniki przedstawione w pracy pokazują, że Autorka osiągnęła zamierzony cel i wykazała dużą dojrzałość badawczą przy jego realizacji. W rozprawie, stosując metodę Dynamiki Molekularnej wykazano możliwość tworzenia nanostruktury poprzez osiadanie nanopłatków sadzy na granicy faz emulsji utworzonej z oleju i wody.

Realizując rozległy program badań Doktorantka wykazała się dużą pomysłowością i pracowitością, sięgała po wiedzę z różnych dziedzin. Uzyskiwane wyniki analizowała z wielką starannością i dużą dozą krytycyzmu. Trafnie formułowała wnioski i wykazała się zdolnością do samodzielnej pracy naukowej.

Przedstawione nowatorskie podejście do problemu z zastosowaniem współczesnych technik komputerowych wskazuje zarówno drogę umożliwiającą projektowanie nanomateriałów jak również poszerza zakres zastosowań metody dynamiki molekularnej. Obecnie metoda dynamiki molekularnej stosowana jest m.in. przy projektowaniu leków.

6. Wniosek końcowy

Po zapoznaniu się z przedstawioną rozprawą mgr Agnieszki Małgorzaty Słowickiej „Badanie metodą Dynamiki Molekularnej powstawania wybranych nanostruktur w emulsjach” stwierdzam, że rozprawa ta stanowi oryginalne rozwiązanie trudnego problemu naukowego i spełnia wymagania określone Ustawą o Stopniach i Tytule Naukowym z dnia 14 marca 2003 (Dz.U. Nr 65 poz. 595).

Wnoszę zatem o dopuszczenie jej o publicznej obrony.

A. Digital