

Bydgoszcz, 2 maja 2016

Prof. zw. dr hab. Adam Gadomski  
Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy  
Instytut Matematyki i Fizyki  
Zakład Fizyki, Zespół Modelowania  
Procesów Fizykochemicznych  
Kaliskiego 7/421, 85-796 Bydgoszcz  
Tel./Fax: 52-3408697(...43)  
Email: agad@utp.edu.pl

## Recenzja

rozprawy doktorskiej Pana Magistra Pawła Jana Żuka  
pt. DYNAMIKA PŁYNÓW ZŁOŻONYCH W PRZEPŁYWACH I POLACH  
ZEWNĘTRZNYCH,  
wykonanej pod kierunkiem dr. hab. Piotra Szymczaka, prof. nadzw. UW  
w Instytucie Fizyki Teoretycznej Wydziału Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego

Pan Magister Paweł Jan Żuk w przedstawionej do oceny rozprawie doktorskiej stara się w sposób systematyczny i dobrze umotywowany odpowiedzieć na pytanie: Jak przepływ cieczy zmienia warunki agregacji (makro)molekularnej zachodzącej w zawieszynie?

Przedłożona do oceny praca doktorska składa się ze 147 stron i zawiera pięć rozdziałów, cztery rozdziały dodatkowe A-D oraz spis literatury, w którym umieszczono 157 pozycji. Praca zawiera ponadto 58 rysunków oraz 7 tabel.

W spisie literatury Autor podaje cztery prace, których jest współautorem, a mianowicie, pozycje nr 63, 87 (pierwszy autor), 62 oraz 64 (trzeci autor), opublikowane w renomowanych periodykach z zakresu fizycznych podstaw mechaniki płynów (J. Fluid Mechanics, dwukrotnie w latach 2013 i 2014), fizyki chemicznej: J. Chem. Physics (2014) oraz fizycznych podstaw biologii: Phys. Biology (2012).

Rozdział 1 stanowi wprowadzenie do zakresu pojęciowego i notacji matematycznej używanej w pracy; m. in. definiuje on płyn złożony, w tym zawieszinę (np., mleko), za pomocą pewnej liczby przykładów. Zawiera on również systematyczne wyszczególnienie podstawowych skal czasowych i przestrzennych, istotnych z punktu widzenia przepływów ścinających w zawieszynie. W rozdziale tym występują również równania ruchu płynów, które dla małych liczb  $Re$  i w reżimie stacjonarnym przepływu są równaniami Stokesa dla przepływu nieściśliwego cieczy lepkiej. Wówczas układ przepływowy traktowany w małych skalach przestrzennych jest izotermiczny, tzn. nie występują lokalne przepływy energii cieplnej, stowarzyszone z przepływem masy płynu. Przepływy są głównie modyfikowane polem sił zewnętrznych, a warunki przepływu indukują efekt agregacji cząstek; chodzi tutaj głównie o agregację cząstek (bio)polimerowych, jak choćby fibryle. Agregacja fibrylarna jest bardzo ważna z punktu widzenia zrozumienia – zarówno przyczyn (hipoteza), jak również skutków (dowodzone eksperymentalnie) – chorób o charakterze neurodegeneracyjnym, np. Alzheimer, Parkinson, Creutzfeldt-Jacob, cukrzyca typu II, itp.

Rozdział 2 zawiera opis dynamiki płynu z użyciem równań Stokesa, prezentowanych jako liniowe (tensorowe) relacje hydrodynamiczne, zawierające prędkości liniowe i kątowe cząstek płynu, analogiczne do tych, które zastosował Lars Onsager jako związki strumień-siła w termodynamice stanów bliskich równowagi, równ. 2.1-2.2. Oddziaływania hydrodynamiczne modelowane są jako oddziaływania binarne w zakresie przybliżenia Rotne-

Pragera-Yamakawy, a ich główną miarą w przepływie jest dodatnio określona macierz mobilności, dana przez macierz odwrotną tarcia wewnętrznego płynu; wyznacza się także dodatkowo tensor zaburzenia przepływu ścinającego  $C$ . Wyznaczono macierze mobilności w pustej przestrzeni bez oddziaływań hydrodynamicznych oraz z oddziaływaniami hydrodynamicznymi dla przekrywających się kul (wyniki dla różnych geometrii mnożna znaleźć w pracy nr 64) z translacyjnym i rotacyjnym stopniem swobody ruchu.

Rozdział 3 dotyczy agregacji rozrzedzonej zawiesiny w przepływie ścinającym. Agregację tę badano zarówno przy użyciu metod analitycznych, jak i numerycznych, z wykorzystaniem symulacji komputerowych. Do opisu dynamiki jej stanów zagregowanych użyto równania Smoluchowskiego dla pary cząstek (kul), których ruch opisuje się poprzez względne położenie pary, stanowiące tutaj zmienną stochastyczną. W języku chemii fizycznej równanie Smoluchowskiego opisuje ewolucję pola koncentracji cząstek wokół jednej wyróżnionej cząstki.

W celu dokonania właściwej interpretacji wyników symulacji komputerowych w przybliżeniu asocjacji twardych kul, przeprowadzono wpięrw rozważania teoretyczne w tym zakresie. Bez uwzględnienia przepływu ścinającego oraz potencjału oddziaływań cząstek parami na odległość, rozwiązano równanie Smoluchowskiego z niezależną zmienną radialną. Jako tempo asocjacji przyjęto strumień cząstek i uzyskano klasyczny wynik analityczny, z asymptotycznym zanikiem strumienia w domenie czasowej, jak odwrotność pierwiastka kwadratowego ze zmiennej czasowej  $t$ . Ten sam tok myślowy i sposób rozwiązania powtórzono z uwzględnieniem oddziaływań hydrodynamicznych, używając przybliżenia Rotne-Pragera-Yamakawy. W tym celu zmodyfikowano równanie Smoluchowskiego, przepisując je w postaci bezwymiarowej i z uwzględnieniem w nim liczby Peckleta ( $Pe$ ) jako parametru. W obszarze małych liczb  $Pe$  zaobserwowano dwa reżimy w badanym zjawisku: (i) gdy dyfuzja wraz z oddziaływaniami dominuje nad adwekcją oraz (ii) gdy adwekcja i dyfuzja przebiegają w sposób porównywalny. Udało się zaproponować swoiste zszycie tych dwóch reżimów, aby uzyskać w ten sposób tempo asocjacji twardych kul z uwzględnieniem oddziaływań hydrodynamicznych oraz binarnych międzycząsteczkowych (pomiędzy parami cząstek). Tempo to mierzone za pomocą strumienia cząstek o określonej koncentracji jest zależne od pierwiastka kwadratowego z liczby  $Pe$ ; liczba  $Pe$  stanowi stosunek czasu unoszenia cząstki przez dyfuzję do odpowiednika tego czasu, gdy cząstka jest unoszona przez przepływ. W obszarze dużych liczb  $Pe$  (z dominacją adwekcji nad dyfuzją) uzyskano – niezależnie od włączenia bądź wykluczenia oddziaływań hydrodynamicznych – wynik, w którym „strumieniowe” tempo asocjacji jest proporcjonalne do wartości liczby  $Pe$ , tj. zależy liniowo od  $Pe$ . Równanie 3.86 w niniejszej rozprawie doktorskiej jest ważną próbą fenomenologiczną połączenia dwóch skrajnych temp asocjacji, dla małych i dużych  $Pe$ , co prowadzi do zaproponowania formuły na tempo asocjacji kul w zakresie umiarkowanych wartości  $Pe$ . Potwierdzeniem tak udanej próby fenomenologicznie uzyskanego tempa asocjacji są wyniki precyzyjnie przeprowadzonych symulacji komputerowych, rys. 3.10 i 3.11; dla nich wybrano periodyczne warunki brzegowe, co daje sensowną bliskość w interpretowaniu ich z użyciem uzyskanych rozwiązań analitycznych.

W agregacji zawiesiny koloidalnej, w ocenianej rozprawie skierowano uwagę na dwa istotne aspekty problemu, rozpoczynając od podejścia Smoluchowskiego, opartego o prawo działania mas (równ. 3.99), a wskazującego na łączenie się i odłączanie od siebie w określonym tempie klastrów/cząstek o określonej wielkości, w reżimie dynamiki Brownowskiej. Warto tutaj wzmiankować, a nie uczyniono tego wyrażnie w rozprawie, że równ. 3.98, mówiące o prostej proporcjonalności pomiędzy stałą szybkości reakcji chemicznej (łączenia/odłączania klastrów), a współczynnikiem dyfuzji, obowiązuje dla układów trójwymiarowych, dobrze mieszających się, a nie jest słuszne dla układów niskowymiarowych o charakterze heterogenicznym (z restrykcją w postaci ułamkowego rzędu

reakcji chemicznej); por. R. Kopelman, „Fractal Reaction Kinetics”, Science wol. 241, 1620-1626 (1990). Inne ważne podejście, które można przypisać Kirkwoodowi dotyczy wyznaczenia współczynnika dyfuzji zlepka fraktalnego, spełniającego głównie warunki statystyczne dołączania jednostek budulcowych, zgodnie ze statystyką Poissona, co prowadzi do odwrotnej proporcjonalności współczynnika dyfuzji nie tylko do wartości promienia bezwładności zlepka, lecz zawiera również w potęgze tej relacji wymiar fraktalny, por. równ. 3.87 oraz 3.96-3.97.

Rozdział 4 dotyczy agregacji zawiesiny o skończonym ułamku objętościowym, tj. poza zakresem reżimu bardzo małego rozcieńczenia płynu. Dużą uwagę zwrócono w nim na morfologię i parametry kształtu powstających w reżimach z uwzględnieniem i bez uwzględnienia oddziaływań hydrodynamicznych, rozmaitych zlepków kul, zauważając, że w przypadku pierwszym wymiar fraktalny  $f$  nie jest dobrą miarą opisu szczegółów kształtu zlepka. Sytuacja przedstawia się w tym przypadku podobnie, jak w pewnych pracach nad modyfikacją zlepków DLA (*diffusion limited aggregation*) powstających w elektrochemicznych celkach Petriego dla układów niepolimerowych, zawierających jony siarczanu cynku, por. praca w Phys. Rev. B pt. Aggregation under a forced convection flow, wol. 46, str. 11445-51 (1992), autorstwa L. Lopez-Tomas i in. W pracy tej zarówno przepływ stały, jak i przepływ ścinający (zob. Fig. 3 tamże) nie zmieniały istotnie numerycznych wartości  $f$ , tj. wymiaru fraktalnego zlepka typu DLA.

Bardzo istotnym wynikiem zawartym w tym rozdziale rozprawy jest obserwacja (na podstawie przeprowadzonych symulacji komputerowych) uzależnienia morfologii w przepływie i z (nie)uwzględnieniem oddziaływań binarnych od pewnej krytycznej liczby jednostek konstytucyjnych (monomerów-kul). Powyżej tej liczby, gdy zaaplikować przepływ ścinający, a wyłączyć oddziaływania, to niezależnie czy mamy do czynienia np. z 20 pojedynczymi monomerami, czy też czterema łańcuchami kulek, po pięć w każdym z nich, to układ jako całość zachowuje się podobnie, tzn. wyciąga się wzdłuż kierunku przepływu, przyjmując, rzecz jasna, że przepływ jest dostatecznie silny. Gdy z kolei włączymy oddziaływanie binarne, to układ niezależnie od tego czy rozproszony w luźny zlepek monomerów czy też uformowany w przypominające fibryle bądź włókna liniowe łańcuchy kulkowe (z trzymającym te kulki jako całość potencjałem harmonicznym), dąży do właściwego minimum energetycznego, tj. związa się do stanu globularnego. Bardzo trafnie i konkretnie, a w odniesieniu do białek, takie kolektywne zachowania skupisk monomerów (białkowych) podsumowano w pracy pt. Hydrodynamic effects in proteins (Topical Review), J. Phys. Cond. Matter, wol. 23, str. 033102 (jako pierwsza) z roku 2011, autorstwa P. Szymczaka i M. Cieplaka. Z niej można także wydedukować, że przepływy mają zdolność do rozciągania cząsteczek białkowych, trochę podobnie jak można tego dokonać w eksperymencie na białkach za pomocą AFM (mikroskopu sił atomowych).

Proces agregacji zawiesiny o skończonym ułamku objętościowym jest procesem złożonym i trudno na gruncie przeprowadzonych badań numerycznych i symulacji komputerowych o inne wnioski niż te, które zasugerowano powyżej – w rozdz. 4 przebadano wiele miar wzmiankowanego procesu agregacji, jak również starano się przeanalizować zmienność tych miar, tzn. w jakim kierunku one mogą ewoluować. Specyficznie, a w odniesieniu do białek, potwierdzono, że występuje liniowy wzrost tempa agregacji dla małych prędkości ścinania. Ponadto, zauważono, że występuje maksymalne tempo agregacji w funkcji ścinania. I wreszcie, że agregacji nie uda się przeprowadzić, gdy prędkość ścinania jest zbyt duża.

W rozdziale 5, stanowiącym podsumowanie pracy, zawarto trzy podrozdziały, które kolejno zwracają uwagę czytelnika na niewątpliwe osiągnięcia pracy. Po pierwsze, zwrócono uwagę na rozwiązania metodologiczne tej pracy, tj. połączenie dedykowanej problemowi analityki z użyciem metod numerycznych, włączwszy w to otwarte źródła zawierające dostępne programy i/lub kody (HYDROMULTIPOLE – rodzime, z IPPT PAN Warszawa; OpenFoam

– do rozwiązywania równań różniczkowych); autor tej recenzji nazwałby to podejściem hybrydowym do rozwiązania problemu. Po drugie, położono nacisk na istotne novum w podejściu do symulacji komputerowych, w których zastosowano wiele użytecznych technicznie i merytorycznie zabiegów o charakterze udokładniającym, przyspieszającym oraz omijającym, jak rafy (dla statku), artefakty numeryczne, mogące w najgorszym razie dać niefizyczny wkład do rozwiązań. Ciekawa też jest wynikająca z tych symulacji obserwacja o skalowania się krótkoczasowego współczynnika dyfuzji albo z odwrotnością liczby monomerów (bez oddziaływań hydrodynamicznych), bądź też z odwrotnością w potęgę jedna trzecia z tej samej liczby. Implicite, można i z tego faktu wysunąć wniosek, iż już od pierwszych stadiów procesu agregacji w przepływie, oddziaływania hydrodynamiczne próbują pełnić rolę strukturalnie porządkującą, zmniejszając entropię konfiguracyjną, a być może również (istotnie) stopień upakowania układu. (Luźną, aczkolwiek długoczasową analogię badanych procesów autor tej recenzji zauważa w pracy A. G. i in., *Chemical Physics* 310, 153–161 (2005).) Po trzecie, jeszcze raz podkreślono obecność w zachowaniu układów agregujących w przepływie trzech wyżej wyszczególnionych właściwości tych układów.

Reasumując, rozprawa doktorska Pana Magistra Pawła Jana Żuka jest bardzo ciekawa w swojej treści i zawiera poważny wkład pracy własnej samego jej Autora, który wszechstronnie połączył trudne, analityczno-symulacyjne metody o charakterze hybrydowym, aby podjąć się rozwiązania złożonego problemu agregacji miętko-materialnej w przepływie. Przy okazji niejako, podjął bardzo istotny temat, o kapitalnym znaczeniu zarówno dla technologii współczesnej, jak również dla ochrony zdrowia (choroby neurodegeneracyjne). Pracę wykonał na tyle szczegółowo, że umożliwia to jej kontynuację zarówno przez Autora, jak i odpowiednio przygotowanych innych badaczy.

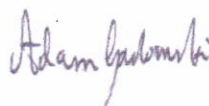
Z nielicznych drobnych niezwykle mankamentów rozprawy można wymienić nazbyt spersonifikowany jej styl, np. że rozdział X wyklada temat Y – takich form się w rozprawie raczej nie używa i trochę technicznie ta forma pewną kalką ze znanego języka obcego. Referencje literaturowe zawierają określone usterki techniczne, wynikające z nazbyt chętnego używania przy redagowaniu dokumentu nawyku skracającego redakcję pracy typu kopiuj-wklej, stąd chyba siedem błędów w słowie ang. Journal (jest Jornał, brak litery 'u'). Prawdopodobnie we wzorze 1.2 po lewej stronie ma być znak plus, bo stosowanie twierdzenia Gaussa-Ostrogradzkiego nie zmienia nam znaku we wzorze 1.1. Wzór 4.32 jest niedokończony, bo powinien zawierać czynnik mnożący 10. Wzór 5.1 ma formalnie nieokreślone stałe C, w szczególności stałą całkowania. Z kolei, w dodatku D stała C określono jako zależną od szczegółów budowy fraktala: można tu było podać przykład, bo mówimy tu tylko i aż o fraktalach samopodobnych, którego w ogólności cechuje tylko jedna liczba – wymiar fraktalny  $f$ ? Są to jednak (może poza fragmentami osobliwym stylem pisanja rozprawy) bardzo nieliczne techniczne usterki tej rozprawy, a takie zdarzają się w każdej rozprawie, w szczególności, gdy zawiera ona takie bogactwo materiału badawczego.

## PODSUMOWANIE I WNIOSKI KOŃCOWE

W podsumowaniu recenzji, uważam, że praca doktorska Magistra Pawła Jana Żuka stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego i potwierdza Jego ogólną wiedzę teoretyczną i praktyczną w zakresie objętym znajomością fizyki ośrodków ciągłych, elementów mechaniki statystycznej oraz hydrodynamiki oraz umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej w zakresie złożonych układów agregujących w przepływie, o bardzo dużym potencjalnym znaczeniu praktycznym, np. w naukach biomedycznych lub w

nanotechnologii. Stanowi to podstawę do stwierdzenia, że powierzona mi do recenzji rozprawa doktorska spełnia w całej rozciągłości wymogi stawiane rozprawom doktorskim zgodnie z art. 13 Ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki, wraz z późniejszymi zmianami. W związku z powyższym wnioskuję do Rady Wydziału Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego o dopuszczenie Pana Magistra Jana Pawła Żuka do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Jednocześnie wnioskuję, w przypadku zdanych na odpowiednio wysokim poziomie egzaminów, o wyróżnienie przez Radę Wydziału Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego przedstawionej mi do oceny pracy doktorskiej.

Adam Gadomski



**Prof. dr hab. A. Gadomski**  
UTP, IMiF-ZF, Grupa MPFCh  
Kaliszkiego 7, 85-796 Bydgoszcz