

Warszawa, 14.02.2015

Prof. dr hab. Tomasz Kowalewski  
IPPT PAN, Warszawa  
Zakład Mechaniki i Fizyki Płynów

## RECENZJA

pracy doktorskiej mgr. Adriana Kordosa nt.  
*„Modelowanie hydrodynamik i transportu masy w kolumnach chromatograficznych metodą dynamiki molekularnej”*  
wykonana na zlecenie Rady Wydziału Politechniki Rzeszowskiej

### Charakterystyka pracy

Praca doktorska mgr. Adriana Kordosa została wykonana pod opieką dr hab. Anny Kucaby-Piętal, profesora Politechniki Rzeszowskiej. Tematyka pracy dotyczy analizy procesów przepływowych i wymiany masy na poziomie molekularnym w kolumnach chromatograficznych. Praca ma charakter numeryczny, wskazuje na możliwości wykorzystania metody dynamiki molekularnej do analizy zjawisk przepływowych i chemicznych na granicy płynu i ścianki porów kolumny chromatograficznej. Autor pracy przeprowadził wszechstronną analizę możliwości zastosowania w takich kolumnach kodów metody dynamiki molekularnej dla analizy i ewentualnej optymalizacji procesów separacji składników roztworu, proponując własne rozwiązania numeryczne przeprowadza symulacje przepływów trwających od 15 000 000 do 30 000 000 kroków czasowych, co odpowiada 15-30 nanosekundom rzeczywistego przepływu. Symulacje przeprowadzono dla ośmiu konfiguracji przepływowych:

- zmieniając wymiar nanopora (50 Å i 70 Å),
- zmieniając rodzaj ścianki (czysta, pokryta częściowo ligandami i na całej powierzchni),
- wybierając dwa różne analizowane składniki roztworu (fenol i n-octadecylbenzen).

Rezultaty obliczeń przedstawiono w postaci licznych wykresów, obrazów struktur molekularnych i profili prędkości przepływu, a zakończono dyskusją podsumowującą wyniki pracy.

### Główne osiągnięcia pracy to:

- wyznaczenie potencjałów modelu molekularnego fenolu,
- wyznaczenie potencjałów modelu molekularnego n-octadecylbenzenu,
- budowa modelu molekularnego ligandów n-octadekanu,
- opracowanie modelu molekularnego mieszaniny wody i fenolu,

- opracowanie modelu molekularnego mieszaniny wody i n-octadecylbenzenu,
- przygotowanie programu dynamiki molekularnej i zrealizowanie pionierskich obliczeń przepływu w okolicach nanopora dla badanych zmian parametrów geometrii i substancji,
- wskazanie na gruncie symulacji wykonanych metodą dynamiki molekularnej, że struktura molekularna analitu dodawanego do wody wpływa na jego oddziaływanie hydrodynamiczne z wnętrzem nanoporów i powoduje modyfikacje lokalnego pola przepływu,
- stwierdzenie, że geometria nanopora (średnica), ale również efekty powierzchniowe wlotu do nanopora, mają istotny wpływ na proces transportu analitu, a więc wydajność kolumny chromatograficznej,
- wskazanie, na istotny wpływ geometrii pokrycia ligandem ścianki nanoporu na hydrodynamikę przepływu w jego okolicy i proces separacji analitu,
- wyjaśnienie, na gruncie zjawisk przepływowych występujących w skali nanopora, problemu rozmycia charakterystyk separacji chromatograficznej przy wzroście jego wymiaru.

Powyższe rezultaty otrzymano przeprowadzając kilkadziesiąt czasochłonnych symulacji komputerowych, wykonanych zmodyfikowanym programem dynamiki molekularnej *Lammps*. Wyniki przedstawiono w pracy liczącej 104 strony, zawierającej wstęp z przeglądem literatury, opis problematyki zastosowania metody dynamiki molekularnej do zagadnienia hydrodynamiki kolumny chromatograficznej, omówienie metody dynamiki molekularnej, opis geometrii rozpatrywanych elementów kolumny w postaci nanoporów w materiale wypełniającym, oraz wyniki obliczeń wraz z podsumowaniem.

Praca jest przygotowana bardzo starannie pod względem edytorskim, zarówno tekst jak i rysunki nie zawierają istotnych błędów. Niektóre jej fragmenty wymagają jednak zmiany przed opublikowaniem.

- Na wstępie pracy brakuje definicji podstawowych oznaczeń występujących później w tekście. Podstawowy dla dynamiki molekularnej termin RDF, występujący chyba na osi 20% rysunków, został zdefiniowany dopiero w rozdziale końcowym.
- Warto byłoby na schemacie struktury obliczeń (Rys. 3.1) zaznaczyć miejsca „termostatowania” procesu. Dowiadujemy się o tej procedurze dopiero w rozdziale końcowym.
- Z edytorskich mankamentów, to m.in. nieistniejące rysunki, do których są odwołania w tekście (np. rys. 4.16 a i b), niezbyt szczęśliwe sformułowania (np. zastąpić słowo „zamodelowanie”- na opracowanie modelu, poprawić definicję średniej prędkości u na str 12, przenikalność próżni – dodać dielektryczna str. 30, itp).
- Poprawienia wymagają niektóre nieczytelne tabele i rysunki (np. rys. 4.6, 5.13, 5.14, 5.20).
- W rozdziale 4.6 i następnych dokonano weryfikacji modelu numerycznego, pokazując liczne rozkłady funkcji RDF otrzymane z obliczeń własnych. Ale weryfikacja, jako rezultat porównań, jest kwitowana dość lakonicznym stwierdzeniem „... porównując z rysunkiem w pracy [xx], możemy stwierdzić dobra zgodność ...”. Czytelnik pracy nie jest zobowiązany (i często nie ma możliwości) sięgania do cytowanych prac, tak aby porównać rysunki i dokonać oceny ilościowej ich zgodności. Należałoby te cytowane wyniki nanieść na własny wykres, lub przynajmniej scharakteryzować bliżej, co oznacza wg. Autora „dobra zgodność”.

## Ocena pracy

Jest to oryginalna i wartościowa praca, napisana zwięźle i przejrzysto, zilustrowana licznymi wykresami i rysunkami. Praca dotyczy aktualnego i ważnego zagadnienia inżynierii chemicznej. Jest przykładem współczesnego trendu interdyscyplinarnego rozwiązywania złożonych problemów technicznych. Mimo rozwoju metod obliczeniowych, rozwoju naukowych podstaw interpretowania zjawisk w skalach mikro i nano, wiele zagadnień inżynierskich jest nadal rozwiązywane w sposób uproszczony, bazując na empirycznych współczynnikach i uproszczonych równaniach transportu. Przykładem są zagadnienia przepływowe i chemiczne odpowiedzialne za funkcjonowanie kolumn chromatograficznych. Dlatego istotne jest, że doktorant podjął się trudnego i pracochłonnego zadania zrozumienia podstaw fizycznych zjawisk odpowiedzialnych za oddziaływania separowanych składników z umieszczanymi w komorach chromatograficznych materiałami porowatymi. Zaproponowana i zaimplementowana metoda numeryczna dynamiki molekularnej pozwala na znalezienie odpowiedzi na często zadawane pytanie, dlaczego ten a nie inny materiał porowaty sprawniej funkcjonuje w danej kolumnie chromatograficznej. Zdobywana przez dziesiątki czy nawet setki lat wiedza empiryczna przestaje nam już wystarczać, wprowadzanie nowych materiałów wymaga przeprowadzenia kosztownych eksperymentów, często oferujących tylko rezultaty istotne dla wybiórczej konfiguracji. Dlatego próby odpowiedzi na takie problemy metodami numerycznymi, sięgającymi również skali nanometrycznej, są jak najbardziej wskazane.

Autor rozprawy zdaje sobie sprawę z ograniczeń metody dynamiki molekularnej, która dostarcza w miarę precyzyjnej wiedzy o zjawiskach fizycznych jedynie w skalach mikrometrycznych i dla czasów przebiegu zjawiska rzędu nanosekund. Tym niemniej nawet tak wybiórcze informacje mogą i powinny posłużyć do budowania uśredniających zjawisko algorytmów, pozwalających później na fizycznie uzasadniony dobór parametrów pozwalających na optymalizację zjawiska transportu w kolumnie chromatograficznej w skalach makro. Taką próbę przeprowadzono w pracy, konstruując na gruncie otrzymanych serii obliczeniowych pól prędkości probabilistyczny model Markowa i opracowując statystykę przepływu molekuł w kanale w okolicach nanopora. Pozwoliło to symulować efekty procesu separacji molekuł w kolumnie i wyraźnie wskazać rozmycie pików chromatograficznych w funkcji parametrów eksperymentu numerycznego. Otrzymano bardzo interesujący wynik, potwierdzający zresztą empiryczne obserwacje, że nawet niewielka zmiana średnicy nanopora (tutaj z 50 Å do 70 Å) może spowodować aż 50% wzrost rozmycia pików chromatograficznych.

Przeprowadzenie eksperymentów numerycznych, zastosowanie oryginalnych metod wyznaczania potencjałów oddziaływań molekularnych dla wybranych substancji stosowanych w kolumnach chromatograficznych, wykazanie istotnych efektów hydrodynamicznych, które w skalach nanometrycznych modyfikują przepływ i wpływają na charakterystyki separacji chromatograficznej są wartościowymi osiągnięciami naukowymi Autora.

Ogólna ocena pracy przez recenzenta jest pozytywna. Praca porusza ważny problem i przedstawia oryginalne i wartościowe rezultaty. Opracowana oryginalna metodologia analizy wpływu efektów molekularnych na zjawiska makroskalowe w oparciu o statystykę łańcuchów Markowa jest ciekawym i oryginalnym rozwiązaniem, pozwalającym w stosunkowo prosty sposób wykorzystać rezultaty symulacji numerycznych wykonywanych metodą dynamiki molekularnej do analizy praktycznych problemów. Może to mieć szeroki zakres zastosowań, co należy uznać za ważną zaletę pracy. Wymienione wyżej w recenzji mankamenty nie

dyskwalifikują wartości pracy, ale powinny być przemyślane przez Autora i uwzględnione w przyszłych opracowaniach.

Podsumowując, recenzent na podstawie przedłożonej pracy może uznać, że doktorant potrafił samodzielnie rozwiązać oryginalny problem naukowy i przedstawić oryginalną pracę naukową, wskazującą na możliwość wykorzystania metod dynamiki molekularnej dla wyjaśniania zjawisk fizycznych odpowiedzialnych za efektywność separacji molekuł w kolumnach chromatograficznych. Zastosowane metody i zakres przeprowadzonych badań świadczą o dobrym opanowaniu przez doktoranta zarówno technik numerycznych jak i metod analizy otrzymanych rozwiązań. Wyniki przedstawione w rozprawie pozwalają recenzentowi na stwierdzenie, iż recenzowana praca spełnia zawarte w Ustawie o Tytule i Stopniach Naukowych wymogi stawiane pracom doktorskim.

Wobec powyższego stawiam **wniosek o przyjęcie przez Radę Wydziału rozprawy doktorskiej** „*Modelowanie hydrodynamik i transportu masy w kolumnach chromatograficznych metodą dynamiki molekularnej*” i dopuszczenie mgr. Adriana Kordosa do dalszych etapów przewodu doktorskiego w dyscyplinie naukowej mechanika.

Biorąc po uwagę zakres wykonanych prac obliczeniowy, nowatorski charakter pracy, dobrze wybrane, opracowane i rozwiązywane istotne zagadnienie inżynierii, **wnioskuje o wyróżnienie pracy.**



– Prof. dr hab. T. A. Kowalewski –