

dr hab. inż. Piotr Strzelczyk, prof. nadzw.

Rzeszów, dn. 16 lutego 2015r.

Katedra Termodynamiki i Mechaniki Płynów

Wydział Budowy Maszyn i Lotnictwa

Politechniki Rzeszowskiej

RECENZJA

rozprawy doktorskiej

Pana mgr Adriana Kordosa

zatytułowanej:

„MODELOWANIE HYDRODYNAMIKI I TRANSPORTU MASY W KOLUMNACH CHROMATOGRAFICZNYCH METODĄ DYNAMIKI MOLEKULARNEJ”

Przedstawiona do recenzji praca składa się ze 106 stron numerowanych tekstu zwartego, zgrupowanego sześciu ponumerowanych rozdziałach zawierających podrozdziały. Pracę kończy spis piśmiennictwa związanego z tematyką rozprawy, oraz streszczenia w języku polskim i angielskim. Właściwy tekst pracy poprzedzony jest spisem treści. Pracę dopełnia załącznik stanowiący uzupełnienie treści podrozdziału 4.6.2.

W pracy cytowanych jest 105 pozycji źródłowych i 19 stron internetowych. Za bibliografią zamieszczono jednostonkowe streszczenia pracy w języku polskim i angielskim.

Praca ma w swej głównej części charakter teoretyczno-obliczeniowy (rozdz. 3...5)

1. Trafność doboru tematyki pracy

Praca pana mgr Adriana Kordosa jest studium ważkiego zagadnienia jakim jest problematyka przepływów w skali atomowej/cząsteczkowej. Zagadnienia te badane są głównie metodami Dynamiki Molekularnej, MD czy bezpośredniej symulacji typu Monte Carlo, DMSC. Na taki stan rzeczy ma wpływ trudność uzyskania szczegółowego wglądu na drodze doświadczalnej przebieg zjawisk przepływowych zachodzących nanoskali (przestrzennej i czasowej). Z uwagi na skalę zjawisk, o poprawności symulacji możemy głównie wnioskować na podstawie głównie efektów makroskopowych, czy w niektórych przypadkach na podstawie badań np. rentgenowskich.

Zagadnienia te są szczególnie istotne w zakresie inżynierii chemicznej (chromatografia, projektowanie cząsteczek) biochemii, genetyce (symulacja zwijania się struktur białkowych, struktury samoorganizujące się, etc.), inżynierii materiałowej (modelowanie kryształów), ale ma również zastosowanie np. dla w ośrodków silnie rozrzedzonych, w technice kosmicznej (szczególnie w ujęciu DSMC)

Jednym z pożądanych kierunków działania jest opracowanie precyzyjnych modeli symulacyjnych pozwalających na identyfikację zjawisk fizycznych zachodzących podczas przepływu w nanokanałach. Ma to znaczenie zarówno poznawcze jak i praktyczne w aspekcie rozdzielania substancji w kolumnach chromatograficznych, czy układach typu Lab_On Chip mikropompy, mikroaktuatory, Ta właśnie ważna i aktualna problematyka stała się obiektem zainteresowania naukowego pana mgr Adriana Kordosa.

Ze względu na zakres podjętej tematyki praca może być traktowana jako interdyscyplinarna, ponieważ zastosowane metody umiejscawiają ją w obszarze zarówno mechaniki (MD), jak również inżynierii chemicznej (vide: spis bibliografii zdominowany przez piśmiennictwo dotyczące chemii fizycznej), gdy trzeba Autor sięga po środki mechaniki kwantowej (o czym w dalszej części recenzji), czy też wreszcie łączy wyniki symulacji o charakterze deterministycznym z podejściem probabilistycznym.

Praca nie zawiera tradycyjnej *tezy pracy doktorskiej*, lecz w opinii piszącego te słowa fakt nie umniejsza w niczym jej wartości.

2. Merytoryczna treść pracy

Rozdział pierwszy obejmuje wprowadzenie do tematyki pracy, określa genezę tematyki rozprawy (rozdz.1.3.). Obszerny przegląd literatury przedmiotu i stanu wiedzy zawarty został w rozdziale 1.3. Autor wskazuje w nim, że na proces chromatograficzny składają się złożone i w większości nie do końca rozpoznane oddziaływania składników badanej mieszaniny z fazą stałą i ruchomą, ich interakcje ze zjawiskami hydrodynamicznymi. Zjawiska te wpływają na sprawność kolumny u jej selektywność. Istniejące modele różniczkowe jak np. GRM (General Rate Model cyt. Na str.12-13) opisujące poprawnie transport masy w skali makroskopowej, nie dające jednak wglądu w procesy zachodzące na poziomie najbardziej elementarnym. Dotychczasowe modelowanie przepływów w nanokanałach nie uwzględniało obecności porów, jaki występują w ziarnach adsorbentów. To ostatnie spostrzeżenie pozwoliło Autorowi nakreślić cel i zakres pracy.

Celem i zakres pracy zdefiniowany został w podrozdziale 1.4. Jest nim modelowanie i analiza transportu masy, a także opis zjawisk hydrodynamicznych zachodzących w otoczeniu nanopora w ziarnie adsorbentu, z wykorzystaniem metody dynamiki molekularnej, i użyciu realistycznych modeli (w oryginale pracy: „rzeczywistych”) materiałów. Do modelowania przyjęto materiał ścianek kanału z hydroksylovanego α -kwarcu

i tegoż kwarcu z hydrofobowymi cząsteczkami n-oktadekanu $C_{18}H_{38}$ na powierzchni.

Rozdział drugi pt. „Sformułowanie zagadnienia” poświęcono zdefiniowaniu zdania obliczeniowego. Rozdział ten w znacznej mierze powtarza informacje zwarte w rozdz. 1.4. Wielkość nanoporów określono na podstawie dostępnych danych na 50...70Å a wartość szerokości kanału (imitującego przestrzeń między ziarnami) na 220Å. Przyjęto wyidealizowany model kanału prostokątnego, zaś sam nanopor stanowi szczelinę o głębokości 250Å. W porównaniu ze średnicą ziarna silikażelu szerokość(średnica?) nanopora jest o co najmniej dwa rzędy wielkości mniejsza, zatem przybliżenie takie może być usprawiedliwione. Nie podano „głębokości” kanału w kierunku OY co pozwala wnosić, że jest nieskończona (w dalszej pracy Autor rozwiewa te wątpliwości, definiując quasiperiodyczne warunki brzegowe). Rozpatrywane jest więc zagadnienie płaskie w płaszczyźnie XOZ . Ścianki utworzono z hydroksylnego α -kwarcu z doczepionymi doń łańcuchami (ligandami) oktadecylu (oktadecylosilan) o silnie hydrofobowych własnościach. Założono, że główny kierunek przepływu jest prostopadły do osi nanopora (Zagadnienie jest płaskie zatem: szczeliny?)

Przepływ Poiseuille’a wymuszono przez przyłożenie stałej siły F_x do środka masy każdej molekuly.

Rozdział trzeci o nieco ogólnym tytule „Metoda dynamiki molekularnej” Autor podaje równania ruchu cząsteczek sprowadzające się de facto do II zasady dynamiki Newtona przy czym siłą czynną działającą na cząsteczkę substancji są siły potencjalne będące ujemnym gradientem sumy energii oddziaływań krótkozasięgowych van der Waalsa (z zastosowaniem najpopularniejszego chyba modelu Lennarda-Jonesa), sił długozasięgowych (Culomba), energii oddziaływań wewnątrzcząsteczkowych wynikających ze zginania, rozciągania i skręcania wiązań międzyatomowych w cząsteczkach chemicznych. W tym ostatnim przypadku należało uwzględnić efekty kwantowe, aby zapewnić poprawny rozkład gęstości ładunków. Te zagadnienia zostały wyczerpująco omówione w rozdziale czwartym. Autor wspomina o całkowaniu równań ruchu (Euler?, algorytm Verleta?), i o warunkach brzegowych i początkowych, ale nie rozwija tu tego zagadnienia. Brak jest we wzorze (3.1) opisu siły (masowej? wymuszającej ruch w kierunku OX).

Rozdział 3.3. mógłby równie dobrze stanowić część rozdziału 4

W rozdziale czwartym Autor prezentuje modele molekularne cząsteczek biorących udział w symulacjach przy czym, niektóre z nich zmuszony był stworzyć samodzielnie, z braku dostępnych danych. Jest tu widoczny niewątpliwie wkład własny Autora pracy. Autor poddaje weryfikacji modele już znane jak dla wody i kwarcu, natomiast modele fenolu i n-oktadecylobenzenu i n-oktadekanu zostały stworzone przez Autora omawianej rozprawy, przy czym sposób postępowania opisany na str. 33-37 nie budzi zastrzeżeń. W

rozdziale 4.2. przedstawiono budowę elementarnej komórki obliczeniowej, dla różnych typów pokrycia ścianki: bez łańcuchów węglowodorowych C18, z łańcuchami C18 na wejściu do kanału i z wszystkimi ściankami pokrytymi oktadecylem.

W podrozdziale 4.3 opisano budowę komórki obliczeniowej. W celu uzyskania płaskiego charakteru przepływu, tj. $V_y=0$, oraz uniknięcia kłopotliwych warunków brzegowych dla pojedynczego nanopora (szczeliny) zastosowano rozwiązanie polegające na zastosowaniu warunków periodycznych dla komórki obliczeniowej, zarówno w kierunku OX jak i OY.

Należy tu podkreślić, że ponieważ modelowanie struktury ścianki z pomocą komercyjnego programu Material Studio v. 6.0 nie dawało zadowalających rezultatów, więc Autor napisał własny program do jej stworzenia. Zapewne wrodzona skromność Autora rozprawy nie pozwoliła mu na szersze przedstawienie własnego algorytmu (np. w formie załącznika) za wyjątkiem wzmianki na str. 45. Podobnie rzecz wygląda w przypadku kodu generującego ściankę z dołączonymi łańcuchami doń łańcuchami oktadekanu i kodu zapewniającego przygotowanie danych w postaci rozkładu położeń, mas, geometrii molekuł wody i analitu w formie akceptowalnej przez symulator molekularny LAMMPS. Jest to niewątpliwie również element wkładu własnego Autora. W celu stabilizowania temperatury układu Autor użył procedury termostatowania opartej o równanie Nose-Hoovera (str. 49) (jak dobierano parametr Q w członie „tarciovym”?) Modelowanie przeprowadzono w ICM UW w ramach grantu obliczeniowego G45-8 z wykorzystaniem programu LAMMPS. W rozdziale 4.6. weryfikację modeli molekularnych i symulacji numerycznej.

Jako kryteria jakości modelu przyjęto rozkład temperaturę układu mierzona średnią energią kinetyczną molekuł i przebieg funkcji RDF pomiędzy atomami różnych par cząsteczek. Uzyskane wyniki weryfikowano w oparciu o dostępne dane literaturowe.

Rozdział piąty poświęca Autor wynikom obliczeń ich analizie i interpretacji. W podrozdz. 5.1. Autor analizuje przestrzenne rozkłady koncentracji molekuł Należało się spodziewać, że rozkłady te w pobliżu granic ośrodka będą niejednorodne i różne jakościowo, w zależności od tego czy ścianka jest hydrofilowa czy hydrofobowa i takie też wyniki Autor uzyskał. Zostały one zaprezentowane na wykresach Rys. 5.5.-5.8 Nieco zaskakujący, a przez to ciekawy jest natomiast wniosek, że szerokość nanopora/szczeliny nie miała znaczącego wpływu na rozkłady koncentracji molekuł. Uzyskane wyniki wskazują na to, że decydujący wpływ na profile koncentracji molekuł w przekrojach miało to czy na ściankach znajdowały się czy nie cząstki hydrofobowego oktadekanu (ligandy C18).

W rozdziale 5.2 zaprezentowano metodę wyznaczania prędkości średnich przepływu w charakterystycznych przekrojach kanału. W celu wyznaczenia

pól prędkości Doktorant napisał swój autorski program komputerowy, wspomniany marginalnie na str 67 i 71. Na wykresach z rys. 5.10 i 5.11. Autor ogranicza się do prezentacji składowej w kierunku przepływu głównego, wzdłuż osi OX , uzasadniając to chęcią wyeliminowania szumu wywołanego dyfuzją (pamiętajmy, że w skali atomowej gęstość liczbowa molekuł jest funkcją miejsca) Jest to założenie jak najbardziej słuszne w przypadku kanału głównego, natomiast w przypadku osi pora/szczeliny należy się spodziewać tłumienia tej składowej przez ścianki pora (analogia warunku nieprzepuszczalności ścianki w mechanice płynów). Jest to doskonale widoczne na Rys. 5.12. Można zaobserwować istotny wpływ ścianek o własnościach hydrofobowych i hydrofilowych na profile składowej V_x (prędkości średniej), zwłaszcza w sąsiedztwie ścianki. Hydrofobowe oddziaływanie ścianki skutkujące zmniejszeniem koncentracji molekuł wody przy ścianie implikuje zmniejszenie prędkości średniej przy ścianie (uśredniamy prędkość po pewnej, małej objętości kontrolnej) Skutkiem tego jest jednakże wzrost prędkości maksymalnej w kanale (wynika z zasady zachowania masy). Jest to dobrze widoczne w Tab. 5.1. Szkoda, że Autor nie rozwinął interpretacji uzyskanych wyników właśnie w tym kierunku. Tu przydałby się również da celów porównawczych, jeden wykres zbiorczy profili prędkości. W podrozdziale 5.2.2. zilustrowano pola wektorów prędkości. Widoczne są na powiększeniu struktury wirowe dla szerokiego kanału i ścianki hydrofilowej indukowane przez krawędź dolną nanopora. W przypadku ścianki hydrofobowej efekt ten jest dużo słabszy. Wnioski jakie wyciąga Doktorant z uzyskanych obrazów pól prędkości należy uznać, za właściwe i nie budzące zastrzeżeń.

W rozdziale 5.2.3. zatytułowanym „Linie prądu” przedstawia przebieg linii prądu (pojęcie dla ruchu ośrodka ciągłego). Nie są to jednak linie prądu w sensu stricte, tak jak je rozumiemy w klasycznej mechanice płynów, gdzie stosujemy założenie o ciągłości ośrodka. Autor pracy ma tego świadomość i stosuje więc pewne uśrednianie z kilku kroków czasowych, by wyeliminować wspomniany już wcześniej wpływ dyfuzji. Na przedstawionych wykresach Doktorant przedstawił „linie prądu” dla czterech przypadków. Widać, że węższy por/szczelina powoduje silniejsze tłumienie przepływu w kierunku OX niż szerszy. W przypadku por z ligandami na wejściu widoczna jest kontrakcja „strugi” związana ze zmniejszeniem efektywnej szerokości szczeliny, co z reszta Autor zauważa, a w przypadku ligandów C18 rozmieszczonych na całej długości mamy silne tłumienie wirów, i przepływ staje się bardziej uwarstwiony.

W rozdziale 5.3. Przedstawiono wyniki dotyczące transportu analitu. Celem była ocena wpływu szerokość nanopora oraz struktury ścianki ja rozmycie pików chromatograficznych Symulacje prowadzone były dla dwóch różnych substancji, tj. fenolu i n-oktadecylobenzenu. Autor oszacował czas przepłynięcia cząsteczek analitu na odcinku 3000 Å i koncentrację molekuł. Przeprowadzone symulacje pozwoliły na zaobserwowanie różnicy w

koncentracji analitu wywołaną obecnością nanopora, którego obecność skraca efektywną drogę cząsteczek analitu (oryginalnie użyto słowa „trajektoria”!, str. 79). Autor wiąże to, zapewne słusznie, z oddziaływaniem struktur wirowych tworzących się w szerokim nanoporze. Ciekawą obserwacją dokonana przez Autora w ramach przeprowadzonych jest adsorbcja cząsteczek fenolu do ligandów oktadecylosilanu. Ponadto Doktorant dokonuje ciekawej obserwacji, iż obecność nanopora powoduje zmniejszenie adsorpcji do ścianki pokrytej $C_{18}H_{38}$. Niewątpliwie można to wytłumaczyć hydrodynamicznym oddziaływaniem krawędzi nanopora. Dane statystyczne przedstawione w Tab. 5.3. potwierdzają obserwacje o charakterze jakościowym, wynikającym z wizualizacji, vide: Rys. 4.15

Ciekawej obserwacji dokonuje Autor pracy w przypadku analitu o dużo bardziej masywnych cząsteczkach: n-oktadecylobenzenu. Tutaj odwrotnie niż w przypadku fenolu obecność nanopora zmniejsza niejednorodność rozkładu cząstek analitu. Autor tłumaczy to silnie hydrofobowym własnościami n-oktadecylobenzenu, które mają tendencje do splątywania się, a zjawiska hydrodynamiczne (oddziaływanie struktur wirowych) powodują przesuwanie się molekuł w kierunku osi kanału. To z kolei zwiększa prawdopodobieństwo znalezienia się ich w zasięgu wzajemnych oddziaływań.

W podrozdz. 5.3.2 i analizuje wpływ nanopora na długość trajektorii cząstek analitu i czas ich przepłynięcia. Ten ostatni ma wpływ na rozmycie (szerokość) pików chromatograficznych. Autor zauważa, że największe różnicę w czasie przepływu molekuł fenolu można zaobserwować w przypadku ścianek pokrytych materiałem hydrofobowym. Doktorant znajduje tu prawdopodobne wyjaśnienie w postaci adsorpcji cząstek fenolu na ligandach $C_{18}H_{38}$ i większym poślizgiem wody na cząstkach hydrofobowych, co skutkuje większą prędkością przepływu w pobliżu osi kanału. Ponadto część cząsteczek analitu zostaje uwieczona w nanoporze. To objaśnienie zjawiska wydaje się być przekonujące. W przypadku n-oktadecylobenzenu wpływ obecności bądź braku cząstek hydrofilowych na ściance jest odwrotny niż dla fenolu.

W rozdziale 5.4. Doktorant podjął się próby odtworzenia wpływów nanoporowości ziaren adsorbentu na wykresy pików chromatograficznych. Ze względu na złożoność przepływu przez kolumnę analiza ta miała, z natury rzeczy, charakter jakościowy. W tym celu przepływ został umownie podzielony na dwie fazy: przepływu między ziarnami i opływu ziarna. Przepływ przez kolumnie został przedstawiony jak ciąg powtarzających się etapów: opływu powierzchni ziarna adsorbentu oraz losowego mieszania się podczas przepływu między ziarnami. Taka koncepcja pozwoliła Doktorantowi na połączenie wyników z symulacji metody dynamiki molekularnej z metodami o charakterze probabilistycznym. Czas przepływu analitu został wyznaczony z wykorzystaniem teorii łańcuchów Markowa. Autor przedstawia tu szczegółowy opis tego podejścia, który umożliwia wyznaczenie czasu analitu przepływu przez kolumnę której wymiar charakterystyczny jest sześć rzędów wielkości

większy od wymiaru charakterystycznego przepływu analizowanego metoda dynamiki molekularnej. Dla większej przejrzystości przydałby się tu schemat blokowy realizowanego algorytmu. Uzyskane wyniki przedstawione na Rys. 5.26...5.27 wydają się być wiarygodne.

W mojej ocenie sposób w jaki poradzono sobie z zagadnieniem postawionym w podrozdziale 5.4. świadczy o oryginalności myślenia Autora rozprawy.

Pracę zamyka rozdział 6 zatytułowany Podsumowanie. W rozdziale tym najważniejsze są wnioski które zostały uprzednio sformułowane w trakcie powstawania pracy, a rozproszone są po rozdziałach 4 i 5.:

- na transport analitu ma jego budowa molekularna;
- wyraźny jest widoczny wpływ materiału ścianki na przepływ hydrodynamikę przepływu i ruch analitu;
- nieznaczna różnica szerokości nanopora może znacząco wpłynąć na transport cząsteczek analitu.

Wnioski przedstawione w pracy są poprawne, a w świetle przeprowadzonych badań symulacyjnych wydają się oczywiste.

Na koniec rozdziału Autor kreśli plany dalszych badań, z zakresu modelowania przepływów w ośrodkach porowatych, na poziomie molekularnym.

Do pracy dołączono **załącznik** dotyczący funkcji rozkładu promieniowego RDF (ang. Radial Distributon Function) do których Autor odwołuje się zasadniczej części pracy. Wydaje się, że ze względu na skromna wielkość załącznik ten mógłby być z powodzeniem włączony do rozdziału 4.6.2., z pożytkiem dla większej czytelności prezentowanego materiału. Wykresy należałoby przedstawić w większej skali, gdyż są, przynajmniej dla piszącego te słowa, mało czytelne.

3. Uwagi krytyczne

3.1. Strona merytoryczna pracy

W trakcie pracy nad rozprawą nie ustrzegł się Autor błędów polegających głównie na niedomówieniach pewnych kwestii które być może są oczywiste dla Doktoranta, jako eksperta w dziedzinie MD, a które mogą wydać się niejasne dla czytelnika.

A. W rozdziale 3.1. Autor podaje równania ruchu w postaci II zasady dynamiki Newtona (3.1.) dla pojedynczego, *i*-tego atomu, siły wyrażone są poprzez gradient energii potencjalnej sił krótko i długozasięgowych, wiązań molekularnych, brak jest natomiast w (3.1.) siły masowej (działa w całej objętości przestrzeni symulacyjnej) F_x przepływ w kierunku *OX*. Jak określono wielkość tej siły na potrzeby symulacji metodą MD? Jeżeli wartość siły jest taka sama dla cząsteczek wody i dla np. fenolu czy *n*-oktadecylobenzenu, to

przyspieszenia pochodzące od tej siły będą różne (w odróżnieniu np. od ruchu pod wpływem grawitacji jednorodnej). Brak jest sposobu szacowania promienia odcięcia dla oddziaływań długozasięgowych.

B. Na stronie 22, rozdz. 3.1., wspomniano o całkowaniu równań ruchu. Jaka procedurę całkowania przyjęto do obliczeń? Czy jest to np. algorytm Verlet'a (najczęściej stosowany w MD) czy jakiś inny? Z opisu na str. 23 nie można tego wywnioskować. W lekturze pracy przeszkadza brak spisu ważniejszych oznaczeń, akronimów (z rozwinięciami) i użytych jednostek. Te ostatnie (dostosowane wielkościami do skali molekularnej) zostały przedstawione w podrozdziale 4.5. i używane są w działach 4 i 5, natomiast np. przy wzorach opisujących oddziaływania długozasięgowe, potencjał L-J, czy „prawo Hooke'a” brak jednostek: F/m C, m etc. Ponadto przy wzorze (3.9) brak jest źródła.

C. W podrozdziale 4.6.1. na str. 51 pisze Autor” w metodzie MD temperatura wyznaczana jest ze wzoru $E_k = 3Nk_B T / 2$ (Doktorant czyni założenie, że w układzie molekula ma 3 stopnie swobody). Jest to prawda ale dla ośrodka złożonego z molekuł jednoatomowych. W przypadku wody (cząsteczka nieliniowa, $a=3$ molekułach) mamy na podstawie zasady ekwipartycji energii: $E = 6(a-1)Nk_B T / 2$ Jeżeli uwzględnić tylko składowe ruchu postępowego (3 st. swobody) a energia związana z obrotem cząsteczek („niska temperatura” 300K) będzie mniejsza od pewnej, najmniejszej dozwolonej kwantowo-mechanicznie energii ruchu obrotowego, to rzeczywiście, można zastosować przybliżenie (4.14) jak dla gazu jednoatomowego. Czynię tę uwagę ze względu na fakt, że przy symulacji metodą MD Autor pracy uwzględnia energię deformacji wiązań międzyatomowych (rozciąganie/ściskanie, skręcanie, zginanie), i uwzględnia efekty kwantowe (gęstość ładunku, str. 39)

D. Czy nie korzystniej byłoby przedstawić rys. 4.24. w skali półlogarytmicznej? Wydaje się również, że byłoby to dobre miejsce do opisu procesu termostatowania układu. Autor użył procedury termostatowania opartej o równanie Nose-Hoovera (str. 49). Jak dobierano parametr Q w „członie tarciovym” ?

Jako kryterium jakości modelu oprócz temperatury przyjęto przebieg funkcji RDF pomiędzy atomami różnych par cząsteczek. Uzyskane wyniki weryfikowano w oparciu o dostępne dane literaturowe. Dlaczego nie porównano wykresach zbiorczych 4.23, 4.25, 4.27. 4.28, 4.29 4.30, a Autor powołuje się jedynie na dane z pozycji bibliograficznych? Czytelnik zmuszony jest albo przyjąć na wiarę konstatacje Autora pracy co do zgodności wyników własnych z przywoływanymi źródłami, albo samemu poszukać wzmiankowanych źródeł.

E. W rozdziale 5.2. dotyczącym prędkości i gęstości liczbowej prędkości wzory (5.1.) i (5.14.) byłyby o wiele bardziej czytelne, gdyby zamieszczono stosowne szkice pogładowe.

F. W podrozdz. 5.2.3. Brak jest matematycznej definicji „linii prądu” rozumianej w kontekście rozważań zawartych w tym podrozdziale, jej realizacji numerycznej, i szkicu ideowego ilustrującego dyskretyzację.

G. Na str. 91. W akapicie 3 od dołu znaleźć można stwierdzenie, dla mnie niezrozumiałe: „(...)za pomocą rozkładu granicznego można określić, jaki czas przepłynięcia będą miały molekuly analitu *po nieskończenie wielu optyknięciach ziaren adsorbentu*”. Ufam, że jest to jedynie nieszczęśliwe sformułowanie i prosiłbym o jego objaśnienie.

3.2. Układ pracy

Układ pracy zasadniczo jest właściwy, choć warto zastanowić się miejscem w treści pracy rozdziału 4.5. czy 3.3. skoro rozdział 4 poświęcono symulacji.

3.3. Styl pracy

Styl w którym napisana jest praca uważam za bardzo dobry, praca napisana jest bardzo ładną polszczyzną, chociaż Autor nie ustrzegł się jednak od używania terminów żargonowych, jak np. „*zbiory dumpowe*”.

Mam też wątpliwości co do terminów „*rzeczywisty model komputerowy*” lub „*rzeczywisty model materiałowy*” np. str. 15: o ile mi wiadomo, model to abstrakcyjny twór opisujący układ rzeczywisty, a zachowujący przy tym najistotniejsze cechy układu modelowanego.

Powtórzenia wzoru (3.4.) ze str. 23 na str. 24 jako (3.5) uważam za zbędne. Ten sam wzór, zamiast powołania pojawia się na str. 30 jako (4.3) Podobnie (3.6) jako (4.2) itp.

W Bibliografii należałoby wyodrębnić artykuły i pozycje książkowe od źródeł internetowych (ilustracje, programy, etc.). Nietypowym jak dla mnie okazuje się sposób cytowania artykułów: są autor(zy), numer i rocznik czasopisma, natomiast brak jest tytułu dzieła. Na moja prośbę Autor uzupełnił ten brak, w formie stosownego załącznika.

W ostatecznej edycji pracy, autor nie poprawił powołania [102] na str. 54 i 61.

Zdarzają się również drobne literówki prowadzące do takich np. *lapsus linguae* jak: układ „*ewaluuje deterministycznie*” zamiast „*ewoluuje...*” str. 21, oraz nieporozumienie językowe jak: metoda Lattice-Boltzman (zapewne ang. Lattice Boltzmann Method) czyli... metoda gazu sieciowego Boltzmann.

Powyższe uwagi nie ma to jednak wpływu na pozytywną ocenę całokształtu pracy.

Podsumowanie

Reasumując, praca przedstawiona przez Pana mgr Adriana Kordosa, dotyczy zagadnień ważnych tak z poznawczego jak i inżynierskiego punktu widzenia. Praca nosi znamiona oryginalności, wnosi istotny wkład w wiedzę

na temat przepływów w nanokanałach i kolumnach chromatograficznych w Autor wykazał się również dogłębną znajomością metody dynamiki molekularnej, dociekliwością badawczą i biegłością modelowania numerycznego zjawisk w skali molekularnej z wykorzystaniem dostępnego oprogramowania. Oryginalnym autorskim rozwiązaniem zaprezentowanym w pracy było połączenie wyników deterministycznej symulacji molekularnej z metodami probabilistycznymi, zaprezentowane pod koniec pracy.

Wnioski i uwagi prezentowane pod koniec dysertacji uważam za logiczne i prawidłowe w sensie merytorycznym.

4. Stanowisko końcowe

Uważam, że przedstawiona mi do recenzji praca Pana mgr Adriana Kordosa pt: *„Modelowanie hydrodynamiki i transportu masy w kolumnach chromatograficznych metodą dynamiki molekularnej”*

spełnia wymagania stawiane pracom doktorskim przez Ustawę o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki z dnia 14 marca 2003 r (Dz. U. Nr 65 poz. 595 z p. zm.) i proponuję dopuszczenie dysertacji do publicznej obrony.

Ze względu na następujące aspekty rozprawy takie jak: ambitny cel i zakres badań, dobór najlepszych dostępnych metod i środków w celu przeprowadzenia założonych prac, konieczność łączenia wiedzy z zakresu mechaniki klasycznej, fizyki molekularnej, elementów mechaniki kwantowej, wreszcie programowania komputerowego z pełnym przekonaniem wnoszę o wyróżnienie ocenianej pracy.

dr hab. inż. Piotr M. Strzelczyk, prof. nadzw.

