



Poznań, dnia 22 stycznia 2022 roku

Dr hab. Waldemar Nowicki
Wydział Chemii
Uniwersytet im. Adam Mickiewicza w Poznaniu
Ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8
61-614 Poznań
gwnow@amu.edu.pl

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Aleksandra Kuriaty pt. Badanie struktury kopolimerów blokowych metodami Monte Carlo

Praca doktorska została wykonana w Pracowni Teorii Biopolimerów Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego pod kierunkiem Pana prof. UW dr hab. Andrzeja Sikorskiego.

Wybór tematyki badawczej

Rozprawa doktorska mgr. Aleksandra Kuriaty stanowi kontynuację tematyki realizowanej w grupie prof. UW dr hab. Andrzeja Sikorskiego w dziedzinie badań nad fizykochemią polimerów metodami symulacji komputerowych.

Tematyka pracy, którą zajął się doktorant, jest aktualna i istotna z naukowego punktu widzenia, pozwala bowiem spojrzeć na znane i stosowane już od dawna techniki symulacji komputerowych z punktu widzenia złożoności układów. Jak pokazuje Autor, efektywność technik symulacyjnych w nowoczesnych badaniach układów złożonych powinna opierać się na wyborze pomiędzy metodą MC i DM uzależnionym od złożoności układu i celu badań, rozsądnym zastosowaniu modeli gruboziarnistych i wielowątkowości programów symulacyjnych (tu wprowadzonej poprzez wymianę replik).

Formalna ocena pracy doktorskiej

Recenzowana rozprawa liczy 125 numerowanych stron. Składa się z 6 numerowanych rozdziałów. Zawiera 54 rysunki i schematy, jedną tabelę i 127 odnośników literaturowych. Materiał zawarty w dysertacji został częściowo opublikowany w 4 publikacjach w czasopiśmie o zasięgu międzynarodowym.

Merytoryczna ocena pracy doktorskiej

Dysertacja zaczyna się od krótkiego rozdziału pierwszego pt. **Wstęp**, w którym Autor wskazuje miejsce metody Monte Carlo wśród podstawowych numerycznych technik badawczych, po czym formułuje cele pracy. Wymienia po kolei cele szczegółowe skierowane na badania struktury łańcuchów polimerowych w cienkim filmie (w dwuwymiarowym sieciowym modelu perkolacji), przejścia kłębek-globuła (w trójwymiarowym modelu sieciowym) oraz adsorpcji polimeru na płaskiej ścianie (w modelu ciągłym 3D). Badania te dotyczą różnych

ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań
tel. +48 61 829 15 53
depchem@amu.edu.pl

chemia.amu.edu.pl

architektur łańcuchów – zarówno homopolimerów, polimerów blokowych, łańcuchów liniowych i cyklicznych. Jako cel nadrzędny Autor podaje znalezienie korelacji pomiędzy architekturą łańcucha polimerowego (rozumianą jako struktura liniowa lub cykliczna, homopolimer lub kopolimer o określonej wielkości i sekwencji bloków) a jego konformacją w wybranych układach.

W rozdziale drugim **Polimery** Autor przeprowadza wstępną klasyfikację polimerów, definiuje konformacje wskazując ich modelowe odpowiedniki w postaci łańcuchów RW i SAW (model uwzględniający objętość wyłączoną) oraz wprowadza miary wielkości kłęбка polimerowego. Dalej Autor przechodzi do sieciowego modelu uwzględniającego oddziaływanie międzycząsteczkowe, prowadzącego do teorii Flory'ego-Hugginsa. Właściwości modelowych łańcuchów Autor omawia z punktu widzenia poszukiwania prostych praw skalowania i wykładników uniwersalnych. W końcowej części rozdziału zawarte jest krótkie wprowadzenie do zagadnień związanych z dyfuzją polimerów oraz ich adsorpcją na powierzchniach międzyfazowych.

Rozdział trzeci **Metody symulacji** rozpoczyna się od analizy precyzji obliczeń symulacyjnych. Dalej, Autor skupiając się na stochastycznych metodach symulacji, omawia metodę Monte Carlo oraz algorytm Metropolis'a oraz systematycznie wprowadza w ogólnie przyjęte algorytmy modyfikacji konformacji oraz modelowania oddziaływań, w tym z polem zewnętrznym. Rozdział zawiera również informacje o własnych modyfikacjach wymienionych algorytmów, o ergodyczności algorytmów modyfikujących konformacje, o zastosowanych technikach wspomagania procesu osiągania globalnych minimów energetycznych badanych układów, czy też o algorytmie perkolacji.

Rozdział czwarty **Przeprowadzone badania** zawiera dwa podrozdziały. Pierwszy z nich jest poświęcony wynikom uzyskanym przy użyciu modeli sieciowych, drugi symulacjom poza siecią. Rozdział omawia rozwiązania trzech problemów o wzrastającym stopniu komplikacji i wymagających coraz bardziej zaawansowanego modelu: problemu struktury łańcuchów polimerowych oraz problemu perkolacji w przestrzeni 2D, problemu wpływu jakości rozpuszczalnika na konformację liniowych i cyklicznych kopolimerów w przestrzeni 3D (oba problemy rozwiązane za pomocą modeli sieciowych) oraz problemu wpływu jakości rozpuszczalnika na konformację liniowych i cyklicznych kopolimerów w pobliżu powierzchni międzyfazowej w ciągłej przestrzeni 3D. Wyniki są interesujące a sposób ich otrzymania nie budzi zastrzeżeń. Należy dodać, że stosowane modele miały wiele parametrów, zatem próba przedstawienia wszystkich możliwych do uzyskania zależności prowadziłaby do monstrualnie wielkiego opracowania. Autor w sposób elegancki poradził sobie z tym problemem redukując wynikowe zależności do najniezbędniejszych i, tak dalece jak to było możliwe, w pełni charakteryzujące cechy badanych układów.

Piąta część pracy nosi tytuł **Zakończenie**. Znajdujemy tu omówienie najważniejszych wyników.

Ostatnią część pracy stanowi **Streszczenie w języku angielskim**.

Tytuł rozprawy w pełni odpowiada jej treści. Praca jest napisana dobrą polszczyzną (choć Autor nie uniknął drobnych błędów językowych i literowych – patrz **Uwagi szczegółowe** poniżej), starannie zredagowana, o poprawnym układzie typograficznym. Układ pracy logicznie wynika z jej tematyki, a jej kompozycja jest poprawna. Bibliografia pracy jest adekwatna do treści.

Przedstawione osiągnięcia są wartościowe szczególnie ze względu na kompleksowy charakter badań. Przedstawiona dysertacja ma jednak pewne mankamenty. Moje uwagi krytyczne, pytania i kwestie wymagające komentarza lub dyskusji są następujące:

1. Str. 13. Brak oznaczeń przy rozkładzie Boltzmanna.
2. Str. 14. Tłumaczenie terminu *persistence length* na długość trwałości nie wydaje się najlepsze, w literaturze przyjęło się używać terminu długość persystentna lub ostateczna długość trwała
3. Zamiast odpychająca siła van der Waalsa wskazałbym wprost oddziaływanie Born'a.
4. Str. 17. Zamiast terminu energia powinno się tu użyć terminu energia swobodna. Różnicę pomiędzy energią swobodną roztworu a energią swobodną rozseparowanych faz często nazywa się w skrócie energią swobodną mieszaniny.
5. Str. 29. Czy wyniki badań nad adsorpcją homopolimeru można byłoby skonfrontować z modelem Fleera-Schoutjensa i programem POLAD?
6. Str. 39. Dobrze byłoby wprowadzić jednolite nazewnictwo, np. funkcja rozdziału – w tekście jest funkcja rozkładu, podziału.
7. Str. 41. Zastrzeżenie Autora wolałbym uogólnić do stwierdzenia o zaniedbaniu innych parametrów dynamicznych (poza stosowanym modelem) – lepkości, bezwładności.

8. Str. 42. Czy można poprosić o interpretację równania 3.20?
9. Str. 43. Autor zastrzega, że jego przegląd algorytmów jest krótki i niewystarczający, jednak dla porządku wypadłoby wspomnieć o dwóch niezależnych algorytmach nielokalnych *pivot* i *cut-and-paste* oraz o algorytmie ukośnego odbicia (*diagonal reflection*) zapewniającym ergodyczność.
10. Str. 45. Czy prosta kalka z angielskiego *cut-and-paste* wytnij-i-wklej nie jest lepsza od terminu ruch falowy? Chyba kopiuj-wklej jest błędem typograficznym?
11. Str. 44 i 51. Autor nie używa algorytmów symulujących ruch końca łańcucha (algorytmy dyskretne) i jednocześnie przedstawia algorytm ciągłego przesunięcia skrajnego segmentu. Jak zatem wygląda wykorzystanie algorytmów modyfikujących położenie końca łańcucha w poszczególnych podrozdziałach rozdziału 4 dla liniowej architektury łańcucha?
12. Str. 52. Czy wydaje się możliwe zastosowanie oszczędnego, ze względu na zapotrzebowanie na moc obliczeniową, sumowania Ewalda do wprowadzenia oddziaływań dalekozasięgowych?
13. Str. 56. Potencjał Lenarda-Jonesa jest szczególnym przypadkiem potencjału Mie z oddziaływaniami Borna opisanymi wyrazem skalującym się z potęgą 12 i wyrazem skalującym się z potęgą 6, który może odpowiadać zarówno oddziaływaniom Londona, Keesoma, jak i Debye'a.
14. Str. 60. Przytaczam, choć niedosłownie za autorem: „W modelu wszystkie oddziaływania typu polimer-polimer, polimer - rozpuszczalnik zostały pominięte. Uwzględniono efekt objętości wyłączonej.” Moim zdaniem założenia te oznaczają przyjęcie wartości parametru oddziaływań Flory'ego-Hugginsa $\chi=0$ i prowadzą do roztworu atermicznego, a nie theta. W przestrzeni 2D, badanej przez autora, wykładnik skalowania rozmiaru pojedynczego łańcucha homopolimeru wynosi $3/4$, co zgadza się z wynikiem uzyskanym przy niskim stężeniu polimeru oraz $1/2$ dla roztworu stężonego (stopu), tzn. tak jak dla łańcucha idealnego (jak wynika z teorii Flory'ego Hugginsa, oraz teorii pełzania (*reptation theory*)). Podobne sformułowanie (tzn. o roztworze theta) pojawia się również z rozdziale 5. Natomiast w rozdziale 6 pojawia się sformułowanie, że ten sam układ znajduje się w „good solvent conditions”, tzn. w roztworze atermicznym, a nie theta. Nasuwa się ponadto pytanie, jak uzyskane wyniki dla różnych stężeń mają się do teorii kropelek (*blobów*) de Gennesa?
15. Str. 73. Jakie kryterium przyjęto dla ustabilizowania się parametrów układu (dlaczego akurat 10^7 kroków MC)?
16. Str. 77. Na czym miałyby polegać reorganizacja globuli do stanu stabilnego? Czy to krystalizacja?
17. Str. 77 i 79. Autor wskazuje na małą wydajność algorytmu przy $N=800$ w niskich temperaturach, po czym w dalszych badaniach wybiera właśnie ten łańcuch jako najbardziej reprezentatywny. Dlaczego?
18. Str. 84. Czy można obserwowane struktury agregacyjne porównać z micelami polimerowymi? W jakiej ewentualnej relacji pozostawałyby wtedy liczby agregacji? Czy realne byłoby zastosowanie prezentowanego algorytmu do symulacji układów micelarnych złożonych z wielu pojedynczych makrocząsteczek amfipatycznych?

Opis trzeciego modelu służącego do badań adsorpcji oraz przejścia kłębek-globuła jest dość chaotyczny. Podstawowe cechy modelu omawiane są nie na początku rozdziału, ale w trakcie omawiania poszczególnych wyników. W związku z tym, w trakcie czytania nasuwają się pewne pytania, na które odpowiedzi pojawiają się, przynajmniej częściowo, w dalszej części tekstu. Należą do nich:

19. Str. 90, na jaką odległość łańcuchy były przesuwane do powierzchni przed symulacją adsorpcji? Jakie było kryterium adsorpcji?
20. Na czym polegało odkształcenie przy $\epsilon=0$? Czy po odpowiednio długiej symulacji łańcuch nie odchodził wystarczająco daleko, aby efekt ściany mógł zaniknąć? Rys. 4.21 nie zawiera krzywej dla $\epsilon=0$.

I dalej:

21. Str. 91. Czy poprawne jest operowanie osiami współrzędnych – dwie osie prostopadłe do płaszczyzny? Czy wartość oczekiwana dla niezdeformowanego kłęбка nie powinna wynosić 2?
22. Str. 95. Czy większa liczba kontaktów z powierzchnią dla łańcuchów cyklicznych wynika z ich mniejszej giętkości czy raczej z większego upakowania?

Na koniec jedno pytanie dla zaspokojenia mojej ciekawości

23. Jak szybko pracują wersje programów symulacyjnych napisane w Pythonie w porównaniu z C++?

Uwagi szczegółowe

Pomimo widocznej staranności, Autor nie ustrzegł się pewnych uchybień edytorskich, których przykłady pozwałam sobie przytoczyć poniżej:

Str. 5, promieniu -> promieniu działania
Str. 6, zbadanie wpływu -> zbadanie wpływu
Str. 13, rozkład Boltzmanna -> Boltzmanna
Str. 14, Wiązania sieci -> stała sieciowa, odległość między węzłami
i dalej czyli -> czyli liczba
Str. 15, powtarzaj -> wróć do
Str. 17, Roztworamy?
Str. 21, błędne oznaczenie v -> y
Str. 22, cząsteczek o lepkości dynamicznej -> ośrodka o lepkości dynamicznej
Str. 23, zależność autokorelacji -> zależność funkcji autokorelacji
Str. 25, Przechodząc -> przechodząc
Str. 30, adsorbant -> adsorbat
Str. 51, opisują one jedynie -> opisują jedynie
Str. 53, brak odnośnika literaturowego
Str. 60, wymulowano -> symulowano
Str. 73, brak nawiasów w kryterium Metropolisa
wierzchołki sieci -> węzły sieci
Str. 77, przejście przejście -> przejście
Str. 87, nad -> na kontrolę
Str. 92 bezwładności -> promienia bezwładności
Str. 95 co to test w
Str. 96, wynikające -> wynikającej
Str. 96, wielkość fizyczna - siła ściany?
i inne.

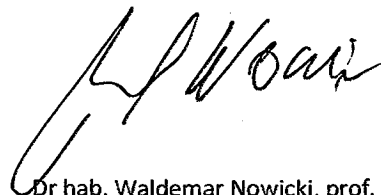
Ocena końcowa

Przedstawione w recenzji uwagi i komentarze nie umniejszają wartości merytorycznej pracy, która wnosi istotne elementy nowości naukowej dotyczące struktur tworzonych przez kopolimery blokowe w analizowanych sytuacjach – w przestrzeni 2D, przy pogarszaniu się jakości rozpuszczalnika, czy w trakcie adsorpcji na powierzchni w przestrzeni 3D. Praca jest ciekawa a zastosowane metody badawcze są skuteczne.

Dodatkowym walorem pracy jest krytyczna ocena zastosowanych metod i uzyskanych wyników (wpływ ziarnistości modelu, ocena niezbędnej mocy obliczeniowej, rozdzielczości przyjętych parametrów, przyjętych założeń itd.).

Podsumowując, stwierdzam, że mgr Aleksander Kuriata sformułował ciekawe problemy badawcze, następnie rozwiązał je stosując odpowiednie dla nich metody. Wykazał się przy tym ogólną wiedzą teoretyczną z zakresu teorii układów polimerowych i chemii fizycznej, znajomością literatury, biegłością w wielu technikach symulacyjnych i – co ważne – dobrą intuicją badawczą. Przedstawiona dysertacja wskazuje na umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej przez Autora. Oceniając jego sylwetkę nie sposób nie wspomnieć o jego pokaznym dorobku naukowym również poza przedstawioną dysertacją.

Dysertację mgra Aleksandra Kuriaty oceniam wysoko. Praca niewątpliwie zawiera elementy nowości naukowej, polegające na oryginalnym rozwiązaniu istotnych problemów naukowych, a wyniki zawarte w pracy stanowią ważny wkład do wiedzy. Stwierdzam zatem, że przedstawiona mi do recenzji praca doktorska spełnia wymagania „Ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym...” z dnia 14 marca 2003 roku z późniejszymi zmianami, oraz ustawy z dnia 3 lipca 2018 r. „Przepisy wprowadzające ustawę – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce”, z późniejszymi zmianami, i wnoszę do Rady Dyscypliny Nauk Chemicznych Uniwersytetu Warszawskiego o dopuszczenie Pana mgr Aleksandra Kuriatę do dalszych etapów przewodu doktorskiego.



Dr hab. Waldemar Nowicki, prof. UAM