

Instytut Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk

Zakład 8
Prof. dr hab. Alina Ciach

ul. Kasprzaka 44/52, 01-224 Warszawa

Tel. +(48 22) 343 3242
+(48 22) 343 20 00
Fax +(48 22) 343 33 33
+(48 22) 632 52 76
E-mail: ichf@ichf.edu.pl

3 grudnia 2018

Opinia w sprawie przyznania stopnia doktora nauk chemicznych mgr Edycie Słyk

Rozprawa doktorska pani mgr Edyty Słyk dotyczy badania monowarstw dwublokowych kopolimerów zaadsorbowanych na płaskiej powierzchni. Badania przeprowadzone zostały metodami symulacji Monte Carlo (MC) i w ramach teorii funkcjonałów gęstości (DFT). Rozważane były dwa łańcuchy, jeden złożony z monomerów typu A a drugi z monomerów typu B, połączone wiązaniem kowalencyjnym. Zbadano kilka typów oddziaływań między monomerami i różne długości łańcuchów przy założeniu takiej samej liczby monomerów typu A i typu B, zarówno w przypadku, gdy obie części kopolimeru były giętkie, jak i w przypadku, gdy jedna z części była giętka, a druga sztywna.

Chciałabym od razu w tym miejscu zaznaczyć, że cel rozprawy był niezmiernie ambitny. Zarówno metody symulacyjne jak i teoretyczne niezbędne do znalezienia struktury i diagramów fazowych tak skomplikowanego układu są bardzo zaawansowane i opanowanie niezbędnych umiejętności wymagało długich i intensywnych studiów. Podobnie, liczba przypadków zbadanych przez mgr Słyk wymagała wielkiego nakładu pracy. Pani mgr Słyk poradziła sobie z tak ambitnym zadaniem bardzo dobrze.

Rozprawa składa się z części wstępnej i z części poświęconej badaniom własnym. Część wstępna jest bardzo obszerna. Zawiera przegląd literatury dotyczącej dwublokowych kopolimerów, opis przemian fazowych oraz metod MC i DFT.

W przeglądzie literatury Autorka położyła nacisk na przypadki związane z jej własnymi badaniami. Rozdział ten jest dobrze napisanym review dotyczącym eksperymentów i wyników teoretycznych, i wskazuje na dobrą znajomość literatury przedmiotu.

Przy opisywaniu przemian fazowych na początku przedstawione są ogólne podstawy teoretyczne, a następnie podane są przykłady różnych typów diagramów fazowych dla różnych układów jedno- i dwuskładnikowych. Autorka wybrała takie układy, w których diagramy fazowe mają takie same jakościowe własności, jak otrzymane przez nią diagramy opisane w dalszej części rozprawy. Stanowi to dobry, przemyślany wstęp do opisu własnych wyników, które zostają dzięki temu umieszczone we właściwym kontekście. Także ten rozdział i dobór przykładów oceniam bardzo pozytywnie.



Kolejny, obszerny rozdział poświęcony jest opisowi stosowanych przez Autorkę metod symulacyjnych. Poczynając od standardowej metody Metropolis dla zespołów kanonicznego i wielkiego kanonicznego, przez opis periodycznych warunków brzegowych i tzw. metody uprzywilejowanego próbkowania, dochodzi ona do opisu metody wymiany replik (parallel tempering). Dzięki temu opisowi widać, że mgr Edyta Słyk rozumie, na jakich podstawach działają stosowane przez nią narzędzia badawcze. Ta część rozprawy wraz z odnośnikami może być przydatna dla młodszych kolegów Autorki.

W następnym rozdziale opisywane są metody pozwalające na interpretację wyników otrzymanych w symulacjach MC. Autorka opisuje metodę przeważania histogramów a następnie koncepcję parametru porządku i omawia kilka przykładów. W kolejnych częściach omówiona jest radialna funkcja dystrybucyjna, miary Minkowskiego, metoda mieszanego pola pozwalająca na wykorzystanie koncepcji skalowania, opisanej w ostatnim podrozdziale. Autorka pokazuje, na czym polegają metody stosowane przez nią przy konstrukcji diagramów fazowych na podstawie wyników symulacji. Należy tu wspomnieć, że metody te są dobrze znane, ale są one opracowane na podstawie wysoce nietrywialnych teorii.

Ostatni rozdział części wstępnej poświęcony jest teorii funkcjonałów gęstości. Mgr Słyk przedstawiła istotę tej metody i omówiła popularne przybliżenia dla płynów prostych i polimerowych. W opisie tym ograniczyła się do analizy części idealnej i nadmiarowej związanej z układem odniesienia twardych sfer. Zabrakło jakiegokolwiek wzmianki na temat części przyciągającej oddziaływań międzycząsteczkowych. Dopiero w rozdziale trzecim ten wkład do energii swobodnej jest przedstawiony.

Podsumowując część pierwszą rozprawy, stwierdzam, że jest to dobrze napisane, obszerne podsumowanie stanu wiedzy na temat rozważanych układów i stosowanych metod badawczych. Pozytywnie oceniam dobór materiału jak i poziom szczegółowości opisu. Autorka wykazała się dobrym rozeznaniem, sumiennością i pracowitością w opracowaniu tak obszernego materiału.

Jeszcze raz podkreślam, że metody symulacyjne wymagają opanowania całkiem innych umiejętności, niż teoria DFT, więc Autorka musiała opanować szerszy niż zazwyczaj w przypadku doktoratów zakres materiału.

Część druga, poświęcona badaniom własnym, czyli rozdział trzeci, składa się z 3 podrozdziałów. Pierwszy, bardzo krótki podrozdział przedstawia cel rozprawy. Drugi podrozdział zawiera opis modelu i stosowanych metod. Dość szczegółowo omówiona jest wersja DFT zaproponowana przez Autorkę (wspólnie z P. Brykiem i R. Rothem) dla monowarstw polimerów. Dodać należy, że jest to wysoce nietrywialny formalizm.

Trzeci podrozdział tej części pracy dotyczy opisu wyników badań i składa się z części podsumowującej wyniki MC oraz z części podsumowującej wyniki DFT.

Tę część rozprawy oceniam bardzo wysoko. Autorka otrzymała wiele ciekawych wyników prowadzących do kilku typów diagramów fazowych, w zależności od długości i giętkości łańcuchów oraz od tego, które z par AA, BB czy AB mają słabsze od innych par oddziaływanie.

Wyniki opisane są klarownie i w sposób wyczerpujący. Każdy z podrozdziałów zakończony jest syntetycznym podsumowaniem i zestawieniem typów diagramów fazowych otrzymanych dla wszystkich badanych przypadków. Na końcu rozprawy Autorka zwięźle wypunktowała swoje najważniejsze osiągnięcia.

Ciekawym wynikiem jest otrzymanie dwóch różnych faz lamelarnych – z wyprostowanymi lub ze skłębionymi łańcuchami. Na uwagę zasługuje też istnienie diagramów fazowych zawierających punkt trójkrytyczny lub końcowy punkt krytyczny, gdzie oba punkty związane są z ciągłym przejściem fazowym do fazy lamelarnej. Szczególnie interesujące jest

występowanie w przypadku sztywno-giętkich łańcuchów z osłabionym oddziaływaniem między monomerami tego samego typu fazy, w której łańcuchy tworzą kształt litery U i układają się w warstwy, w których występuje porządek „antyferromagnetyczny” (U sąsiaduje z U odwróconym do góry nogami). Faza ta wcześniej nie była obserwowana.

Typy diagramów fazowych otrzymanych w symulacjach i w DFT są bardzo podobne, jednak przejście od nieuporządkowanej fazy do fazy lamelarnej jest zawsze pierwszego rodzaju w teorii DFT, natomiast symulacje MC wskazują na przejście ciągłe dla niektórych przypadków. Symulacje prowadzone były dla modeli sieciowych, a obliczenia DFT dla modelu ciągłego. Jednocześnie jednak w symulacjach uwzględniane są korelacje, natomiast DFT jest teorią typu pola średniego w części związanej z oddziaływaniami przyciągającymi. Pozostaje otwarte pytanie, które wyniki są bliższe układom rzeczywistym, MC czy DFT i dlaczego.

Mimo bardzo starannego opracowania tematu, Autorka nie uniknęła błędów i pomyłek, na przykład we wzorach (2.33), (2.34), (3.14), (3.21), (3.36), (3.37), (3.41). W podpisach pod rysunkami 3.8 i 3.12 nie jest podana informacja, jakiej sieci, kwadratowej czy trójkątnej, dany rysunek dotyczy. Na rys. 3.13, krzyżyki wskazują wg. opisu położenia przejścia fazowego porządek-nieporządek. Na panelu dotyczącym charakterystyki Eulera krzyżyki znajdują się w położeniu dla którego ta charakterystyka jest ujemna. Jednak na następnej stronie Autorka na końcu pierwszego akapitu stwierdza, że punkt przemiany fazowej odpowiada zerowej wartości charakterystyki Eulera. Sprzeczność ta powinna być wyjaśniona w czasie obrony. Kolejna, już drobna pomyłka dotyczy rysunku 3.19b, gdzie funkcje przedstawione na wykresach zależą od argumentu x , natomiast w podpisie pod rysunkiem od argumentu y . Pozostałe, już nieliczne drobne pomyłki pominę. Wszystkie wymienione niedoskonałości nie wpływają na wysoką ocenę rozprawy.

Podsumowując stwierdzam, że przedstawiona do oceny rozprawa spełnia wymogi stawiane rozprawom doktorskim i wnoszę o dopuszczenie mgr Edyty Słyk do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Jednocześnie wnioskuję o wyróżnienie rozprawy. Otrzymanie tylu różnych diagramów fazowych wymagało wielkiego nakładu pracy i stosowania zaawansowanych metod. Dodatkowo, symulacje i formalizm DFT wymagają opanowania całkiem różnych umiejętności i poznania obszernego i odrębnego zakresu wiedzy dla każdej z tych metod. Zastosowanie tylko symulacji lub tylko DFT mogłoby wystarczyć na zadowalający doktorat. W moim przekonaniu Autorka otrzymała wyniki znacznie wykraczające poza standardowe wymagania stawiane rozprawom doktorskim i stąd mój wniosek o wyróżnienie rozprawy.

Alina Ciach

