

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr. Edyty Słyk pt. „Struktura i przemiany fazowe w monowarstwach kopolimerów blokowych. Teoria i symulacje komputerowe”, wykonanej pod kierunkiem dr hab. Pawła Bryka w Zakładzie Modelowania Procesów Fizykochemicznych Wydziału Chemii UMCS w Lublinie.

W obszarach nanotechnologii i nanomateriałów bardzo znaczącą rolę odgrywają cienkie warstwy, w szczególności warstwy polimerowe. Spośród najważniejszych zastosowań można wspomnieć membrany, optoelektronikę czy nanolitografię, gdzie polimery stosuje się na przykład, do przygotowywania masek. Znajdują one także zastosowanie w produkcji m.in. elastomerów. Dlatego problematyka podjęta w pracy jest bardzo istotna, a otrzymane wyniki pozwalają na projektowanie właściwości filmów kopolimerowych, przez co umożliwiają optymalizację procesu syntezy materiału w taki sposób, aby posiadał on wymagane właściwości.

Rozprawa napisana jest w sposób „klasyczny”, czyli w pierwszej części doktorantka przedstawia opis teoretyczny metod stosowanych w pracy, natomiast w części drugiej wyniki badań własnych. Na podkreślenie zasługuje fakt, że praca napisana jest w sposób bardzo przystępny i mimo kilku drobnych błędów literowych, nie znalazłem w niej jakiś poważnych uchybień.

W części pierwszej czytelnik zostaje wprowadzony w tematykę kopolimerów od strony nie tylko teoretycznej, ale i eksperymentalnej. Moja drobna uwaga do tego rozdziału dotyczy rys. 2.1, na którym podrysunki a i b zdają się być zamienione ze sobą. Po lekturze treści tego rozdziału utwierdzony zostałem w przekonaniu, że badania teoretyczne podjęte w pracy nie są oderwane od rzeczywistości, czego dowodzą liczne odniesienia do wyników badań eksperymentalnych, jak choćby zamieszczone zdjęcia TEM (Rys. 2.3, 2.8 i 2.9). Jedyna uwaga jaka tutaj może pojawić się ze strony czytelnika, to sposób podpisu

wspomnianych rysunków, bowiem mamy do czynienia ze zdjęciami, a nie jak choćby w przypadku Rys. 2.8, „lamelarną fazą”. Ponadto na Rys. 2.3 nie zamieszczono skali. Rozdział 2.2 to kompendium na temat aktualnego stanu badań przemian fazowych. Bardzo przydatna jest analiza zamieszczona na rys. 2.16, gdzie autorka w sposób schematyczny prezentuje wpływ energii oddziaływania segmentów polimerów na topologię otrzymanego diagramu fazowego i analizuje występujące na nim fazy uporządkowane. Warto nadmienić, że rysunek ten został wykonany w oparciu o analizę danych literaturowych adsorpcji dimerów heterojądrowych na sieci kwadratowej. Jedyny drobiazg jaki znalazłem w tym rozdziale to literówka na stronie 23 w słowie „cieczy”. Rozdział 2.3. zawiera podstawy symulacji metodą Monte Carlo omówione z powodu stosowania tej metody jako jednego z dwóch (oprócz DFT) narzędzi badawczych pracy. W tym miejscu autorka wykazuje się solidną znajomością podstaw, bowiem kto dziś - w czasach królujących na rynku naukowym pakietów symulacyjnych, pamięta o takich podstawach jak „zasada mikroskopowej odwracalności stanów”? Ale w rozdziale tym obok podstaw znajdujemy również informacje dotyczące bardzo zaawansowanych metod symulacyjnych, jak technika wymiany replik, czy temperingu. Co ważne, autorka poza zaletami stosowanych metod, doskonale zdaje sobie sprawę z ich ograniczeń. Jedną z nich jest stosowalność algorytmu dla dużych gęstości cząsteczek na powierzchni, co skłoniło doktorantkę do opisu techniki CBMC w zastosowaniu do łańcuchów polimerowych. Rozdział 2.4. zawiera przedstawienie metod służących do obróbki histogramów otrzymywanych jako wynik symulacji Monte Carlo. Poza detalami samych metod autorka przedstawia sposoby wyznaczania m.in. parametru porządku, RDF czy miar Minkowskiego. Omówiony jest sposób wyznaczania parametrów w pobliżu punktu krytycznego, czy identyfikowania klasy uniwersalności przejścia fazowego. W paragrafie 2.5 przedstawione są podstawy DFT. Warto w tym miejscu podkreślić, że w rozprawie doktorskiej teorię tę

zaproponowano i zastosowano do opisu monowarstw kopolimerów blokowych po raz pierwszy.

Tak doskonały wstęp jest bardzo przydatny w analizie wyników badań własnych doktorantki, prezentowanych począwszy od Rozdziału 3 (strona 65). Wykonano symulacje komputerowe procesu adsorpcji liniowych kopolimerów diblokowych na powierzchni ciał stałych w monowarstwach. Badano kopolimery całkowicie giętkie, oraz sztywno-giętkie. Obliczenia wykonano celem poszukiwania związków pomiędzy budową cząsteczek kopolimerów, a typem uzyskiwanego diagramu fazowego i morfologią faz. Wszystko po to by wyłuskać wpływ sztywności cząsteczek, długości łańcucha i finalnie parametrów charakteryzujących oddziaływania w monowarstwach. Stosowano metodę GCMC zakładając modele sieci kwadratowej i trójkątnej. W tym miejscu można zadać pytanie, na ile uzyskane wyniki dadzą przenieść się na inne sieci, i dlaczego właśnie te dwa typy sieci wybrano celem badań? Symulacje przeprowadzono zmieniając parametry energetyczne oddziaływań poszczególnych segmentów pomiędzy sobą. Stosowano metody opisane w części wstępnej pracy, czyli próbkowanie uprzywilejowane, tempering a celem analizy histogramów, metodę przeważania. Badano również parametry porządku. Jako wynik uzyskano diagramy fazowe, parametry krytyczne i klasy uniwersalności przejść fazowych. W modelu DFT kopolimer modelowano za pomocą dwóch typów segmentów, a oddziaływania stosując potencjał studni prostokątnej. Funkcjonał energii swobodnej przedstawiono jako sumę energii swobodnej układu odniesienia (nieoddziaływujące łańcuchy) i wkładu nadmiarowego. Ostatni człon szacowano w oparciu o teorię perturbacyjną Wertheima. W tym celu stosowano teorię Rotha i wsp. - TPT1. Model przetestowano i dokonano korekty na obszar niskogęstościowy.

Od strony 75 rozpoczyna się omówienie wyników badań własnych autorki. Na stronie 76 pojawia się drobny błąd literowy w opisie fragmentu badań

dotyczących osłabienia oddziaływania pomiędzy różnego typu segmentami polimerów (powinno być $u_{AA}=u_{BB}$). W tym rozdziale najciekawsze jest wykazanie wpływu, jaki na rodzaj przejścia fazowego ma długość łańcucha kopolimeru. Tak więc przejście porządek-nieporządek jest przemianą I rodzaju dla łańcuchów krótkich, natomiast II rodzaju dla dłuższych łańcuchów kopolimeru w pełni giętkiego. Ponadto, zainteresowały mnie nieregularności obserwowane na przebiegach zależności parametrów krytycznych przejścia gaz-nieuporządkowana ciecz (zwłaszcza gęstości krytycznej i potencjału chemicznego) od długości łańcucha. Różnice w przebiegach otrzymane dla sieci kwadratowej i trójkątnej są w pracy zauważalne, choć moim zdaniem sposób ich omówienia jest nieco lakoniczny. Chętnie poznałbym podczas obrony nieco bardziej poszerzoną interpretację autorki.

Bardzo zaintrygowały mnie wyniki zawarte w rozdziale 3.3.1.2., bowiem w literaturze rzadko spotyka się prace, w których bada się efekt osłabienia oddziaływania między segmentami tego samego typu. Doprowadziło to autorkę do stwierdzenia obecności fazy o nowej, nieznannej wcześniej morfologii (Rys.3.24 na stronie 91). Faza ta powstaje jako wynik naprzemiennego układania się części sztywnej kopolimeru i wyprostowanych łańcuchów giętkich. Uważam to za jedno z najważniejszych osiągnięć recenzowanej rozprawy. Warto dodać, że rezultaty zawarte w tym fragmencie opublikowane zostały w dwóch pracach, w dobrych czasopismach naukowych. Podsumowanie wyników tej części pracy, autorka zebrała w rozdziale 3.3.1.3, przy czym na pochwałę zasługuje umiejętne ich podsumowanie w postaci graficznej na Rys. 3.33 i 3.34, co znacząco poprawia klarowność prezentacji.

W Rozdziale 3.3.2 zawarto wyniki badań z zastosowaniem modelu DFT. Wyniki uzyskane z DFT porównano, jak to zwykle się robi, z tymi uzyskanymi z zastosowania GCMC. Autorka stwierdziła, że istnieje bardzo dobra zgodność gęstości otrzymywanych z zastosowania obu metod, zwłaszcza dla krótszych

łańcuchów polimerowych. Poprawę dla łańcuchów dłuższych doktorantka otrzymała poprzez uwzględnienie w potencjale oddziaływań wewnątrzcząsteczkowych oddziaływań związanych z istnieniem objętości wykluczonych. To znacznie zmniejszyło rozbieżności w obszarze niskich gęstości, natomiast nie zlikwidowało ich dla obszaru gęstości wyższych. Chętnie poznałbym zdanie autorki jak widziałaby w przyszłości rozwiązanie tego problemu? Tą część badań podsumowują diagramy fazowe. I tutaj należy podkreślić, że zastosowanie teorii DFT pozwoliło na wyciągnięcie przez autorkę dodatkowych wniosków odnośnie ewolucji diagramu fazowego w miarę wzrostu długości łańcucha kopolimeru. Pracę kończą wnioski.

Reasumując, gdybym miał skupić się na kilku najważniejszych osiągnięciach zawartych w pracy mgr Edyty Słyk to niewątpliwie są to:

- zastosowanie po raz pierwszy metody DFT do opisu monowarstw kopolimerów blokowych, jak i dyskusja porównawcza stosowanego przybliżenia z wynikami GCMC,
- określenie wpływu parametrów charakteryzujących cząsteczki na topologię diagramu fazowego, jak i morfologię tworzących się faz,
- wykazanie możliwości tworzenia się nowej fazy nielamelarnej i sprecyzowanie warunków koniecznych do jej powstawania.

Reasumując, rozprawa doktorska mgr. Edyty Słyk zawiera bardzo ciekawe i ważne wyniki teoretyczne. Moje drobne uwagi powyżej są głównie natury edytorskiej, a kilka zagadnień przedstawiłem do wyjaśnienia kierowany jedynie

ciekawością. Doktorantka wykonała ogromną pracę obliczeniową, a jej praca choć teoretyczna, może stanowić ciekawy przewodnik dla eksperymentatora.

Dlatego stwierdzam, że przedstawiona do oceny recenzja w pełni spełnia kryteria ustawy z dnia 14 marca 2003 roku o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz.U. Nr 65, poz. 595, z późniejszymi zmianami), co pozwala na dopuszczenie doktorantki do dalszych etapów postępowania, celem uzyskania tytułu.

A handwritten signature consisting of a stylized star-like symbol on the left, followed by a horizontal line, and a small mark resembling a lowercase 'i' or a similar character on the right.