

**Recenzja rozprawy doktorskiej pana mgr. Aleksandra Kuriaty, pt.
"Badanie struktury kopolimerów blokowych metodami Monte
Carlo"**

1 Uwagi wstępne

Rozprawa doktorska mgr. Aleksandra Kuriaty, która została mi przedłożona do recenzji, dotyczy zagadnień w zakresie materii miękkiej. Rozprawa liczy 125 stron i składa się z pięciu rozdziałów. Struktura pracy jest niemal doskonała. Wybór literatury jest odpowiedni. Przeprowadzone badania naukowe są oryginalne i nowatorskie. Jako efekt pracy mgr. Kuriaty powstało nowe oprogramowanie z szeroko pojętymi zastosowaniami, które pozwoli na analizę perkolacji polimerów i przejść fazowych polimerów w różnych konfiguracjach chemicznych (kopolimery blokowe) i architekturach (łańcuch otwarty, łańcuch cykliczny). Ponadto, już istniejący pakiet Bioshell, służący do symulacji w zakresie biologii strukturalnej, został wzbogacony o nowe funkcje z myślą o prowadzeniu dalszych badań także przez innych badaczy. Nowe programy i funkcje zostały przetestowane w sposób wyczerpujący, porównując otrzymane wyniki z tymi, które są zawarte w literaturze naukowej. W moim przekonaniu osiągnięcia te są więcej niż wystarczające, aby uzyskać stopień naukowy doktora. Natomiast wartość pracy doktorskiej nie kończy się tutaj. Dodatkowo zostały osiągnięte ciekawe i oryginalne wyniki, prowadzące na przykład do lepszego zrozumienia wpływów wyżej wymienionych konfiguracji chemicznych i architektur na zachowanie się polimerów w roztworach oraz polimerów oddziałujących z jednorodnymi powierzchniami. Uwagi, które będą przedstawione poniżej, w żaden sposób nie obniżają mojej wysokiej oceny niniejszej pracy doktorskiej.

2 Szczegółowa ocena merytoryczna poszczególnych rozdziałów

2.1 Uwagi dotyczące wstępu

Wstęp jest zdecydowanie za krótki. Motywacje i cele pracy doktorskiej, aktualny stan wiedzy w zakresie wybranej tematyki badań oraz ważność uzyskanych wyników nie zostały wystarczająco przedyskutowane. Wykaz publi-

kacji z krótkim podsumowaniem najważniejszych osiągnięć w nich zawartych mógłby ułatwić oszacowanie oryginalności i innowacyjności otrzymanych rezultatów. Po przejrzeniu bibliografii na końcu rozprawy i przeszukaniu baz artykułów naukowych, wynika, że praca doktorska jest oparta na następujących czterech artykułach:

1. A. Kuriata and A. Sikorski, *Journal of Molecular Modeling*, 21: 2605, 2015;
2. A. Kuriata and A. Sikorski, *Computational Methods in Science and Technology*, 21: 21-27, 2015
3. A. Kuriata and A. Sikorski, *Computational Methods in Science and Technology*, 22: 179-185, 2016
4. A. Kuriata and A. Sikorski, *Macromolecular Theory and Simulations*, 27: 1700089, 2018

2.2 Uwagi dotyczące drugiego rozdziału

Rozdział ten przedstawia bardzo użyteczne podsumowanie prostych pojęć dotyczących polimerów oraz ich modelowania. Natomiast informacja na temat syntezy polimerów ze szczególnymi topologiami podana w drugim rozdziale jest nieco przestarzała. Najnowsze techniki chemii supramolekularnej pozwalają stworzyć różne architektury takie jak rotaksany albo katenany wykorzystując DNA i RNA (X. Liang, L. Li, J. Tang, M. Komiyama, and K. Ariga, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 93, 581 (2020)) albo sztucznie (J. E. Lewis, M. Galli, and S. M. Goldup, *Chemical Communications* 53, 298 (2017)). Obecnie, polikatenany zawierające do 130 pierścieni zostały zsyntetyzowane (Q. Wu, P. M. Rauscher, X. Lang, R. J. Wojtecki, J. J. De Pablo, M. J. Hore, and S. J. Rowan, *Science* 358, 1434 (2017)). Także lista technik doświadczalnych jest ograniczona. Ponadto, w równaniu (2.1) nie podano znaczenia symbolu ΔE .

2.3 Uwagi dotyczące trzeciego rozdziału

Trzeci rozdział zawiera opis metod symulacji, które są najistotniejsze dla prowadzonych badań. Na początku, we wstępie, omówione są ogólne trudności związane z tworzeniem nowych metod i programów symulacyjnych.

Jeśli chodzi o programistyczne błędy, jedną z najważniejszych informacji jest chyba liczba linii programu, ponieważ można oczekiwać, że liczba błędów rośnie razem z długością programu. W razie braku tej informacji, trudno ocenić rozmiar rzeczywistej pracy, która została podjęta w celu wyszukania i poprawienia błędów w kodzie. Zazwyczaj, część programu ściśle poświęcona wprowadzeniu algorytmów Monte Carlo jest stosunkowo krótka. W przypadku polimerów, spodziewałbym się, iż najdłuższa część kodu dotyczy obliczania wartości średnich obserwabli oraz algorytmów, które generują losowe konformacje łańcuchów w trakcie próbkowania. Trudno jest też sobie wyobrazić, w przypadku braku wyczerpujących wyjaśnień, jak mogą powstawać błędy wynikające z ograniczonej pamięci komputerów. Pozornie, zwykły laptop mógłby pokonać bez problemów symulacje numeryczne obejmujące sto polimerów o długości $N = 10000$ jeśli zależałoby to tylko od objętości pamięci. Wydaje się, że o wiele poważniejszym problemem jest to, że obliczenia stają się czasochłonne, gdy łańcuchy stają się długie. Oczywiście, w przypadku zrównoleglonych symulacji czas utajenia pamięci (memory latency) może stać się kluczowy. Ponadto, błędy statystyczne wymienione w punkcie 3.2 prawdopodobnie dotyczą tylko metod deterministycznych, natomiast rozumiem, że w przeprowadzonych badaniach zostały użyte głównie metody Monte Carlo. Czy błędy statystyczne są istotne również w przypadku badań prowadzonych w oparciu o pakiet Bioshell i modele sieciowe, które stanowią główną część wyników przedstawionych w pracy doktorskiej? Ogólnie, oceniam bardzo pozytywnie fakt, że w niniejszej pracy zostały wzięte pod uwagę trudności napotymane podczas opracowania kodów, jednak dyskusja tych trudności wymagałaby według mnie więcej szczegółów i wyjaśnień.

Następnie, w trzecim rozdziale znajduje się bardzo interesujące przedstawienie metod symulacyjnych. Niestety pojawiają się drobne nieścisłości, które jednak nie zagrażają zrozumieniu tekstu. Na przykład, na stronie 36 opis parametru p_c nie jest poprawny. p_c jest bowiem progiem perkolacji a nie, jak podano, liczbowo prawdopodobieństwem, że dany węzeł będzie zajęty. Na Rys. 4.8, który pokazuje zależność progu perkolacji od długości łańcucha, wielkość p_c oznacza właśnie próg perkolacji. Ponadto, na stronie 37, nie jest jasne do czego odnosi się wartość 0.592. Według cytowanej pracy [44], wartość ta odnosi się do progu perkolacji. Trzeba też powiedzieć, że funkcja $g(x)$ w równaniu (3.8) nie jest tylko funkcją która, jeśli poprawnie dobrana, umożliwi uzyskanie dokładniejszego wyniku znacznie szybciej. $g(x)$ jest rozkładem prawdopodobieństwa spełniającym określone właściwości.

W punktach 3.3.2 i 3.3.3, szczególnie w równaniu (3.14), nie został wzię-

ty pod uwagę fakt, że algorytmy sieciowe albo niesieciowe wykorzystane do wygenerowania kolejnej losowej konformacji polimerów, wiążą się z prawdopodobieństwem $P'(x_n \rightarrow x_{n+1})$ przejścia od starej konformacji x_n do następnej konformacji x_{n+1} . Prawdopodobieństwo $P'(x_n \rightarrow x_{n+1})$ powinno z tego powodu spełniać specjalny warunek by zachować ważność postulatu równowagi szczegółowej. Dodatkowo, równanie (3.18b) nie może być poprawne, ponieważ po prawej stronie pojawia się konformacja x_i , podczas gdy po lewej stronie jest suma po wszystkich wartościach i . W punkcie 3.3.4 główny cel metody wymiany replik nie został dostatecznie wytłumaczony. Istotnym punktem nie jest to, że konformacje z temperatur wyższych mają szansę "przedyfundować" do temperatur niskich. Najważniejsze jest to, że za pomocą metody wymiany replik można pokonać pułapki, w których konformacje z temperatur niższych są uwięzione. Ponadto, sukces tej metody wymaga dodatkowo bardzo ostrożnego wyboru temperatury $T_1, T_2, T_3 \dots$ replik i innych parametrów.

Trzeci rozdział kończy się punktami, w których przedstawione są pola siłowe i algorytmy wykorzystane w trakcie próbkowania, by zmienić losowo konformacje polimerów. Jakość i poziom tego materiału są ogólnie bardzo wysokie. Jedyne uwagi dotyczą równania (3.25) (po prawej stronie równania nie powinna znaleźć się współrzędna r_{ij}) oraz braku dalszych wyjaśnień na temat własnego wkładu do pakietu Bioshell, który został opracowywany w trakcie przygotowania pracy doktorskiej. Co prawda, pakiet ten został dodatkowo opisany w sekcji 4.2.1, ale pełna informacja na temat nowych funkcji, o które pakiet Bioshell został wzbogacony, jest kluczowa w pracy doktorskiej, w której jeden z głównych wyników stanowi tworzenie własnego oprogramowania do prowadzenia obliczeń i analizy wyników. Jest to szczególnie ważne w przypadku nowych funkcji dodanych do pakietu Bioshell, które, jak podano w rozprawie, będą możliwie wykorzystywane przez innych badaczy.

2.4 Uwagi dotyczące czwartego rozdziału

Rozdział czwarty zawiera wyczerpujący i bardzo dobrze przedstawiony opis przeprowadzonych badań. Wybór używanych metod, algorytmów i technik jest bardzo trafny. Jako uwaga ogólna, niektóre rysunki, jak np. Rys. 4.3, są za małe i z tego powodu trudno jest odczytać informacje w nich zawarte. Pierwsza część rozdziału, czyli sekcja 4.1.1, dotyczy zagadnienia perkolacji polimerów w dwuwymiarowej przestrzeni. W tej części pojawia się na stronie 59 następujące zdanie: *w tym konkretnym przypadku symulacje odnosiły się*

do łańcucha zaadsorbowanego, lub też w interfejsie. Natomiast badania opisane w sekcji 4.1.1 pozornie nie obejmują adsorpcji. Nasuwa się tutaj pytanie jak konkretnie w przeprowadzonych symulacjach dwuwymiarowych zostały odróżnione łańcuchy w filmie albo w cienkiej warstwie od łańcuchów zaadsorbowanych. Jako mały błąd, pragnę również zasygnalizować użycie litery N zamiast φ aby oznaczyć stężenie monomerów na Rys. 4.1.

Ogólnie, wyniki zawarte w sekcji 4.1.1 zostały przedstawione w sposób jasny i konkretny i są bardzo wysokiej jakości. To samo można powiedzieć w przypadku wyników w następnej sekcji 4.1.2 dotyczącej zapadania się łańcucha. Tutaj należy powiedzieć, że nazwa "łańcuch" używana w tytule i praktyczne wszędzie w pracy stosuje się zazwyczaj do polimerów mających otwarte konformacje, natomiast może być myląca w sekcji, gdzie przedyskutowane są głównie cykliczne polimery (nazywane też pierścieniami polimerowymi): *Głównym tematem przedstawionych tu badań był wpływ sekwencji segmentów w cyklicznym kopolimerze blokowym....*

Podobne badania w przypadku cyklicznych homopolimerów i kopolimerów zostały przedstawione na przykład w pracach: Zhao Y, Ferrari F. A numerical technique for studying topological effects on the thermal properties of knotted polymer rings. *Journal of Statistical Mechanics: Theory and Experiment.* 2012 Nov 28;2012(11):P11022 oraz Ferrari, Franco. "Block copolymer knots." arXiv preprint arXiv:1603.08972 (2016). W niniejszej pracy doktorskiej rozważano nieco inne rozkłady monomerów A i B oraz inne oddziaływania pomiędzy monomerami. W przeciwieństwie do wyżej wymienionych artykułów, tu konfiguracje topologiczne polimerów cyklicznych nie są zachowane w trakcie próbkowania, przynajmniej o ile da się to zrozumieć, czytając wyjaśnienia w rozprawie. Wyniki przedstawione w sekcji 4.1.2 są bardzo ciekawe i dopuszczają do potencjalnie ważnych zastosowań, między innymi w medycynie. Jedyna uwaga dotyczy Rys. 4.13, gdzie pokazany jest wykres zredukowanej pojemności cieplnej względem zredukowanej temperatury dla kopolimeru dwublokowego. Na Rys. 4.13 można zaobserwować znaczne przesunięcie pików zredukowanej pojemności cieplnej i wzrost wysokości tych pików wraz ze wzrostem długości kopolimeru. Jest to znane zjawisko, które jest oczekiwane kiedy układ jest daleko od granicy termodynamicznej. Natomiast polimery, których liczba segmentów wynosi $N = 400$ i $N = 800$, są bardzo długie i powinny być w pobliżu tej granicy. Na przykład, na Rys. 1 w pracy Orlandini E, Seno F, Stella A L. Adsorptionlike collapse of diblock copolymers. *Physical Review Letters.* 2000 Jan 10;84(2):294, gdzie te same długości były rozważane, widać wyraźnie, że różnice w przesunięciu

i wysokości pików zredukowanej pojemności cieplnej stopniowo maleją wraz ze wzrostem długości. Stają się bowiem bardzo małe w przejściu od długości $N = 400$ do długości $N = 800$. Rozważania te są tym bardziej ważne w przypadku Rys. 4.11 dotyczącego homopolimerów.

Rozdział zamyka sekcja 4.2, w której przedyskutowane są wyniki badań nad zapadaniem się pojedynczego polimeru w realistycznych warunkach: model ciągły, energia wiązań, oddziaływania dalekozasięgowe pomiędzy monomerami. Otrzymane wyniki są obszerne i stanowią znaczny postęp w zrozumieniu zachowania się pojedynczego polimeru oddziałującego ze ścianą. Nie mam żadnej szczegółowej uwagi dotyczący tej sekcji.

3 Wnioski

Uważam, że przedłożona mi do recenzji praca doktorska mgr. Aleksandra Kuriaty spełnia z nadwyżką wszelkie ustawowe kryteria stawiane rozprawom doktorskim określone w art. 187 p. 1 i 2 Ustawy Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce z dnia 20 lipca 2018 r. (Dz. U. 2018 poz. 1688). W związku z tym, zgodnie z art. 91, p. 1 tej ustawy wnoszę o dopuszczenie pana mgr. Aleksandra Kuriatę do kolejnego etapu przewodu doktorskiego. Ponadto, biorąc pod uwagę nowatorski charakter przeprowadzonych badań, które doprowadziły do stworzenia oryginalnego oprogramowania służącego do szeroko pojętych symulacji zachowania się materii miękkiej i do otrzymania innowacyjnych wyników będących punktem wejścia dla dalszych projektów naukowych, wnoszę o wyróżnienie pracy pana mgr. Aleksandra Kuriaty.