

dr hab. Andrzej Sikorski
Wydział Chemii
Uniwersytet Warszawski
ul. Pasteura 1
02-093 Warszawa
sikorski@chem.uw.edu.pl

Warszawa, 1 września 2015

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Agnieszki Mańki pt. *Zastosowanie prawdopodobieństw mikromodyfikacji łańcucha do obliczania jego entropii konformacyjnej metodą Monte Carlo*

1. Ocena ogólna

Przedmiotem rozprawy było zaprojektowanie teoretycznej metody służącej do oszacowania entropii konformacyjnej makrocząsteczek. W pracy zastosowano uproszczony, gruboziarnisty i sieciowy model łańcucha oraz rozważania teoretyczne oparte o przybliżenie średniego pola i symulację komputerową do wyznaczenia własności modelowych układów. Autorka dokonała szczegółowej i głębokiej analizy własności modelowanych układów, co pozwoliło na uzyskanie termodynamicznego opisu badanych układów. Wyniki otrzymane różnymi metodami badawczymi pozwoliły na ocenę ich przydatności.

Recenzowana rozprawa liczy 152 numerowane strony. Składa się z 6 numerowanych rozdziałów, uzupełnionych przez *Spis treści*, spis oznaczeń (*Oznaczenia*), *Streszczenie/Abstract*, *Oświadczenia* i *Podziękowania* na początku pracy oraz spis cytowanej literatury (*Literatura*), *Spis tabel* i *Spis rysunków* na końcu. Praca zawiera także ok. 64 rysunków i schematów. Krótki rozdział pierwszy to *Wstęp*, w którym Autorka podkreśla znaczenie badania układów polimerowych i jedynie sygnalizuje problem badawczy. Rozdział drugi *Łańcuch polimerowy w roztworze* omawia podstawowe modele łańcuchów polimerowych zwłaszcza sieciowych, prezentuje podstawowe własności makrocząsteczek w granicznie rozcieńczonych roztworach. Autorka prezentuje tu także metody wyznaczania entropii dla tych modeli oraz przedstawia warianty metody Monte Carlo, mające zastosowanie do układów polimerowych. Dopiero trzeci rozdział *Cel pracy* przynosi informacje o zamierzeniach Autorki, która ocenia tam przydatność omówionych wcześniej metod symulacyjnych do wyznaczenia entropii łańcuchów, wybiera odpowiednie narzędzie do rozwiązania tego

problemu (wyznaczenie prawdopodobieństw lokalnych modyfikacji konformacji łańcucha zarówno poprzez rozważania teoretyczne jak i symulację komputerową) oraz bardzo zwięźle przedstawia swoje cele badawcze. Rozdział czwarty *Metodyka* zawiera szczegółowe informacje techniczne na temat algorytmu wykorzystanego przez Autorkę i przeprowadzonych symulacji wraz z opisem kodów programów symulujących. Rozdział piąty *Omówienie wyników* prezentuje prawdopodobieństwa różnych mikromodyfikacji łańcuchów otrzymane z rozważań teoretycznych; Autorka przedstawiła i omówiła tam także wpływ wyłączonej objętości na te prawdopodobieństwa. Rozdział ten zawiera także wyniki symulacji Monte Carlo tych samych modeli, ale dla innych jakości rozpuszczalnika. Ostatnią, szóstą częścią pracy jest *Podsumowanie*, gdzie znajdujemy omówienie najważniejszych wyników w punktach, a także stosowalności wykorzystywanej metody obliczeniowej.

Tytuł rozprawy w pełni odpowiada jej treści. Dobór tematyki należy uznać za trafny, ze względu na fakt, że zagadnienia dotyczące termodynamicznego opisu układów polimerowych, ważne są zarówno z teoretycznego punktu widzenia jak i ze względu na implikacje praktyczne. Podkreślić trzeba zastosowanie nowej metody obliczeniowej i jej dalsze rozwijanie. Praca jest napisana dobrą polszczyzną (choć Autorka nie uniknęła drobnych błędów językowych i literowych – patrz *Uwagi szczegółowe* niżej), starannie zredagowana, o poprawnym układzie typograficznym. Układ pracy logicznie wynika z jej tematyki, a jej kompozycja jest poprawna, choć z pewnymi zastrzeżeniami. Cel pracy jest bowiem przedstawiony dopiero w środku pracy i choć w ten sposób Autorka precyzyjnie rozdziela swój dorobek od omawianych w rozprawie prac, to jednak wypadałoby też zaznaczyć cel we *Wstępie*. Dotychczasowy stan wiedzy jest opisany w sposób zwarty i zrozumiały. Doktorantka przedstawiła otrzymane wyniki w sposób czytelny. Autorka stosuje nowoczesną i wydajną metodę obliczeniową. Wybór tej metody należy uważać za trafny, jako że nie jest ona czasochłonna (w sensie długości symulacji w czasie rzeczywistym), tak jak inne techniki symulacyjne, jak np., metoda próbkowania entropowego czy Wanga-Landaua. Co więcej, Autorka, porównując wyniki otrzymane obiema metodami, przeprowadziła tym samym test przybliżeń wykorzystanych w teorii analitycznej. Zabrakło natomiast w pracy ważnego

elementu jakim jest porównanie otrzymanych wyników z innymi rezultatami teoretycznymi. W rozdziale II zabrakło uzasadnienia użycia przybliżenia sieciowego w modelach układów polimerowych oraz wymienienia przy tej okazji ich zalet i ograniczeń (s. 23). Wątpliwości budzi przydatność podrozdziału IV.5, zawierającego opis struktury programów symulujących: za dużo jest tam nieistotnych szczegółów o nazwach, a za mało o strukturze programu. Praca zawiera dobrze sformułowane wnioski, choć w rozdziale *Podsumowanie* zabrakło kilku zdań proponujących i uzasadniających przewidywane kierunki kontynuacji badań z wykorzystaniem rozwijanych przez Autorkę narzędzi obliczeniowych. Użyta terminologia nie budzi większych zastrzeżeń (patrz *Uwagi szczegółowe* niżej).

W rozprawie wykorzystano obszerną literaturę naukową, na którą składa się 128 pozycji. Literatura została właściwie dobrana: większość prac, do których odwołuje się Autorka została opublikowana w ostatnich latach i zawiera materiał dokładnie związany z omawianymi przez nią modelami układów makromolekularnych i wykorzystywanymi przez nią technikami obliczeniowymi.

Trzeba wreszcie podkreślić, że większość wyników prezentowanych w dysertacji została opublikowana w 2 publikacjach, zawartych w renomowanym czasopiśmie o zasięgu międzynarodowym i wysokim czynniku wpływu (*Impact Factor*). Wyniki były też przedstawiane na międzynarodowych konferencjach naukowych.

2. Uwagi szczegółowe

W pracy zostały dostrzeżone drobne usterki i nieścisłości, które pozwałam sobie przytoczyć i omówić poniżej.

Stała Boltzmanna rzeczywiście ma wartość taką, jaka podana jest w *Oznaczeniach* (s. 11). Ale w symulacjach, jak rozumiem, jej wartość wynosiła 1?. Symulacje komputerowe pojawiają się na stronie 21 znikąd; najpierw należy omówić konieczność badania struktur modelowych i związane z tym problemy z czego wyniknie przydatność symulacji. Pojawienie się modeli sieciowych (s. 23) też powinno być uzasadnione; trzeba też było wskazać ich zalety i ograniczenia. Symbol „ R_H ” dla oznaczenia odległości końców łańcucha nie jest zbyt szczęśliwie

dobrany (s. 29). Najczęściej używa się go bowiem do oznaczenia promienia hydrodynamicznego; odległość końców łańcucha to najczęściej symbol R . Co więcej, sądząc z dalszego tekstu Autorka omawia na tej i następnej stronie skalowanie średniej odległość końców łańcucha, a nie jak napisała średniej kwadratowej odległości. Na następnej stronie znajdujemy niezręczne zdanie o skorelowaniu rozmiarów łańcucha z wymiarem przestrzeni w oparciu o teorię Flory'ego. Tymczasem, chyba lepiej byłoby napisać, że wykładniki skalujące mają związek z wymiarem fraktalnym tych obiektów, a ten zależy od wymiaru przestrzeni. Modele, o których Autorka pisze na s. 30 to łańcuchy rzeczywiste z wyłączonej objętością, a nie SAW czyli łańcuchy samounikające się; te ostatnie charakteryzują się bowiem jeszcze innym wykładnikiem skalującym. Do niczego nie jest potrzebny akapit o symulacjach na s. 39, natomiast przydało by się trochę więcej fizyki statystycznej w tym miejscu, czyli pojęcia sumy stanów, całki konfiguracyjnej itp. Na s. 40 zabrakło trochę szerszej informacji o metodzie renormalizacji grup. Przy omawianiu stosowalności algorytmu Metropolisa (s. 52-55) należało jednak wspomnieć, że podstawowy problem, to osiągnięcie równoważności metropolisowskiej średniej po pseudo-czasie ze średnią po stanach, z czego wynika problem ergodyczności. Wybór rozmiarów komórki symulacyjnej (s. 69) powinien być uzasadniony. Brakuje też podania dokładnych kryteriów osiągnięcia przez łańcuch równowagi termodynamicznej podczas równoważenia; brak jest w pracy długości symulacji i jej uzasadnienia (s. 73). Liczba kroków Monte Carlo, zarówno w części równoważącej układ jak i w części tworzącej wyniki, musi wynikać z jakichś obliczeń przygotowawczych, w co recenzent nie wątpi. Autorka niewątpliwie wybrała tę liczbę w oparciu o nieujawnione czytelnikom kryteria osiągnięcia stanu równowagi oraz stabilności statystycznej wyznaczanych parametrów. Definicja temperatury (s. 80) podaje, że była ona zawsze stała – w jaki więc sposób uzyskiwano różną jakość rozpuszczalnika?

Wielokrotnie użyto w pracy słów „generowanie” czy „generować”, będące nietrafnym tłumaczeniem z angielskiego. Taki sam zarzut dotyczy również użytego słowa „równowagowanie”. To właśnie takie tłumaczenie prowadzi do powstawania i używania żargonu (głównie w mowie, ale też, jak widać, przenikającego do słowa pisanego), z którym należy walczyć. Użyta przez

Autorkę metoda symulacji „expanded ensemble Monte Carlo” powinna zostać nazwana po polsku; jeśli takiej polskiej nazwy w literaturze naukowej dotąd nie było, to należało ją po prostu wprowadzić, podając także oryginalną nazwę angielską przy pierwszym pojawieniu się danej nazwy. Po polsku należało też zapisać „Self-Avoiding Walks” (s. 26), „on-lattice” i „off-lattice” (s. 38) i inne (patrz spis na s. 13). A wielokrotnie użyta w tekście nazwa „metoda Metropolis” powinna brzmieć „metoda Metropolisa”, jako że w języku polskim nazwiska (też obce) podlegają deklinacji. To samo dotyczy metody Rosenbluthów. Spis cytowanej literatury nie jest sformatowany w jednolity sposób, a niektóre prace są rozbite na dwie pozycje (np. 70-71, 74-75).

3. Wnioski końcowe

Doktorantka sformułowała ciekawy i oryginalny problem badawczy, następnie rozwiązała go stosując odpowiednią dla niego metodę. Mgr Mańka wykazała się ogólną wiedzą teoretyczną z zakresu teorii układów polimerowych i chemii fizycznej, a także opanowała umiejętność posługiwania się zawansowanymi technikami obliczeniowymi. Analizą otrzymanych w pracy wyników można określić jako wzorcową. Wszystko wskazuje więc na umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej przez Autorkę. Wartość naukową pracy oceniam bardzo wysoko. Praca niewątpliwie zawiera elementy nowości naukowej, polegające na oryginalnym rozwiązaniu istotnego problemu naukowego, a wyniki zawarte w pracy stanowią ważny wkład do wiedzy. Do najważniejszych wyników pracy można zaliczyć: rozwinięcie nowej metody obliczeniowej, istotne zwiększenie naszej wiedzy o termodynamice makrocząsteczek w rozcieńczonych roztworach.

Stwierdzam, że recenzowana rozprawa doktorska mgr Agnieszki Mańki pt. *Zastosowanie prawdopodobieństw mikromodyfikacji łańcucha do obliczania jego entropii konformacyjnej metodą Monte Carlo* spełnia wymagania stawiane pracom doktorskim Ustawą z 13 marca 2003 roku *O Stopniach i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule naukowym w zakresie sztuki* wraz z poprawkami wniesionymi Ustawą z 27 lipca 2005 roku i 18 marca 2011. W związku z tym wnoszę o dopuszczenie mgr Agnieszki Mańki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

