

**RECENZJA PRACY DOKTORSKIEJ****mgr Agnieszki Mańki****"Zastosowanie prawdopodobieństw mikromodyfikacji łańcucha do obliczania jego entropii konformacyjnej metodą Monte Carlo"**

Przedłożona do recenzji praca liczy 152 strony. Składa się z pięciu rozdziałów uzupełnionych o podsumowanie, wykazy tabel i rysunków, spis oznaczeń oraz spis cytowanej literatury (liczący 128 pozycji). Zawiera 6 tabel i jest zilustrowana 65 rysunkami i wykresami. Wyniki przedstawione w pracy zostały częściowo opublikowane w 2 artykułach naukowych: A. Mańka et al., J. Mol. Model., 19, 3659-3670 (2013), W. Nowicki, G. Nowicka and A. Mańka, AIP Conference Proceedings 1618, 90 (2014), które wymienione są w spisie literatury i do których autorka odwołuje się w treści rozprawy. Były także prezentowane na 2 międzynarodowych konferencjach naukowych. Autorka nie pisze o tym wprost, ale można tak wnioskować po analizie publikacji, których jest współautorką.

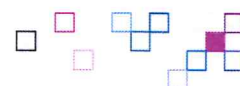
Cel badawczy, jaki sobie postawiła P. mgr Agnieszka Mańka, to zbadanie możliwości wykorzystania prawdopodobieństw lokalnych mikromodyfikacji łańcucha znalezionych metodą symulacji Monte Carlo do obliczania entropii konformacyjnej łańcucha polimerowego umieszczonego w sieci kubicznej i poddanego różnym oddziaływaniom i ograniczeniom. Z lektury pracy doktorskiej wynika, że cel ten zrealizowała.

Literatura dotycząca symulacji zachowania się pojedynczych łańcuchów polimerów i roztworów polimerowych umieszczonych na różnego typu siatkach jest niezwykle bogata. Z uwagi jednak na ich skomplikowaną strukturę i różnorodność form w jakich występują, rozwijanie metod obliczeniowych umożliwiających dokładne i równocześnie w miarę szybkie znajdowanie ich funkcji termodynamicznych pozostaje ciągle aktualne. W ten nurt wpisuje się również recenzowana praca doktorska.

Praca zaczyna się od streszczenia w języku polskim i angielskim, w którym autorka w bardzo zwięzłej formie przedstawia swoje dokonania.

Rozdział I zawiera krótkie uzasadnienie zainteresowania się symulacjami polimerów oraz sformułowanie celu pracy doktorskiej.

Rozdziały II-IV poświęcone są omówieniu podstaw symulacji Monte Carlo pojedynczych łańcuchów polimerowych na siatkach kwadratowych i kubicznych. I tak w rozdziale II autorka



omawia modele łańcucha polimerowego stosowane w symulacjach (RW, NRRW i SAW), definiuje podstawowe parametry charakteryzujące cząsteczkę polimeru, podział roztworów polimerów ze względu na oddziaływania międzycząsteczkowe, definiuje także entropię konformacyjną łańcucha polimerowego i omawia statystyczne (MRMC, dMC, EE MC) oraz analityczne metody jej wyznaczania.

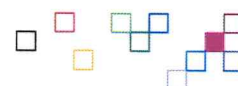
Rozdział III zawiera bardziej szczegółową prezentację celu pracy. Jej autorka postanowiła opracować program umożliwiający obliczanie prawdopodobieństw mikromodyfikacji Verdiera-Stockmayera, a następnie określić związki tych prawdopodobieństw z parametrami opisującymi konformację łańcucha polimerowego i z entropią konformacyjną łańcucha. Znalezione związki weryfikowała porównując je z danymi literaturowymi i wynikami obliczeń dla wybranych układów modelowych.

W rozdziale IV Autorka uzasadnia wybór modelu łańcucha (łańcuch SAW swobodny i z unieruchomionymi końcami, w roztworach atermalnym, theta i w złym rozpuszczalniku) i omawia szczegółowo sposób prowadzenia symulacji oraz stosowane procedury inicjujące.

Rozdział V stanowi najważniejszą część pracy i jest w całości poświęcony prezentacji wyników obliczeń i ich dyskusji.

Prezentacja wyników rozpoczyna się od porównania prawdopodobieństw mikromodyfikacji swobodnego łańcucha polimerowego znalezionych z symulacji i obliczonych teoretycznie z przybliżonych wzorów analitycznych dla roztworu atermicznego. Okazało się, że obie metody dają zbliżone wartości. Traktując ten rezultat jako potwierdzenie poprawności wyników symulacyjnych autorka oblicza prawdopodobieństwa strukturalne modyfikacji kink-jump i crankshaft $P_S(K)$ i $P_S(C)$, dla łańcucha SAW z ustaloną odległością między końcami, L_H , w roztworze atermalnym, theta i słabym rozpuszczalniku. Wzrost L_H , czyli rozciągnięcie łańcucha powoduje w każdym przypadku spadek prawdopodobieństw tych mikromodyfikacji. Z kolei zwiększenie oddziaływań między segmentami polimeru ϵ_{PP} prowadzi do ich wzrostu, co, jak pisze autorka, ma uzasadnienie w zapadaniu się kłębka i zmniejszeniu się liczby elementów wyprostowanych. W następnym etapie autorka oblicza prawdopodobieństwa mikromodyfikacji kink-jump i crankshaft uwzględniające efekt objętości wykluczonej i ich zależność od odległości między końcami łańcucha. Wyniki obliczeń porównuje z wartościami obliczonymi ze wzorów analitycznych. Fakt, że wartości obu prawdopodobieństw $P_E(K)$ i $P_E(C)$ dążą do jedności wraz z prostowaniem się łańcucha, tłumaczy tym, że w takiej konformacji wszystkie miejsca wokół segmentów polimeru są wolne i dostępne dla mikromodyfikacji. Dla $L_H = 0,16bN$ wartości P_E odpowiadają wartościom znalezionym dla łańcucha swobodnego.

Kolejny etap badań to obliczanie entropii w oparciu o znalezione metodą MMC prawdopodobieństwa mikromodyfikacji kink-jump i crankshaft. Autorka wyprowadza najpierw analityczne wyrażenie na entropię zdeformowanego łańcucha RW w sieci kubicznej jako funkcję



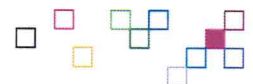
trzech parametrów N , L i efektywnej liczby koordynacyjnej ω_{eff} oraz jego graniczną postać dla $L=0$ (łańcuch niezdeformowany). Następnie, porównując wartości entropii uzyskane z tego wyrażenia z wartościami uzyskanymi na drodze elementarnych obliczeń wnioskuje, że daje ono poprawne wartości entropii konformacyjnej.

Kolejny krok to poszukiwanie związku pomiędzy efektywną liczbą koordynacyjną ω_{eff} i prawdopodobieństwami mikromodyfikacji łańcucha otrzymywanymi bezpośrednio z symulacji. W wyniku analizy zależności $\omega_{\text{eff}}(P_E(K))$ otrzymanych z symulacji autorka znajduje formułę analityczną, która daje dobre wartości graniczne dla konformacji skrajnych i, jej zdaniem, może być stosowana dla każdego rodzaju roztworu polimeru (atermalnego, theta i w nierozpuszczalniku) w układzie bez barier geometrycznych. Postępując w podobny sposób znajduje wyrażenie na ω_{eff} w układach z ograniczoną geometrią, przedstawiając tym razem efektywną liczbę koordynacyjną jako funkcję $P_E(C)$. Z porównania zależności entropii konformacyjnych i sił rozciągających od odległości między końcami łańcucha obliczonych dla tego samego łańcucha metodą EE MC przez Vorontsova – Velyaminova i metodą zaproponowaną w pracy autorka wnioskuje, że jej sposób szacowania entropii jest poprawny.

Wyraziwszy entropię jako funkcję parametrów uzyskiwanych z symulacji autorka przeprowadza obliczenia funkcji termodynamicznych łańcucha polimerowego, w którym dochodzi do deformacji. Obliczenia przeprowadza dla łańcuchów o różnej długości (50, 100, 200 segmentów) w różnych rozpuszczalnikach. Miarą deformacji jest ustalona odległość między końcami łańcucha. I tu mam pytanie dotyczące rys. V.2.1. Jaki był cel przyjęcia przy jego sporządzaniu: $L_{\text{max}}=200$ dla wszystkich łańcuchów? Tak się jedynie domyślam, bo nigdzie nie jest to wprost powiedziane. Stosunek L_H/L_{max} jest tu jedynie przeskalowaniem L_H i w żaden sposób nie charakteryzuje łańcucha polimerowego (poza tym z $N=200$).

Generalnie, wartości entropii i innych funkcji termodynamicznych obliczonych za pomocą $P_E(K)$ i $P_E(C)$ są zbliżone, a ich zależność od parametrów takich jak zadana, stała odległość między końcami łańcucha polimerowego L_H , czy energia oddziaływań między segmentami łańcucha zajmującymi sąsiednie miejsca w sieci ϵ_{PP} , jest zgodna z przewidywaniami. Autorka pokazuje również możliwość wykorzystania pochodnych energii swobodnej po parametrze określającym stopień deformacji do przewidywania właściwości reologicznych roztworów polimerów.

Kolejny podrozdział rozdziału V poświęcony jest właściwościom mostka polimerowego zlokalizowanego pomiędzy nanocząstkami. W tytule autorka z niezrozumiałych dla mnie względów nazywa je właściwościami mechanicznymi. Entropia łańcucha to nie jest wielkość mechaniczna, a to tę funkcję przede wszystkim oblicza. Analizując entropię i energię swobodną łańcucha polimerowego dyskutuje wpływ obecności i wielkości nanocząstek, rodzaju roztworu i energii oddziaływań segmentów z powierzchnią nanocząstek na równowagową konformację łańcucha polimerowego, zakotwiczonego końcami na nanocząstkach w sposób trwały i dzięki oddziaływaniom fizycznym segmentów polimeru z powierzchnią nanocząstki (adsorpcja).



Rozdział V zawiera także analizę błędu, tzn. wpływ liczby kroków MC i konfiguracji startowej na obliczone wartości entropii, energii wewnętrznej i energii swobodnej. Analizując wpływ liczby kroków na obliczone wartości entropii i energii wewnętrznej autorka stwierdza, że przyjęte przez nią 500 kroków MC jest wystarczające, aby wyeliminować wpływ konfiguracji startowej i ewentualne niezrównoważenie cząsteczki.

Rozdział VI zawiera krótkie podsumowanie dokonań autorki i ogólną ocenę zaproponowanej przez nią metody obliczania entropii łańcuchów polimerowych.

Przedłożona mi do oceny rozprawa doktorska P. mgr Agnieszki Mańki niewątpliwie zawiera oryginalne osiągnięcie naukowe, jakim jest opracowanie i wstępne przetestowanie szybkiej metody obliczania entropii za pomocą parametrów uzyskanych z symulacji MC. Do tego celu wykorzystwała ona gotowe pakiety obliczeniowe i samodzielnie napisane procedury. Wykazała, że zaproponowane przez nią wyrażenia wiążące entropię z prawdopodobieństwami lokalnych mikromodyfikacji łańcucha dają wartości porównywalne z wartościami dokładnymi i danymi literaturowymi. Uważam, że autorka rozprawy opanowała podstawy termodynamiki statystycznej i metod symulacyjnych w stopniu zadowalającym. Potrafiła zaplanować eksperyment symulacyjny i zinterpretować jego wyniki. To, czego mi w pracy zabrakło, to obszerniejszego uzasadnienia podjętej tematyki (wstęp liczy zaledwie 2 strony) i informacji o relacji pomiędzy uzyskanymi wynikami i właściwościami rzeczywistych roztworów polimerowych.

Strona graficzna pracy jest staranna. Układ treści i ciąg myśli logiczny. Niestety, są w pracy potknięcia językowe i składniowe. Usterki edytorskich wymieniać nie będę, gdyż nie wpływają one na ocenę pracy. Spośród sformułowań i terminów nieprecyzyjnych lub błędów merytorycznych, które zauważyłam, wymienię tylko niektóre:

1) Błędy we wzorach:

II.4.6 (lewa strona nie zależy od indeksu „i”, a prawa zależy),

II.4.10 (winno być $\Omega(N)$ a nie $\Omega(N+1)$),

II.4.14 brak definicji x_j ,

II.4.11 i II.4.15 są identyczne,

II.4.17 definicja C_N po tym wzorze nie jest poprawna,

II.4.29 czy w tym wzorze ΔE nie zależy od N ?

V.1.14 ten wzór nie jest poprawny.

2) Na str. 49 $g(E_0)$ nie określa energii poszczególnych stanów, lecz ich liczbę.

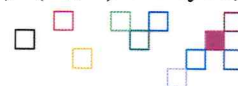
3) Współczynnik f_k jest raz definiowany jako współczynnik zbieżności (str. 48), a raz jako współczynnik zależności (str. 11 i 48).

4) Na str. 89 wiersz 5 od dołu winno być P_S a nie P_E .

5) Ostatnie zdanie na str. 110 jest nielogiczne. Równanie nie może spełniać konformacji.

6) W podpisie pod rys. V.3.4 jest energia wewnętrzna, a na osi energia swobodna.

7) Objętość kuli o promieniu R_H to $(4/3)\pi R_H^3$ a nie jak jest we wzorze V.2.1. $(4/3)\pi(R_H/2)^3$. Chyba,



że R_H nie jest promieniem kuli tylko średnicą.

8) W podpisie rys. V.2.7 winno być atermicznego zamiast termicznego.

Z lektury pracy wynika, że mgr Agnieszka Mańka postawiła sobie konkretny cel i ten cel zrealizowała. Nie ulega też wątpliwości, że dobrze opanowała metodykę prowadzenia obliczeń metodą Monte Carlo z użyciem gotowych pakietów obliczeniowych, a zaproponowana przez nią metoda MMC obliczania entropii konformacyjnej jest szybka i może być stosowana do różnego rodzaju łańcuchów: swobodnych, poddanych naprężeniom, w nieograniczonej i ograniczonej przestrzeni, z dowolnymi oddziaływaniami między segmentami układu.

Uważam, że materiał przedstawiony w rozprawie doktorskiej p. mgr Agnieszki Mańki stanowi wartościowe, zawierające element nowości naukowej studium teoretyczne własności termodynamicznych łańcuchów polimerowych w oparciu o symulacje Monte Carlo. Stwierdzam też, że zarówno praca, jak i dorobek publikacyjny autorki, spełniają ustawowe (Ustawa z dn. 14 marca 2003 r.) i zwyczajowe wymagania stawiane rozprawom doktorskim i wnioskuję do Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu Adama Mickiewicza w Poznaniu o dopuszczenie mgr Agnieszki Mańki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Lublin, 14.09.2015 r.



dr hab. Jolanta Narkiewicz-Michałek, prof. UMCS

