



Prof. dr hab. Piotr Zieliński
(+48 12) 662 8204,
Piotr.Zielinski@ifj.edu.pl

Kraków, 8 października 2023 r.

Recenzja rozprawy doktorskiej p. mgr. inż. Piotra Kuterby nt. „Badanie rozcieńczonych roztworów pierścieniowych o różnych topologiach w ograniczonych przestrzeniach”

Przedstawiona mi do oceny rozprawa doktorska p mgr inż. Piotra Kuterby nt. „Badanie rozcieńczonych roztworów pierścieniowych o różnych topologiach w ograniczonych przestrzeniach” spełnia wymogi stawiane takim rozprawom przez ustawę o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki, Dz. U. z 2016 r.poz. 882. Stanowi bowiem

1) “oryginalne rozwiązanie problemu naukowego lub oryginalne rozwiązanie problemu w oparciu o opracowanie projektowe, konstrukcyjne, technologiczne, lub oryginalne dokonanie artystyczne”

oraz

2) “wykazuje ogólną wiedzę teoretyczną kandydata w danej dyscyplinie naukowej lub artystycznej oraz umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej lub artystycznej.”

Ad. 1.

Problemem rozpatrywanym w rozprawie jest modelowanie właściwości fizycznych polimerów, w których ostatnie ogniwo – monomer jest połączone z pierwszym, co sprawia, że taka rozbudowana cząsteczka przyjmuje kształt pętli. Takie właśnie twory są tu nazywane polimerami pierścieniowymi. Pętle rozpatrywanych w rozprawie polimerów mają różne topologie i są klasyfikowane za pomocą notacji Jamesa Waddella Alexandra II i Garlanda Bairda Briggsa stosowanej w teorii węzłów. W notacji tej podaje się liczbę c zapętleń (splątań) występującą w danym rodzaju węzła. Liczba ta jest równa minimalnej liczbie przecięć w rzucie węzła na płaszczyznę i tej właśnie nazwy używa Autor rozprawy (w swych pismach po angielsku – *crossings*). W przypadkach, gdy dla zadanej liczby przecięć c można skonstruować więcej węzłów, których nie można przeprowadzić wzajemnie w siebie bez rozcinania pętli, tj. węzłów topologicznie nierównoważnych, liczbę c opatruje się



wskaźnikiem p : c_p . Rozpatrywane w rozprawie typy węzłów są zilustrowane w Tablicy 3.1 na str. 61. Szersze omówienie węzłów stanowi treść dodatku A. Czytelnik zauważa, że w przypadku szkicu węzła 6_1 (str. 61) liczba widocznych przecięć wynosi 7, a w przypadku 7_1 – 8. Warto o tym wspomnieć podczas spodziewanej obrony i skonfrontować z diagramami dostępnymi w literaturze, zob. np. Stephen Levene, *Analysis of DNA Topoisomers, Knots, and Catenanes by Agarose Gel Electrophoresis*, *Methods in molecular biology* (Clifton, N.J.) 582:11-25 (2009) DOI:10.1007/978-1-60761-340-4_2 oraz

<https://commons.wikimedia.org/wiki/File:KnotsBagTable.svg>.

Dla wszystkich rozpatrywanych polimerów Autor oblicza promień bezwładności R_g , zdefiniowany na str. 30 i 31, i będący promieniem równoważnej kuli posiadającej taki sam jak polimer moment bezwładności. Nie jest jasne czy odstępstwa od przybliżenia kulistego, tj. ewentualna dwu lub trójosiowość tensora bezwładności modelowanych polimerów, odgrywają jakąś rolę w omawianych badaniach. Nie ma także dyskusji chiralności węzłów i możliwego wpływu mieszania tego samego typu węzłów ale o różnej chiralności.

Dla polimerów wyszczególnionych w Tablicy 3.1 Autor wykonał obliczenia gęstości monomerów w zależności od odległości od dwóch równoległych ścian ograniczających przestrzeń zajętą przez roztwór polimerów. Jedna ze ścian jest przyciągająca, a druga odpychająca, co modelowane jest odpowiednimi potencjałami Lennarda-Jonresa typu 9 – 3. Wyniki przedstawione są w rozdziale 4 rozprawy, który stanowi rozszerzający komentarz do publikacji, P. Kuterba, H. Christiansen, Z. Danel and W Janke, *Molecular dynamics simulations of the monomer density profiles of knotted ring polymer chains confined in a slit of two parallel walls with one attractive and another repulsive surface.*, *Journal of Physics: Conference Series* 2436 (2023) 012031 doi:10.1088/1742-6596/2436/1/012031, poz. [60] w spisie literatury cytowanej. Rozszerzenie polega tu m.in. na porównaniu efektywnych sił jakie obecność polimerów powoduje pomiędzy ścianami szczeliny. Porównanie, to jest częścią zapowiadanej publikacji, poz. [101] w spisie literatury rozprawy. Numeryczne modelowanie właściwości polimerów w obszarach ograniczonych jest istotnym problemem naukowym zarówno w aspekcie poznawczym, jak i w świetle możliwych zastosowań w biologii, biotechnologii i wytwarzaniu sensorów różnych substancji chemicznych oraz pól



fizycznych. Zawartość rozdziału 4 rozprawy oraz pozycje cytowane nr nr [60] i [101] rodzi pewne pytania, które mogą otwierać pole do dalszych badań. Nie jest mianowicie znana rola rozpuszczalnika, w którym zawieszono są opisywane polimery. Niezbyt jasna jest definicja temperatury $T = 1.0$. Nie jest to zapewne zero bezwzględne, zatem interesujące byłoby poznać co dzieje się poniżej tej temperatury. Jaki jest związek obszaru zerowej gęstości polimerów w pobliżu ścianki przyciągającej oraz odległości maksimum z rysunku 4.2, str. 70, z promieniem bezwładności polimerów? Czy anizotropia i chiralność polimerów wpływają jakoś na preferencyjną orientację pętli względem powierzchni ścianek? Zrozumiała jest zmiana wysokości maksimum przy skalowaniu osi odległości ścianek, ale interesująca jest także bezwzględna wartość gęstości w pobliżu ścianki przyciągającej w zależności od szerokości szczeliny. Zapewne na część z tych pytań można odpowiedzieć na podstawie już zgromadzonych danych obliczeniowych. Inne, w tym postawione przez samych autorów pracy [60], mogą wymagać nowych symulacji.

Innym podejściem do problemu polimerów pierścieniowych między sztywnymi ścianami jest wykorzystanie techniki grupy renormalizacji do obliczeń statystycznych na zasadzie analogii między magnetykiem z oddziaływaniami Heisenberga (model wektorowy) i modelem błędzenia przypadkowego z wyłączoną objętością. Hamiltonian modelu φ^4 jest podany na str. 49. W zwykłym zastosowaniu opisuje on układ z wektorowym parametrem porządku $\vec{\varphi}$, w którym to układzie fluktuacje opisywane wyrazem gradientowym prowadzą w niezerowych temperaturach do renormalizacji współczynników przy drugiej i czwartej potędze parametru porządku, odpowiednio μ_0^2 i ν_0 , tak, że w pewnej temperaturze krytycznej, współczynnik przy drugiej potędze staje się ujemny. Następuje przejście fazowe do stanu z $\vec{\varphi} \neq 0$ z a wykładniki krytyczne okazują się być uniwersalne i „nieklasyczne”. W cytowanej pionierskiej pracy [78] P. G. de Gennes wykazał, że dla modelu błędzenia przypadkowego z wyłączoną objętością te same wzory można wykorzystać, zastępując różnicę między aktualną temperaturą a temperaturą krytyczną odwrotnością liczby kroków błędzenia. W pracy [106], zamieszczonej także w rozprawie, analogiczny sposób zastąpienia, w istocie sprzężenia wg transformaty Laplace’a, dotyczy potencjału chemicznego i parametru powierzchni gaussowskiej L_0 . Wkład Autora rozprawy polega na obliczeniach sił wynikających z niedomiaru małych cząstek pomiędzy dużymi i w zasadzie nieoddziałującymi cząstkami,



gdy te duże cząstki zbliżają się do siebie; wtedy nadmiar małych cząstek napiera na duże z zewnątrz powodując ich efektywne przyciąganie, nazywane siłami deplecyjnymi. Rys. 3.3, str. 62, wskazuje, że wprowadzenie objętości wyłączonej, w stosunku do polimeru pozbawionego oddziaływań sterycznych monomerów, powoduje wzrost sił deplecyjnych. Autor przedstawia też jak wzrost liczby przecięć w polimerach pierścieniowych obniża siły entropowe między polimerami i ścianami (rys. 3.4 str. 63). W dziedzinie metod analitycznych, wkład Autora pochodzi głównie z pracy [106] i jest wyszczególniony, choć nie zawsze jest jasne, które wyniki należy przypisać wyłącznie Jemu. Obydwa podejścia uzasadniają w opinii recenzenta stwierdzenie, że zawierają one oryginalne rozwiązanie problemu naukowego.

Ad 2.

Rozprawa, zamieszczone w niej przedruki dwóch publikacji, a także szczegółowe dodatki przekonują, że Autor wykazuje ogólną wiedzę teoretyczną w dziedzinie modelowania i symulacji zjawisk występujących w fizyce polimerów. Dodać należy biegłość w wykonywaniu i interpretacji wyników obliczeń numerycznych metodą dynamiki molekularnej. Znajomość ogólnych problemów polimerów, szczególnie w aspekcie biologicznym, wykazana jest w rozdziale 1, a przegląd koncepcji teoretycznych fizyki statystycznej polimerów jest przedmiotem najobszerniejszego rozdziału 2. Oprócz zamieszczonych w rozprawie prac [60], [106] i wspomnianej przygotowywanej do publikacji [101], Kandydat jest współautorem czterech innych artykułów zamieszczonych w międzynarodowych naukowych czasopismach recenzowanych, dwóch preprintów oraz trzech doniesień w czasopismach krajowych. Brał czynny udział w aż 14 konferencjach naukowych. Dwa z Jego komunikatów w formie plakatu zostały nagrodzone przez międzynarodowe jury, a w krakowskiej konferencji dla młodych naukowców otrzymał wyróżnienie. Bardzo cennym doświadczeniem Autora jest nawiązanie współpracy i wspólne badania z Instytutem Fizyki Teoretycznej w Lipsku (Niemcy). Wszystkie te dokonania wskazują na dojrzałość naukową Kandydata i jego obeznanie w wielu różnych elementach pracy badawczej.



Układ rozprawy jest nieco nietypowy, szczególnie w rozdziałach 3 i 4, gdzie czytelnik otrzymuje wyniki zanim zostanie zaznajomiony ze sposobem ich otrzymania, np. na str. 62. Zabieg ten jest logiczny w związku z tokiem historyczno-tematycznego wywodu metod opisu polimerów w rozdziale 2. W ten sposób praca stanowi pewną całość i mogłaby służyć jako kompendium dla młodszych adeptów. Niestety redakcja nie jest zbyt staranna, co utrudnia percepcję zawartości. Niekiedy brakuje wyjaśnienia symboli użytych w równaniach. Tu tylko kilka przykładów:

- we wzorze (2.24) nie napisano co to jest C_{v0} ,
- we wzorze (2.31) brakuje definicji potencjału ϕ ,
- we wzorze (2.34) nie wiadomo co oznaczają symbole n_1 i n_2 ,
- pod koniec strony 37 w wyrażeniach typu $\langle r^2 \rangle^{1/2} \propto ln^{5/3}$ brakuje chyba argumentu funkcji ln ,
- przy opisie wzoru (2.45) nie jest jasne czym różni się $\varphi(r)$ - "pole parametru porządku opisujące lokalną gęstość" od określonego wzorem bez numeru $\bar{c}(\vec{r})$ - średniej gęstości segmentu,
- przy opisie wielkości L i L_0 „długość polimeru” na str. 51 i 53 przydałoby się wyjaśnienie dlaczego ta „zmienna gaussowska” ma wymiar powierzchni itd.

Oprócz typowych niezręczności w rodzaju „dwoma” vs „dwie”, „ilość” vs „liczba”, „funkcja podziału” vs „funkcja rozdziału” występują też zdania trudne/niemożliwe do zrozumienia z powodów gramatycznych np. str. 53 między wzorem bez numeru i wzorem (3.10): jaki twór r . męskiego „może być odwzorowany na teorię pola” ?

Zgodnie z wymogami ustawy rozprawa opatrzona jest streszczeniem w języku angielskim. Zawiera 116 pozycji piśmiennictwa cytowanego.

Wymienione wyżej niedostatki redakcyjne nie umniejszają merytorycznej wartości zaprezentowanych wyników, zaś pytania dotyczące interpretacji tych wyników i pozornie brakujących rezultatów należy uznać za propozycje dalszych badań, co także jest zaletą rozprawy. Wobec tego stwierdzam, że oceniana rozprawa spełnia wymogi ustawy i wnoszę o dopuszczenie p. mgr. inż. Piotra Kuterby do dalszych etapów postępowania w sprawie nadania mu stopnia doktora nauk ścisłych i przyrodniczych w dyscyplinie nauki fizyczne.