

## **Recenzja rozprawy doktorskiej**

**mgr. Macieja Majki**

### **1. Krótka charakterystyka rozprawy**

W skład rozprawy doktorskiej mgr. Macieja Majki, zatytułowanej "Microscopic models for spatially correlated phenomena in soft matter and bio-molecular systems", wchodzi cztery publikacje, autorski przewodnik opisujący osiągnięcia rozprawy, streszczenie, oświadczenie Autora oraz oświadczenie promotora, dr. hab. Pawła F. Góry, o współautorstwie.

Przewodnik po rozprawie, liczący ponad 30 stron, składa się z dwóch części. W pierwszej z nich Autor przedstawia zagadnienie przestrzennych korelacji w różnych układach fizycznych, jedno- i wieloskładnikowych, deterministycznych i stochastycznych. Ważną rolę w tych rozważaniach odgrywają układy polimerowe oraz klasyczne szkła. W drugiej części mgr Majka szczegółowo omawia najważniejsze wyniki każdej z czterech prac wchodzących w skład rozprawy. Przewodnik jest napisany poprawnie, aczkolwiek mniej starannie, niż oryginalne artykuły. Dotyczy to, w pierwszej kolejności, jakości języka angielskiego oraz interpunkcji w przypadku formuł matematycznych. Nie jest dla mnie jasny związek wzoru (29) z wynikami rozprawy zawartymi w oryginalnych artykułach.

### **2. Ocena wagi oraz aktualności rozpatrywanych zagadnień**

Rozprawa dotyczy badań teoretycznych (metody analityczne oraz numeryczne) ważnych i aktualnych zagadnień z dziedziny fizyki statystycznej materii skondensowanej. Wyniki wnoszą istotny wkład zarówno w rozwój metodologii jak i przyczyniają się do głębszego zrozumienia własności układów polimerowych w obecności przestrzennie skorelowanego szumu.

Wyniki prezentowane w rozprawie zostały opublikowane w trzech artykułach w Phys. Rev. E oraz w jednym artykule w Acta Physica Polonica B. We wszystkich doktorant jest pierwszym autorem. Ten dobry dorobek publikacyjny świadczy o wysokim poziomie i wadze badań przeprowadzonych przez mgr. M. Majkę i przedstawionych w rozprawie doktorskiej. O jego dominującej w nich roli jednoznacznie świadczy załączone oświadczenie Promotora.

### 3. Ocena merytoryczna wybranych części rozprawy

Najważniejszym metodologicznym wynikiem rozprawy jest sformułowanie przybliżonej analitycznej teorii efektywnych oddziaływań w dwuskładnikowym koloidalnym układzie cząstek. Jest to klasyczne zagadnienie mechaniki statystycznej, sprowadzające się do obliczenia sumy statystycznej dla wybranej grupy stopni swobody, prowadzące do efektywnego hamiltonianu (nierównowagowego potencjału termodynamicznego). Doktorant wyprowadza przybliżoną postać efektywnego hamiltonianu dla cząstek pierwszej grupy (cząstki koloidalne) pokazując jednocześnie, że w jego skład wchodzi dokładne wyrażenie (tzn. wyprowadzone bez stosowania przybliżeń)  $U_{eff}(\vec{R}_i - \vec{R}_j)$  odpowiedzialne za efektywne oddziaływania między cząstkami pierwszej grupy. Wyrażenie to jest sformułowane za pomocą transformat Fouriera potencjałów oddziaływania cząstek drugiej grupy oraz cząstek pierwszej i drugiej grupy. Omówione zostały kryteria pozwalające ocenić, kiedy człon  $U_{eff}(\vec{R}_i - \vec{R}_j)$  daje dominujący wkład do efektywnego oddziaływania między cząstkami pierwszej grupy. Doktorant wykazał się przy tym dobrą znajomością zaawansowanych metod matematycznych fizyki. Otrzymany wynik pozwala na (przybliżone) analityczne wyznaczanie efektywnych oddziaływań na podstawie znajomości postaci oddziaływań mikroskopowych. Próby rozwiązania tego zagadnienia były przedmiotem wielu prac, stosujących klasyczne perturbacyjne metody fizyki statystycznej cieczy złożonych. Elegancki wynik otrzymany przez doktoranta zaliczam do istotnych osiągnięć klasycznej mechaniki statystycznej cieczy złożonych. W pozostałej części omawianej publikacji Autor przedstawia przykłady zastosowań wprowadzonego formalizmu, pokazując, że wyniki literaturowe dla dwuskładnikowych mieszanin (mieszanie cząstek gaussowskich, ekranowanie w układach naładowanych kul, zaskakujące powstawanie odpychania/przyciągania dla cząstek z potencjałem Yukawy i odpychającym rdzeniem) otrzymane za pomocą różnych podejść można wyprowadzić w ramach zaproponowanego w rozprawie formalizmu.

Dwie kolejne prace mają również pionierski charakter i dotyczą wpływu skorelowanego przestrzennie szumu na wybrane własności strukturalne i dynamiczne modelowego układu polimerowego w dwóch wymiarach. Istotną nowością jest tu uwzględnienie właśnie korelacji przestrzennych w szumie, zazwyczaj zaniedbywanych w pracach koncentrujących się jedynie na korelacjach czasowych. Dynamika polimeru, uwzględniająca oddziaływania harmoniczne, kątowe oraz steryczne w uogólnionym modelu fluktuujących wiązań, była badana poprzez numeryczne rozwiązywanie równania typu Langevina w obecności przestrzennie skorelowanego szumu o długości korelacji  $\lambda$  i amplitudzie  $\sigma$  proporcjonalnej do temperatury. Pokazane zostało, że te dwa parametry w istotny sposób wpływają na dynamikę i strukturę łańcuchów polimerowych prowadząc do synchronizacji ruchu monomerów

oraz do powstawania potęgowych korelacji w domenie czasowej dla długości segmentów oraz kątów między segmentami. Najciekawszym zaobserwowanym efektem będącym efektem działania przestrzennie skorelowanego szumu jest "rozwijanie" się łańcucha polimerowego przy zwiększającej się długości korelacji  $\lambda$ . Podkreślę, że czysto numerycznym wynikom z reguły towarzyszyły próby ich fizycznej interpretacji. Drugą z prac tej grupy (*Acta Physica Polonica B*) poświęcono dalszemu badaniu efektu rozwijania się łańcucha. Statystyczna analiza rozkładu kątów pomiędzy segmentami doprowadziła do wniosku, że ten efekt spowodowany jest w pierwszej kolejności dużą koncentracją krótkich odcinków łańcucha, wewnątrz których segmenty są prawie równoległe.

Ostatni z artykułów tworzących rozprawę (*Phys. Rev. E*) ma również pionierski charakter: wprowadza klasę modelowych polimerów, będących uogólnieniem modelu gaussowskiego, wykorzystujących  $\alpha$ -stabilne statystyki dla długości segmentów łączących sąsiadujące monomery. Praca ta ma raczej teoretyczny charakter, gdyż występowanie w układach polimerowych takich długoogonowych statystyk nie jest, jak na razie, udokumentowane eksperymentalnie.  $\alpha$ -stabilność pozwala na zastosowanie standardowych metod do wyznaczenia ważnych parametrów  $\alpha$ -stabilnego łańcucha: rozkładu odległości między końcami łańcucha, zależności promienia żyracji od liczby monomerów (elementów Kuhna), rozkładu monomerów wokół środka masy łańcucha, oraz "średniego" oddziaływania między dwoma łańcuchami w funkcji odległości między ich środkami mas. Pozwala to na obliczenie efektywnego oddziaływania dla pierwszego składnika wchodzącego w skład dwuskładnikowej mieszaniny polimerów, przy zastosowaniu formalizmu rozwiniętego w pierwszej z prac rozprawy. To, z kolei, pozwoliło na wyznaczenie diagramu fazowego opisującego proces mieszania/rozpadu układu dwuskładnikowego. Jednym z najciekawszych wyników tej pracy jest przedstawienie czterech scenariuszy dotyczących mieszania/rozpadu układu dwuskładnikowego w pewnej objętości ograniczonej powierzchnią na której może zachodzić słaba/silna adsorpcja łańcuchów.

Poczynię kilka drobnych uwag dotyczących, przede wszystkim, sposobu prezentacji wyników.

- Szkoda, że analiza wyników symulacji z reguły nie uwzględniała niepewności. Jedynie w ostatniej z prac oszacowanym wartościom wykładników towarzyszyło podanie niepewności.
- Wniosek o występowaniu praw potęgowych (rys. 2, praca numer 4) wymaga mocniejszej argumentacji.
- Dopasowywanie wyników z rys. 4 (praca numer 2) dla przypadku  $\sigma = 1000$ ,  $\lambda = 20$  za pomocą funkcji wykładniczej raczej nie jest uzasadnione (pomocny byłby tutaj wykres w skali logarytmicznej). Dlatego też niektóre z wyników przedstawionych na rys. 5 mogą nie

być wiarygodne.

- Szkoda, że wyniki z rys. 6 (praca numer 2) nie zostały przedstawione w podwójnej skali logarytmicznej.
- Zjawisko mieszania/rozpadu mieszaniny dwuskładnikowej sprowadzono (zgodnie z literaturą przedmiotu) do analizy znaku efektywnego oddziaływania. W rzeczywistości kinetyka tego procesu jest dużo bardziej skomplikowana (patrz, na przykład: A. Patashinski, R. Orlik, M. Ratner, and B.A. Grzybowski, *Soft Matter* **6** (2010) 4441-4445).
- Cytowanie [28] na drugiej stronie czwartej pracy nie jest poprawne (nie zajmowaliśmy się w niej przejściem szklistym).
- Moją wątpliwość budzi następujące sformułowanie (druga strona, czwarta praca): "... or near crystallization, in which case the scale-free behavior results in the power-law correlations [29]". Krystalizacja w trzech wymiarach jest przecież przejściem nieciągłym...

## 5. Wniosek

Doktorant otrzymał ważne wyniki, które zostały opublikowane w bardzo dobrych czasopismach. Doktorant wykazał się dobrą znajomością zaawansowanych metod analitycznych i numerycznych w zakresie fizyki statystycznej i fizyki cieczy złożonych.

Uważam, że recenzowana rozprawa mgr. Macieja Majki zatytułowana "Microscopic models for spatially correlated phenomena in soft matter and bio-molecular systems" spełnia ustawowe i zwyczajowe wymagania stawiane rozprawom doktorskim. Wnoszę o dopuszczenie mgr. Macieja Majki do dalszych etapów obrony.

Ponadto, stwierdzam że:

- Wyniki rozprawy wnoszą istotny (miejscami pionierski) wkład do fizyki statystycznej cieczy złożonych.
- Wyniki rozprawy z dużym nadmiarem spełniają merytoryczne wymagania stawiane rozprawom doktorskim.
- Jest to jedna z najlepszych rozpraw doktorskich, jakie miałem okazję recenzować.

Biorąc powyższe pod uwagę, wnoszę o wyróżnienie rozprawy mgr. Macieja Majki.

A. C. Mitka ✓