



Instytut Fizyki Molekularnej Polskiej Akademii Nauk

Mariana Smoluchowskiego 17, 60-179 Poznań

tel. 61 8695 112, 234, fax 61 8684 524

www.ifmpan.poznan.pl

Prof. dr hab. Arkadiusz Brańka
Instytut Fizyki Molekularnej PAN

Poznań, 16. 07. 2024

Recenzja rozprawy doktorskiej magistra Piotra Kubali pod tytułem:

The importance of the shape effect in phases with nonstandard symmetries: a hard-particle Monte Carlo study

Ciekłe kryształy są częścią fizyki miękkiej materii i od wielu lat stanowią przedmiot zainteresowania wielu grup badawczych na całym świecie. Jednym z oczywistych powodów tego zainteresowania są duże możliwości zastosowań praktycznych materiałów ciekłokrystalicznych. Innym równie ważnym powodem prowadzenia szerokich badań nad ciekłymi kryształami jest możliwość tworzenia nowych mezofaz o interesujących poznawczo, niestandardowych uporządkowaniach cząsteczek. Pośród wielu różnych faz ciekłokrystalicznych za najbardziej podstawową strukturę uważana jest standardowa faza nematyczna, w której wydłużone osiowosymetryczne molekuły tworzą uporządkowanie orientacyjne z nieporządkiem translacyjnym.

W ostatnim czasie m.in., dzięki pracom eksperymentalnym, duże zainteresowanie budzą niestandardowe fazy ciekłokrystaliczne, w szczególności nowe fazy nematyczne, formowane przez cząsteczki achiralne. Utworzenie określonej fazy ciekło-kryystalicznej związane jest często z istnieniem międzycząsteczkowych oddziaływań dipolowych oraz krótko zasięgowych oddziaływań sterycznych definiujących w dużej mierze kształt cząsteczki. Zatem kształt cząsteczki jest kluczowym czynnikiem wpływającym na możliwości tworzenia mezofaz lub modyfikowania diagramów fazowych i tym samym osiągnięcia zamierzonych właściwości aplikacyjnych materiałów ciekłokrystalicznych. Określenie roli efektów kształtu w formowaniu faz ma zatem fundamentalne znaczenie dla materiałów ciekłokrystalicznych.

Rozprawa doktorska mgra Piotra Kubali na temat roli efektów związanych z kształtem cząsteczek w tworzeniu struktur o niestandardowych symetriach wpisuje się zatem w ten podstawowy nurt aktualnych badań w dziedzinie nowych materiałów ciekłokrystalicznych.

Cel pracy został dobrze określony a sam temat jest bardzo aktualny w świetle odkryć nowych faz nematycznych. Stosowanymi w rozprawie metodami badawczymi są metody fizyki statystycznej, metoda Monte Carlo symulacji komputerowej, metody numeryczne, teoria przejść fazowych, rachunek tensorowy i teoria cieczy.

Rozprawa doktorska autorstwa mgr. Piotra Kubali składa się z sześciu rozdziałów i poprzedzona jest krótkim streszczeniem. Pierwsze trzy rozdziały są wprowadzeniem do podstawowych pojęć i zagadnień związanych z ciekłymi kryształami oraz krótkim opisem faz o niestandardowej symetrii. Rozdział 4 zawiera opis klasycznej metody Monte Carlo (MC) w zakresie niezbędnym do przedstawienia uzyskanych wyników i stosowanych w rozprawie symulacji. W rozdziale 5 doktorant prezentuje szczegółowy opis autorskiego programu obliczeniowego (RAMPACK), realizującego metodę symulacji Monte Carlo układu cząsteczek o określonych kształtach, definiowanych za pomocą tzw. niesferycznych oddziaływań twardych (powodujących brak możliwości przykrywania się cząsteczek). Program ten wraz z dokumentacją jest udostępniony przez doktoranta na platformie Github.

Podstawą rozprawy jest 5 publikacji oznaczonych jako A1-A5, które tworzą rozdział 6. Prace zostały opublikowane w latach 2022-2024, w czasopismach wysokiej rangi o zasięgu światowym z dziedziny fizyki miękkiej materii: (A1) J. Molecular Liquids, (A3) Soft Matter, (A4) Physical Review E i (A5) Liquid Crystals. Praca (A2) jest zamieszczona w formie gotowej do opublikowania. Wszystkie publikacje są pracami wieloautorskimi (2 lub 3 autorskie) opublikowanymi z promotorem rozprawy dr. hab. Michałem Cieślą, prof. UJ. Z uwagi na to, że obliczenia wykonywane były za pomocą przygotowanego samodzielnie przez doktoranta programu, we wszystkich pracach doktorant pełni rolę pierwszego autora, zamieszczone oświadczenia (author contributions) w części publikacji wskazują na istotny udział doktoranta, należy stwierdzić dominujący wkład mgr. Kubali w powstanie prac doktoratu.

Zasadnicza część rozprawy doktorskiej to przedstawiony na stronach 61-123 materiał w formie wspomnianych powyżej publikacji, prezentujący uzyskane przez doktoranta wyniki naukowe. Należy podkreślić, że prace te (poza A2, będącą rozszerzeniem A1) były już przedmiotem zewnętrznych recenzji w procedurze publikacyjnej czasopism, co wskazuje na oryginalność i określoną rangę przedstawionych wyników. Poniżej zamieszczam zatem krótkie przedstawienie prac i nasuwające się komentarze.

W pracach A1-A2 przedmiotem badań były układy utworzone z achiralnych cząsteczek typu *bend*, przypominających kształtem banan (lub bumerang) modelowany za pomocą sztywno połączonych n twardych sfer (lub sfer WCA) o zadanym stopniu zakrzywienia, χ . Bezpośrednią inspiracją tych badań była, kluczowa dla dziedziny, praca C. Greco i A. Ferrarini (GF), w której autorzy pokazali dla określonego kształtu molekuły możliwość formowania się nematycznej fazy skręconej (N_{TB}) przy istnieniu w układzie wyłącznie międzycząsteczkowych oddziaływań odpychających.

Głównym celem prac A1-A2 było zbadanie wpływu kształtu cząsteczek na ich diagram fazowy, szczególnie możliwość utworzenia określonych faz nematycznych wyłącznie przy udziale twardego oddziaływania międzycząsteczkowego. Prace stanowią zatem bardzo ważne rozszerzenie i dopełnienie pracy GF oraz dodatkowo nawiązują do badań eksperymentalnych mezofaz zakrzywionych cząsteczek m.in., cząsteczki CB7CB.

Badania przeprowadzone zostały dla układów o różnym upakowaniu (η), różnym zakrzywieniu cząsteczki i przy ustalonej liczbie tworzących ją sfer (A1: η ; χ ; $n=11$) oraz dla

różnego wydłużenia (różnego n) cząsteczki przy ustalonym jej zakrzywieniu (A2: η ; n ; $\chi=130^\circ$). Rodzaje i zakresy tworzonych faz ustalone zostały na podstawie analizy obrazów generowanych konfiguracji MC oraz analizy obliczonych wielkości fizycznych (parametrów porządku i odpowiednich funkcji korelacji). Główny wynik prezentujący diagram fazowy zamieszczony jest na rysunku Fig.3 w (A1) i Fig.3 w (A2). W wyniku przeprowadzonych badań ustalono możliwość tworzenia fazy N_{TB} w czysto entropowych układach cząsteczek typu bend. Określony został zakres χ (kształtów) i upakowań dla których faza się tworzy. Ponadto pokazano, że zwiększenie upakowania w układzie prowadzi do formowania się faz smektycznych, w tym fazy smaktycznej S_{mSB} (głównie kontynuacji fazy N_{TB}) oraz fazy smektycznej S_{mA} (kontynuacji fazy N).

W mojej ocenie, wyniki te stanowią znaczące osiągnięcie doktoranta, który w swoich badaniach wykazał kluczową rolę efektów kształtu w tworzeniu fazy N_{TB} , jak również pokazał możliwość tworzenia fazy smektycznej, której istnienie było niedawno dyskutowane przez Chiappini i Dijkstra dla podobnych kształtem molekuł, tzw. zakrzywionych sferocylindrów.

Należy także podkreślić szeroki zakres wykonanych przez doktoranta badań, obejmujący praktycznie cały przedział η oraz istotne kształty cząsteczek (skanowanie wybranymi wartościami parametrów, n i χ). W związku z tym warto w tym miejscu podkreślić, że zbadanie diagramu fazowego nawet dla jednego układu cząsteczek jest bardzo wymagającym zadaniem. Z drugiej strony informacja o występowaniu i zakresach różnych faz jest podstawą opisu właściwości układu i fundamentem dla dalszych jego badań. Ponieważ symulacje komputerowe umożliwiają uzyskanie praktyczne dokładnych wyników dla zdefiniowanego modelu oddziaływania międzycząsteczkowego, to określone przez doktoranta diagramy wnoszą trwały wkład w wiedzę na temat możliwych faz układów twardych niesferycznych cząsteczek.

Lektura prac nasuwa kilka pytań szczegółowych. Z czego wynika słaby wpływ miękkiego oddziaływania odpychającego (oddziaływania WCA) na modyfikację diagramu fazowego twardych cząsteczek? Na ile dokładnie wyznaczone zostały granice poszczególnych faz za pomocą obliczonych parametrów porządku bez przeprowadzenia obliczeń energii swobodnej i czy analizowany był problem występującej histerezy? W jaki sposób ustalony został 15 procentowy stopień akceptacji i czy przy tak niskim procencie akceptacji nie występuje problem z przemiennością przesunięć translacyjnych i rotacyjnych? Ponadto prace A1, A2 wskazują na możliwość rozszerzenia badań na cały obszar (η, n, χ) , co prawdopodobnie pozwoliłoby zrozumieć współzależność fazową diagramów uzyskanych w tych pracach. Czy doktorant uważa za zasadne przeprowadzenie takich rozszerzonych obliczeń.

W kolejnych pracach (A3-A5) badane były układy osiowo symetrycznych twardych cząsteczek o symetrii stożka, $C_{\infty v}$. Wybór tego typu cząsteczek motywowany był wynikami prac doświadczalnych, m.in. dla molekuł RM734 i DIO, w których pokazano, że molekuły o symetrii stożka mogą tworzyć niestandardowe fazy nematyczne, takie jak ferroelektryczny nematyk (N_F) lub tzw. wachlarzowy nematyk (N_S). Ponieważ badane molekuły posiadają duży moment dipolowy, można postawić pytanie, na ile jest on niezbędny do utworzenia tego typu faz nematycznych lub inaczej, czy takie niestandardowe fazy mogą tworzyć się w wyniku istnienia w układzie jedynie oddziaływań sterycznych np. w czysto entropowym układzie twardych cząsteczek. Ponadto możliwość tworzenia dalekozasięgowego uporządkowania typu wachlarzowego nematyka została zasugerowana w literaturze w obliczeniach metodą funkcjonału gęstości (DFT) dla szczególnego kształtu twardych cząsteczek i nie była do tej pory zbadana metodami symulacji komputerowej.

Problem możliwości utworzenia niestandardowych faz nematycznych (N_S , N_F) w układach twardych cząsteczek jest jednym z głównych celów dysertacji i przedmiotem badań w pracach A3-A5. W pracach A3, A4 cząsteczki modelowane były za pomocą współliniowych twardych n-sfer o liniowo zmieniającej się średnicy d (*ang.*, pear-like lub taper particle). Dla tak zdefiniowanego modelu, poza obliczeniami MC (schematem podobnym jak w pracach A1-A2), przeprowadzona została również analiza bifurkacyjna (wariant obliczeń DFT). Najważniejsze ustalenia płynące z przeprowadzonych badań to:

- 1) ustalenie sekwencji faz dla różnych wartości parametru d , szerokiego zakresu upakowania η i wybranych wartości n (A3 $n=1$, A4 $n=6$),
- 2) ustalenie braku realizacji fazy N_S dla modelu rozpatrywanego w literaturze metodą DFT ($n=11$, publikacja de Gregorio i inni),
- 3) uzyskanie w ramach zastosowanego wariantu DFT zgodności z wynikami symulacji - stwierdzenie braku formowania się faz nematycznych (N_F , N_S) i kluzja, że czysto entropowe oddziaływania nie wystarczają do stabilizacji tego typu faz.
- 4) ustalenie, że przy dużych wartościach upakowania η w badanych układach ($n=6$) tworzą się niestandardowe fazy krystaliczne z porządkiem ferroelektrycznym i typu wachlarzowego (splay).

W ostatniej publikacji (A5) w modelu twardej cząsteczki średnice $n-1$ sfer są równe $d<1$, natomiast ostatnia sfera ma średnicę równą $d=1$ (*ang.* lollipop particle). Dla tak zdefiniowanego modelu molekuł o symetrii stożka określony został diagram fazowy (Fig.2, A5) w szerokim zakresie parametru d i dla różnych upakowań η . Podobnie jak w poprzednich przypadkach twardych molekuł o symetrii stożka, również i w tym modelu, nie stwierdzono formowania się faz N_S , N_F . Natomiast stwierdzono, że przy większych wartościach upakowań następuje tworzenie się interesujących, niestandardowych uporządkowań smektycznych i krystalicznych (oznaczonych jako SmA_d , SmC_d , bcc_d). Fazy te charakteryzuje złożenie (wzajemne przeplecenie) uporządkowań o przeciwnych orientacjach cząsteczek. W centralnej części diagramu, zaobserwowane zostało formowanie się dalece niestandardowej fazy izotropowej, oznaczonej jako $Isod_T$. Jak zostało stwierdzone, charakteryzuje się ona istnieniem małych obszarów-klastrów, w których molekuly mają tendencję do samoorganizowania się w formę podwójnie skręconej helisy (podobnie jak ma to miejsce w fazie błękitnej). Chciałbym podkreślić, że wykonane badania niestandardowych faz, w szczególności fazy $Isod_T$ było dalece nietrywialnym zadaniem i zostały przeprowadzone w oparciu o rozszerzone obliczenia i przemyślaną analizę wielu różnych wielkości fizycznych. Tym samym prezentowane wyniki, mimo złożonej i niestandardowej natury tworzonych faz nie budzą zastrzeżeń. Otrzymane w rozprawie diagramy fazowe mogą stanowić zatem bardzo cenny punkt odniesienia dla dalszych prac nad układami twardych cząsteczek o różnych symetriach i określania stabilizującej roli oddziaływań dipolowych.

Poniżej kilka końcowych komentarzy, uwag i zauważonych uchybień edytorskich.

We wszystkich pracach główne obliczenia zostały wykonane za pomocą metody symulacji Monte Carlo i przygotowanego przez doktoranta programu RANPACK, omówionymi odpowiednio w rozdziałach 4 i 5. Prowadzenie symulacji za pomocą metody Monte Carlo w warunkach NpT to optymalny wybór metody badawczej dla układów twardych niesferycznych cząsteczek. Wszystkie elementy obliczeń zostały właściwie zaimplementowane, przetestowane i poprawnie przeprowadzone, tzn. zgodnie ze schematem metody

MC. Przykładowo w obliczeniach wprowadzono schematy zwiększające efektywność obliczeń, w tym m.in. listę połączonych komórek (*ang.* cell linked lists). Dzięki czemu możliwym było zastosowanie odpowiednio dużych układów cząsteczek, co jest kluczowe dla formowania się stabilnych faz ciekłokrystalicznych. Wykonano testy zależności wielkości fizycznych od liczby cząsteczek w komórce MC. Zastosowano również odpowiednie warianty zmiany objętości komórki MC, w tym wariant z pełną zmianą kształtu komórki symulacyjnej w przypadku faz krystalicznych.

W mojej ocenie rozdział 5 (szczególnie sekcja 5.2) zawiera zbyt wiele ogólnych wskazówek związanych z budowaniem kodów obliczeniowych i mógłby być zdecydowanie mniej obszerny. Nie jest oczywiste dlaczego zrezygnowano z zastosowania listy Verleta w przypadku obliczeń fazy stałej. Graficzny schemat cząsteczek na rysunku Fig.2 (A5) może być odczytany jako niespójny z zaproponowaną definicją, w której pierwsza sfera ma stałą średnicę $d=1$. W rozdziale szóstym (str.58) w opisie rysunku zamiast 'średnica' jest 'promień'. Wydaje się, że w podpisie rysunku Fig.5 na str.117 fazy SmA_d i SmC_d zostały wzajemnie zamienione. W części publikacji upakowanie (packing fraction) nie zostało zdefiniowane. Sugeruję modyfikację ostatniego zdania streszczenia w języku polskim.

Podsumowując, pracę doktorską mgra Piotra Kubali oceniam bardzo wysoko. Wpisuje się ona w nurt najnowszych badań miękkiej materii a jej wyniki stanowią znaczne osiągnięcie i istotny wkład do dziedziny ciekłych kryształów. We wszystkich pięciu publikacjach, będących podstawą rozprawy, widzimy przemyślaną i konsekwentną realizację postawionego celu badawczego. Rozprawa pokazuje również wyraźnie, że mgr Kubala ma dobre rozeznanie w literaturze przedmiotu i profesjonalnie posługuje się metodami obliczeniowymi. Wnoszę o dopuszczenie magistra Piotra Kubalę do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Z uwagi na dużą oryginalność i rangę otrzymanych wyników oraz wymienione w recenzji zalety rozprawy, wnioskuję o jej wyróżnienie.

Arkadiusz Brańka

