

Kraków, dn. 21.06.2024

Agnieszka Chrzanowska dr hab. prof. PK
Katedra Fizyki, Podchorążych 1, 30-084 Kraków
Wydział Inżynierii Materiałowej i Fizyki
Politechnika Krakowska im. Tadeusza Kościuszki

Opinia o pracy doktorskiej Pana Piotra Kubali

"The importance of the shape effect in phases with non-standard symmetries: a hard-particle Monte Carlo study".

wykonanej na Wydziale Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej Uniwersytetu Jagiellońskiego pod opieką Pana promotora dr hab. Michała Cieśli, prof. UJ

Rozprawa doktorska Pana Piotra Kubali dotyczy badania wpływu kształtu mezogenicznych cząsteczek na powstawanie faz ciekłokrystalicznych o niestandardowych symetriach za pomocą symulacji Monte Carlo. Badania te inspirowane są ostatnimi doniesieniami o istnieniu nowych faz ciekłokrystalicznych, w których występuje spontaniczna modulacja przestrzenna uporządkowania orientacyjnego takie jak nematyczna faza twist-bend (NTB) faza splay-bend (SB) oraz możliwość występowania fazy typu splay (S). O ile pierwszy raport o istnieniu struktury NTB pochodzi jeszcze 2011 roku, prace eksperymentalne traktujące o fazach SB i S to osiągnięcia ostatnich czterech lat, jest więc to tzw. temat hot topic. Głównym czynnikiem wpływającym na możliwość powstawania tych faz jest kształt molekuł - banano podobny w przypadku fazy NTB, a w przypadku faz z udziałem deformacji elastycznej splay jest to polarność kształtu molekuł (np. cząstki przypominające maczugi lub lizaki). Raporty prezentowane przez Pana Kubalę skupiają się na tych trzech kształtach.

Rozprawa doktorska Pana Piotra Kubali pt. „*The importance of the shape effect in phases with non-standard symmetries: a hard-particle Monte Carlo study*” napisana została w całości w języku angielskim i zajmuje 131 stron. Składa się z części teoretycznej zawierającej 5 rozdziałów prezentującej kompendium informacji dotyczących badanych systemów ciekłokrystalicznych oraz opisu zastosowanych metod badawczych (60 stron) oraz 5 publikacji, które tworzą rozdział 6. Cztery z nich zostały opublikowane w renomowanych czasopismach. Dołączona bibliografia zawiera 156 pozycji. Rozdział 1 to wprowadzenie, rozdział 2 prezentuje informacje teoretyczne, konieczne do zrozumienia wyników symulacji takich jak parametry porządku opisujące ciekły kryształ, rodzaje przejść fazowych czy podstawy teorii Landaua. Rozdział 3 poświęcony jest fazom ciekłokrystalicznym o niestandardowych symetriach. Rozdział 4 prezentuje reguły prowadzenia symulacji Monte Carlo. W rozdziale 5 Pan Kubala omawia swój autorski program do symulacji Monte Carlo o nazwie Rampack.

Podstawą wniosku Pana Kubali o przyznanie stopnia doktora jest 5 poniżej wymienionych artykułów naukowych.

Praca nr 1

In silico study of liquid crystalline phases formed by bent-shaped molecules with excluded volume type interactions. Piotr Kubala, Wojciech Tomczyk, Michał Cieśla, Journal of Molecular Liquids 366 (2022) 120156.

Praca nr 2

Relationship between the size of bent-shaped molecules and mesophase formation: a computational study. Piotr Kubala, Wojciech Tomczyk, Michał Cieśla, unpublished.

Praca nr 3

Splay and polar order in a system of hard pear-like molecules: confrontation of Monte Carlo numerical simulations with density functional theory calculations. Piotr Kubala, Michał Cieśla, Soft Matter 19 (2023), 7836

Praca nr 4

Splay-induced order in systems of hard tapers. Piotr Kubal, Michał Cieśla, Lech Longa. Review E 108 (2023), 054701.

Praca nr 5

Interdigitation, double twist, and topological defects in a system of hard lollipops. Piotr Kubala and Michał Cieśla, Liquid Crystals, doi10/1080/02678292..2024.2310611

Prace są współautorskie, ale bazują na wynikach symulacyjnych otrzymanych przez Pana Kubalę. W części dalszej, jeśli będzie więc mowa o symulacjach i ich rezultatach, użyty będzie zwrot „wyniki Pana Kubali *et al.*”. Współautorzy, co zostało zaznaczone w publikacjach, brali udział w analizie wyników, pisaniu i redagowaniu prac. Praca numer 4 zawiera również część teoretyczną opartą na formalizmie Onsagera, i jak się domyślam, jest autorstwa profesora Lecha Longi.

Warto zaznaczyć, że Pan Piotr Kubala jest autorem programu do symulacji Monte Carlo systemów cząstek mezogenicznych tworzonych za pomocą stykających się twardych kul z możliwością modyfikacji ich średnicy (tzw. fused spheres model) o nazwie Rampack. Model ten jest uniwersalny ze względu na fakt tworzenia obiektów o różnych kształtach czy geometriach, a jednocześnie relatywnie łatwo można zastosować go w programach symulacyjnych. Warunek przekrywania się kul sprowadza się do sprawdzenia czy względna odległość kul jest mniejsza od sumy promieni kulek. Program ten jest udostępniany na platformie github, (link podawany jest zwykle w publikacjach).

Praca nr 1

Praca nr 1 oraz 2 poświęcone są systemom zbudowanym z molekuł o kształcie banana zbudowanym z połączonych kul. Dla tego modelu, dla banana zbudowanego z 11 kul o charakterystycznym łuku, w pracy [Phys.Rev.Lett. 115, 147801 (2015)] Ferrarini *et al.* wykazała istnienie fazy nematycznej typu twist-bend, w której molekuly układają się wzdłuż linii śrubowej, pozostając pod pewnym kątem względem głównej osi modulacji. Wynik ten potwierdzono zarówno na bazie teorii Onsagera jak i symulacji dynamiki molekularnej. Praca nr 1 Pana Kubali *et al.* ma na celu zbadanie pełnego diagramu fazowego dla systemu obejmującego przypadek Ferrarini, korzystając z modelu, który wprawdzie nie jest całkowicie identyczny jak w pracy Ferrarini, ale zachowuje tę samą charakterystykę kształtu. Otrzymany diagram fazowy rozpięty jest na przestrzeni zbudowanej ze współczynnika upakowania (pochodnej gęstości) oraz kąta mówiącego o zakrzywieniu banana. Oprócz ustalenia warunków występowania fazy NTB, otrzymany został również inny bardzo interesujący wynik, mianowicie pojawiła się faza typu splay-bend, ale z modulacją gęstości, czyli jest to smektyk SB. Autorzy otrzymują jeszcze jedną fazę, co do identyfikacji której nie są do końca zdecydowani. Nazywają ją fazą smektyczną X. W fazie tej cząstki są pochylone, podobnie jak w smektyku C, warstwy są polarne i zorientowane naprzemiennie.

Praca nr 2

Praca nr 2 poświęcona jest również cząstkom bumerango-podobnym. Prezentowane wyniki symulacji Monte Carlo pozwalają na lepsze zrozumienie wpływu geometrii cząstek na stabilność i typ otrzymywanych faz ciekłokrystalicznych. Tym razem zachowany jest kąt odpowiedzialny za krzywiznę bumerangu, natomiast zmianie ulega ilość kul w cząstce. Pokazano, że faza NTB pojawia się dla cząstek zawierających co najmniej 10 kul. Wraz ze wzrostem gęstości następuje zwykle przejście fazowe do smektyka z deformacją typu splay-bend. Wraz z wydłużeniem się molekuł schemat przejść fazowych pozostaje ten sam, ale zakres współczynnika upakowania, dla którego występuje faza twist-bend ulega poszerzeniu. Poniżej 10 kul w cząsteczce faza NTB nie występuje. Zamiast niej pojawia się smektyk A. Novum jakie pojawia się w wynikach to wysoko gęstościowa faza o nowej geometrii, która nazwana została jako B1. W fazie tej pojawiają się kolumny cząstek, których kierunek polaryzacji (polaryzacji związanej z kształtem) można opisać geometrią wachlarza (splay). To pole polaryzacji przy przejściu do sąsiedniej kolumny jest nieciągłe, następuje gwałtowna zmiana o 180 stopni. Kolumny splay mają tendencję do upakowania heksagonalnego. W abstrakcie pracy jest pomyłka. Widnieje tam informacja o istnieniu nematyka splay-bend, a zapewne chodziło o smektyka.

Praca nr 3

Praca nr 3 zainspirowana została publikacją De Gregorio *et al.* [Soft Matter 12, 5188 (2016)], w której na bazie rozważań teorii Onsagera pokazano, m.in., że dla cząstek stworzonych z 11 połączonych ze sobą twardych kul, których średnica stopniowo się zmniejsza (czyli o kształcie maczug) stała elastyczna K11 (odpowiedzialna za deformację splay) staje się bardzo mała, a nawet może przyjmować wartości ujemne, co prowadzi do długo zasięgowych korelacji typu splay oraz polaryzacji. Dla tego systemu w pracy nr 3 przeprowadzono więc symulacje Monte Carlo. Rezultaty nie potwierdzają wniosków z pracy De Gregorio *et al.* odnośnie spontanicznie zdeformowanej fazy nematycznej. Powody występowania rozbieżności tych rezultatów wymagają dyskusji.

W pracy de Gregorio *et al.* wykorzystana została metoda, w której "direktor" odkształcony jest zgodnie z geometrią typu splay. Standardowo rozkład orientacyjny cząstek względem "direktora" podyktowany jest zgodnie z niepolarnym standardowym nematykiem jednoosiowym. Przy tym założeniu stała elastyczna K11 nie wykazuje anomalii, w sensie wartości pomniejszonej czy też przyjmującej wartości ujemnej. Warto zaznaczyć, że rachunek opiera się na minimalizacji energii swobodnej, a nie na rozwiązywaniu równań Eulera (tzw. równań samouzgodnionych). De Gregorio *et al.* podjęli jednak próbę minimalizacji energii zakładając możliwość rozkładu orientacyjnego względem "direktora" o charakterze polarnym i otrzymali rozwiązanie typu nematyka polarnego. Ten typ symetrii pozwolił im na otrzymanie stałej elastycznej K11 o zmniejszonej wartości. Jest to bardzo interesujący wynik, sugerujący, że deformacja "direktora" typu splay indukuje polarną fazę nematyczną. Warto jednak podkreślić, że stopień polarności, jaki otrzymują, jest bardzo niewielki. Symulacje Pana Kubali *et al.*, które rozpatrują dokładnie ten sam typ maczug, nie wykazują możliwości istnienia polarnego nematyka z deformacją splay, tzn. faza taka nie pojawia się w sposób spontaniczny. Pozostaje więc możliwość istnienia takiej fazy w wyniku jej wymuszenia np. istnieniem ścian z odpowiednim zakotwiczeniem orientacyjnym. Taka geometria próbki nie jest jednak rozpatrywana w pracy nr 3. Pojawia się jednak jeszcze inny aspekt problemu. Z doświadczenia zdobytego w trakcie badania tego samego systemu, ale na bazie równań samouzgodnionych, okazało się, że słabe rozwiązanie polarne może pojawić się w systemie, gdzie "direktor" nie jest odkształcony. Jednak, po wprowadzeniu dokładniejszych metod całkowania, to rozwiązanie zanika. Możliwy jest

więc scenariusz, że rozwiązanie o charakterze nematyka polarnego De Gregorio *et al.* jest artefaktem numerycznym wynikającym z niedokładności całkowań numerycznych. Pomimo więc braku całkowitego wyjaśnienia problemu należy podkreślić, że Praca Pana Kubali *et al.*, pokazująca brak spontanicznej deformacji splay w fazie nematycznej, znacznie przybliży zrozumienie zachowania się systemu twardych maczug.

Praca nr 4

W pracy nr 4 rozpatrywany jest system złożony z molekuł, które zawierają 6 kul z możliwością zmiany ich rozmiarów zgodnie z funkcją liniową. Celem pracy było otrzymanie pełnego diagramu fazowego dla tego systemu. Jeśli chodzi o fazy ciekłokrystaliczne to dla wszystkich przypadków geometrii, zarówno z symulacji MC jak i teorii bifurkacji DFT otrzymuje się jedynie nematyka oraz smektyka A i a profile przejść fazowych są zbieżne. Zastosowana tu została teoria bifurkacji DFT przy założeniu warunku o całkowitym uporządkowaniu (perfect alignment). W przypadku molekuł o kształcie maczug warunek ten zawęża możliwość analizy. Molekuły nie mogą dopasowywać swojej orientacji katowej do orientacji sąsiada, a tym samym nie pozwala to na utworzenie się ich ułożenia typu splay. W przypadku całkowitego uporządkowania można by jedynie mówić o pojawieniu się fazy polarnej, gdy ułożenie dwóch cząstek w geometrii up-up jest korzystniejsze niż w geometrii up-down, co niestety w przypadku maczug nie jest możliwe w z powodu grubszych końców molekuł. W badanym systemie takie fazy ciekłokrystaliczne jednak nie występują. To co jednak interesującego pojawiło się badanym systemie to różnorodność faz krystalicznych o wysokim upakowaniu, w których występuje silne lokalne uporządkowanie polarne połączone ze spontaniczną deformacją splay. Faza oznaczona jako single splay zawiera ferroelektryczne pasy zmieniające swoją polarność przy przejściu do następnej warstwy. Faza podwójna splay to taka, której agregaty splay tworzą dwuwymiarową szachownicę. Trzecia faza, zaznaczona jako faza polarna, najbardziej przypomina choinkowy obraz używany do tej pory jako wizualizację nematyka splay z tą różnicą, że pojawia się tu wyraźne ułożenie warstwowe centrów masy. Wynik ten jest tu szczególnie interesujący, bo potwierdza słuszność wniosków opierających się skąd inąd jedynie na wyobraźni przestrzennej.

Praca nr 5

Praca nr 5 wykorzystuje tą samą metodologię jak prace wcześniejsze, ale skupia się na molekułach o kształcie lizaka – pięć kul jest identycznych, szósta kula jest znacznie większa. Parametrem, względem którego konstruowany jest diagram fazowy jest rozmiar kuli nr 6. Z nowości jakie się pojawiają w tym systemie to fakt istnienia faz, w których warstwy wzajemnie częściowo się przenikają. Dotyczy to smektyka zarówno typu A jak i C. Ponadto pojawia się faza o charakterze izotropowym, w której występują charakterystyczne agregaty orientacyjne typu double twist. W pracy tej pojawia się też nowy efekt statystyczny, mianowicie dołączone zostały wykresy profili gęstości. Na rysunku nr 5 w pracy zamieniono są podpisy faz: a) to smektyk C, w punkcie b) pokazany jest smektyk A.

Powyższe prace są bardzo szczegółowe i wykonane z użyciem właściwej metodologii do analizy statystycznej wyników. Ich najważniejszym atutem są wyniki dla faz o wysokim współczynniku upakowania. Symulacje Monte Carlo, o ile ich idea jest relatywnie prosta, w przypadku gęsto upakowanych systemów, gdzie cząstki oddziałują potencjałem typu hard core, sprawiają trudności. Niestandardowe geometrie cząstek jedynie te trudności potęgują. Jest więc wielką zasługą to, że Pan Kubala dał sobie radę z takimi symulacjami umiejętnie posługując się zarówno programowaniem równoległym, jak i dodatkowymi trickami np. krokami MC typu bias flip-flop czy

też zmianą układu odniesienia. Warto podkreślić, że aktualnie wielu naukowców korzysta z modelu hard core fused-spheres, jednak Panu Kubali udało się wysunąć na czołowe miejsce, jeśli chodzi o rezultaty.

Reasumując swoją opinię stwierdzam, że Pan Piotr Kubala swoim dorobkiem naukowym skutecznie wykazał, że jest dojrzałym naukowcem zasługującym na otrzymanie stopnia doktora, a przedłożona przez niego rozprawa doktorska spełnia wymagania ustawowe, by być dopuszczoną do dalszych etapów w przewodzie doktorskim.

Niniejszym też, biorąc pod uwagę ogrom pracy, która została wykonana, łącznie z napisaniem autorskiego programu Rampack, a także z uwagi na nowatorskie wyniki, jakie zostały otrzymane (nowe struktury na diagramach fazowych) wnoszę o wyróżnienie pracy Pana Piotra Kubali.

Agnieszka Chrzanowska