



Wydział Chemiczny
Katedra Fizykochemii i Technologii Polimerów

Dr hab. inż.
Monika Krasowska
prof. PŚ

Gliwice, 11.07.2024

RECENZJA

rozprawy doktorskiej Pana Piotra Kubali
pt. „The importance of the shape effect in phases with non-standard symmetries:
a hard-particle Monte Carlo study”
wykonanej pod kierunkiem dr hab. Michała Cieśli, prof. UJ
na Wydziale Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej Uniwersytetu Jagiellońskiego

Tematyka rozprawy pana Piotra Kubali dotyczy ciekłych kryształów i skupia się przede wszystkim na ocenie wpływu kształtu molekuł w układach faz o niestandardowej symetrii na ich stabilność i samoorganizację. Praca dotyczy układów złożonych z trzech typów cząstek: cząstek bananopodobnych, cząstek w kształcie ściętych stożków i cząstek typu lizak. W przypadku tych pierwszych skupiono się na sprawdzeniu zakresu stabilności powstających struktur zwłaszcza faz z porządkiem orientacyjnym typu twist-bend, splay-bend i splay-twist-bend. Natomiast badania, w których wykorzystano dwa pozostałe typy kształtu cząstek, dotyczyły sprawdzenia czy możliwe jest powstanie faz polarnych wyłącznie w wyniku oddziaływań zależnych od kształtu molekuł. Zatem zakres badań prowadzonych w ramach tej pracy doktorskiej mieści się w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych, w dyscyplinie nauki fizyczne, a dokładniej w obszarze fizyki ciekłych kryształów.

Praca skupia się na badaniach, prowadzonych głównie z wykorzystaniem symulacji Monte-Carlo, faz, które powstają w układach cząstek o twardym rdzeniu, z odkształceniem poprzecznym lub podłużnym w celu pokazania jak ważny, ze względu na możliwość uformowania się faz o niestandardowych symetriach, jest kształt cząstek z których są złożone. W ostatnich latach eksperymentatorzy syntezują wiele nowych klas mezogenów, a w tym samym czasie teoretycy skupiają się nad zrozumieniem i wyjaśnieniem modeli mogących zidentyfikować unikalne cechy struktury molekularnej odpowiedzialne za stabilizację faz oraz powiązania między nimi.

Politechnika Śląska
Wydział Chemiczny
Katedra Fizykochemii i Technologii Polimerów

ul. Strzody 9, pok. 202a, 44-100 Gliwice
+48 32 237 1427
monika.krasowska@polsl.pl

NIP 631 020 07 36
ING Bank Śląski S.A. o/Gliwice 60 1050 1230 1000 0002 0211 3056



HR POLITECHNIKA ŚLĄSKA



W ten właśnie nurt wpisuje się rozprawa doktorska pana Piotra Kubali. Rozprawa ma zatem przede wszystkim charakter poznawczy, a wynikające z niej wnioski mogą znaleźć zastosowanie zarówno w dalszych badaniach teoretyczny jak i wspierać prace eksperymentatorów tworzących związki o pożądanych właściwościach ciekłokrystalicznych.

Rozprawa składa się z sześciu rozdziałów. Krótkie wprowadzenie do badań znajduje się w rozdziale 1. Rozdział 2 przybliża podstawowe teoretyczne zagadnienia dotyczące ciekłych kryształów głównie opierając się na podstawowej sekwencji faz Iso-N-SmA-Cr (ciecz izotropowa (Iso) - nematyk (N) - smektyk typu A (SmA) - struktura krystaliczna (Cr). Dalej opisano trzy punkty widzenia dotyczące przejść fazowych: pierwszy oparty o parametry porządku, drugi związany z łamaniem symetrii i trzeci odniesiony do entropii upakowania. Na końcu tego rozdziału omówione są fenomenologiczne modele Landaua i Landaua-de Gennesa.

Rozdział 3 opisuje, najistotniejsze z punktu widzenia podjętej tematyki badawczej, fazy ciekłokrystaliczne o niestandardowej symetrii. Kilka z tych faz zostało potwierdzonych eksperymentalnie; niektóre zostały zidentyfikowane tylko w symulacjach obliczeniowych, a inne są czysto teoretyczne. Oprócz faz związanych z czwartą i piątą generacją nematyków, krótko wspomniano również o fazach cholesterycznych i niebieskich.

Rozdział 4 i 5 opisuje algorytm Monte-Carlo wykorzystywany w badaniach i jego implementację w ramach oryginalnego pakietu symulacyjnego RAMPACK o otwartym kodzie źródłowym, który został przygotowany na potrzeby badań wykonanych w tej pracy doktorskiej.

Rozdział 6 to główny rozdział rozprawy, który zawiera poprzedzoną krótkim wstępem serię artykułów naukowych oznaczonych A.1, A.2, A.3, A.4 i A.5. Cztery z nich zostały opublikowane w renomowanych czasopismach z listy JCR o zasięgu międzynarodowym i wysokich wskaźnikach wpływu, a zatem podlegały już wcześniej recenzji niezależnych ekspertów i znalazły ich uznanie. Natomiast piąta praca (A.2) to manuskrypt, przestany dopiero do redakcji czasopisma Journal of Molecular Liquids, który obecnie podlega procesowi recenzji.

Ponadto pracę uzupełniają spisy: rysunków, fragmentów kodu źródłowego oraz ważniejszych skrótów pojęć pojawiających się w tym opracowaniu.

W publikacji A.1 za pomocą symulacji Monte-Carlo i Dynamiki Molekularnej zbadana została ciecz złożona z achiralnych bananopodobnych cząsteczek, zbudowanych ze stycznych i jednakowych

sfer. Układ taki spontanicznie łamie symetrię lustrzaną, tworząc m. in. makroskopowo chiralną, skręconą fazę nematiczną – nematyk twist-bend N_{TB} . Po systematycznej analizie pełnego diagramu fazowego cieczy utworzonych przez bananopodobne cząsteczki zidentyfikowano następujące fazy: izotropową, nematiczną, nematiczną typu twist-bend, smektyczną A i smektyczną typu splay-bend. W przypadku dużych gęstości i silnie zakrzywionych cząsteczek pojawiła się ponadto kolejna faza smektyczna, w której wektor polaryzacji obraca się w pojedynczej warstwie smektycznej. Uzyskane wyniki były takie same dla obu metod: Monte-Carlo z oddziaływaniami twardych kul (hard-core interactions) i Dynamiki Molekularnej z wykorzystaniem krótkozasięgowego potencjału WCA.

Prowadzone w ramach pracy A.2 badania pomagają zrozumieć znaczenie zarówno krzywizny molekularnej, jak i długości cząstek dla stabilizacji ciekłokrystalicznych faz modulowanych. Badania te pokazały, że faza N_{TB} jest obserwowana w dość szerokim zakresie parametrów kształtu pod warunkiem, że kąt zgięcia i grubość cząstki są wystarczająco małe. Dodatkowo często towarzyszą jej inne nietypowe fazy, takie jak Sm_{SB} (smektyk splay-bend) lub B_1 .

Prace A3-A5 dotyczą możliwości spontanicznego formowania się polarnego nematyka, który został eksperymentalnie odkryty. Z tego powodu badano cząstki niesymetryczne względem odbicia góra-dół.

W pracy A.3 przeprowadzono symulacje Monte-Carlo twardych molekuł zbudowanych z jedenastu styrcznych kul (o zmniejszającej się średnicy). Inspiracją badań był wynik analityczny mówiący o tym, że w układach zbudowanych z tego typu cząstek powinien pojawić się nematyk polarny typu splay. Wynik symulacji nie potwierdził tych przewidywań.

Otrzymane wyniki wskazują, że nie powstają żadne polarne lub modulowane fazy ciekłokrystaliczne, a korelacje polarne są co najwyżej krótkiego zasięgu lub wręcz całkowicie nieobecne. Z drugiej strony zaobserwowano polarny ferroelektryczny kryształ typu splay.

Głównym celem pracy A4 jest wyjaśnienie roli, jaką wydłużone cząsteczki w kształcie ściętego stożka, mogą odgrywać w stabilizacji porządku orientacyjnego typu splay. Analizując wyniki prowadzonych symulacji, nie zaobserwowano żadnego z przewidywanych orientacyjnych uporządkowań typu splay dla nematyków, mimo że orientacyjny porządek $Cr_{DS}P_F$ przypomina ten

z nematycznej struktury typu podwójny splay. Generalnie porządek typu splay zaobserwowano w trzech różnych fazach krystalicznych jednak obniżenie gęstości układu destabilizowało go.

W artykule A.5 również oparto się na modelu stożkowej cząsteczki, tym razem typu lizak (lollipop). Podobnie jak w przypadku poprzednich stożkowych modeli, fazy N_F i N_S były nieobecne, ale zaobserwowano szereg niestandardowych, gęstych faz. Dwie z nich to smektyki: $SmAd$ i $SmCd$, które są zbudowane z dwóch nałożonych na siebie przeciwnie spolaryzowanych ferroelektrycznych smektyków, z niewielką separacją między maksimami gęstości. Dla umiarkowanej gęstości upakowania i stosunku średnic kulek w układzie pojawiła się faza izotropowa składająca się z podwójnie skręconych klastrów IsoDT.

We wszystkich pracach (A.1-A.5) wykazano znaczący wkład pana Piotra Kubali w ich powstanie poczynając od współkoncepcji planowanych badań poprzez wykonanie symulacji, opracowanie i analizę wyników aż do powstania końcowej wersji publikacji prezentującej te wyniki.

Podczas lektury przedstawionej do recenzji pracy nasunęły mi się pytania, które wymienione są poniżej:

- Został zaobserwowany porządek w fazach krystalicznych. Czy można zatem rozrzedzić te fazy, a jednocześnie zachować ten porządek?
- Czy fazy krystaliczne typu splay występują w RM735?
- Czy byłoby możliwe, a może jest planowe w najbliższej przyszłości we współpracy z doświadczalnikami badanie modeli układów z symulacji?
- Jakie możliwości aplikacyjne stwarzałyby takie rzeczywiste mezogeny?

Mam dwie uwagi do pracy, które nie wpływają na jej ocenę merytoryczną. Przedstawiona praca ma być oceniona w dyscyplinie nauki fizyczne, a dwa obszerne rozdziały dotyczą algorytmu Monte-Carlo i jego implementacji w ramach oryginalnego pakietu symulacyjnego RAMPACK, który Doktorant rozwijał przez cztery lata. Nie do końca według mnie zachowana została właściwa proporcja pomiędzy przedstawioną częścią informatyczną a wynikami istotnymi z punktu widzenia nauk fizycznych. Praca napisana jest w języku angielskim i na początku rozprawy znajdują się streszczenia zarówno w tym języku jak i w języku polskim. Streszczenia te są wyjątkowo krótkie i nie zawierają wszystkich istotnych informacji o celu pracy i jej najważniejszych

wynikach. Nie stanowi zatem dla ewentualnego czytelnika właściwej zachęty do zapoznania się z całością pracy.

W mojej opinii Doktorant poradził sobie wyjątkowo dobrze z rozwiązaniem postawionych w pracy problemów dowodząc, że ma sporą wiedzę z zakresu nauk fizycznych. Warto zwrócić uwagę, że przedstawione w ramach pracy doktorskiej badania są tylko wycinkiem działalności naukowej pana Piotra Kubali, który według bazy Scopus jest obecnie współautorem 23 publikacji naukowych (z których tylko cztery stanowią podstawę rozprawy doktorskiej).

Podsumowując stwierdzam, że przedstawiona mi do recenzji praca spełnia wszystkie kryteria zwyczajowe i formalne stawiane rozprawom doktorskim. Biorąc pod uwagę niewielką ilość niedopatrzeń i wysoki poziom merytoryczny rozprawy, a przede wszystkim staranność w prowadzeniu badań oraz wnikliwą interpretację wyników uważam, że przedstawiona mi do oceny rozprawa doktorska „The importance of the shape effect in phases with non-standard symmetries: a hard-particle Monte Carlo study” spełnia kryteria stawiane kandydatom i określone w Ustawie Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2020 r., poz. 85 z późn. zm.) i wnoszę do Rady Dyscypliny Nauki Fizyczne o dopuszczenie pana Piotra Kubali do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Systematyczne badania prowadzone w ramach tej pracy doktorskiej pozwoliły na wysunięcie wniosku, że za formowanie się odkrytych niedawno nematyków polarnych odpowiada nie tylko, jak sugerują to doniesienia literaturowe, kształt molekuł, ale najprawdopodobniej dodatkowe oddziaływania wywołane momentami dipolowymi. Wniosek ten jest wartościowym wkładem w badania prowadzone w dziedzinie ciekłych kryształów. Jak wspomniałam wcześniej wyniki badań prowadzonych w ramach tej rozprawy mogą znaleźć zastosowanie zarówno w dalszych badaniach teoretycznych jak i wspierać prace eksperymentatorów tworzących związki o z góry założonych właściwościach ciekłokrystalicznych. Zatem, z uwagi na wysoką wartość merytoryczną rozprawy, nowatorski charakter badań, bardzo dobre połączenie koncepcji teoretycznych i symulacji numerycznych, wnikliwe obserwacje i podjęcie prób zbadania wpływu jak największej liczby czynników na badane układy, a także staranność prowadzonych badań wnoszę o wyróżnienie pracy.

M. Krasońka