



Akademia Górniczo-Hutnicza
im. Stanisława Staszica w Krakowie
Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej
al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków

Prof. Zdzisław Burda
tel. +48 12 617 41 57
fax. +48 12 634 00 10
zdzislaw.burda@agh.edu.pl

Kraków, 4 września 2023

Recenzja rozprawy doktorskiej pana mgr. Piotra Kuterby zatytułowanej
"Badanie rozcieńczonych roztworów pierścieniowych polimerów o różnych
topologiach w ograniczonych przestrzeniach"

Rozprawa doktorska opiera się na dwóch publikacjach:

1. 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*, J. Phys. Conf. Ser. 2436, 012031 (2023).
2. J. Halun, P. Karbowniczek, P. Kuterba, and Z. Danel, *Investigation of Ring and Star Polymers in Confined Geometries: Theory and Simulations*, Entropy 23, 242 (2023).

Pan Kuterba jest współautorem czterech innych prac naukowych powiązanych z tematyką doktoratu opublikowanych w European Physical Journal, Condensed Matter Physics, Journal of Physics oraz Applied Surface Science, oraz trzech dotyczących innych zagadnień, które ukazały się w Przeglądzie Elektrotechnicznym (2) i Database: the journal of biological databases and curation.

Pierwszy rozdział rozprawy zawiera wstęp i motywację. Po ogólnym wprowadzeniu Autor koncentruje się głównie na roli polimerów w procesach biologicznych. Rozdział zawiera dużo ciekawych informacji, ale nie jest wprost powiązany z pozostałą częścią rozprawy.

W drugim rozdziale zostały przypomniane klasyczne modele polimerów oraz podstawowe pojęcia. Przywołano związki modeli polimerowych z modelami wektorowymi oraz wynikającą z tego związków analogię pomiędzy krytycznymi właściwościami modeli polimerów i modeli wektorowych. Ścisła analogia pojawia się w granicy $n \rightarrow 0$, w której sumę statystyczną modelu $O(n)$ można przedstawić jako sumę statystyczną modelu samounikających ścieżek losowych (self-avoiding random walk).

W rozdziale 3 zastosowano teorio-polowy model Romeisa-Usatenko do opisu łańcucha polimerowego w roztworze w przestrzeni ograniczonej przez dwie równoległe ściany, dla których wprowadzono warunki brzegowe Dirchleta, Neumanna oraz mieszane. Używając przybliżenia jędnopętlowego obliczono siły deplecyjne dla polimerów pierścieniowych.

Niestety brakuje uzasadnienia, dlaczego teoria pola z Hamiltonianem (3.2) prowadzi do modelu polimerów. Czy można za pomocą rachunków teorio-polowych wyselekcjonować wkłady pochodzące od polimerów o różnej długości, tworzące różne rodzaje węzłów?

W rozdziale 4 zastosowano metodę dynamiki-molekularnej do symulacji polimerów w roztworze w przestrzeni ograniczonej przez dwie równoległe ściany. Jak poprzednio, rozpatrzono różne warunki brzegowe. Symulacje wykonano dla polimerów pierścieniowych tworzących różne węzły. Wyznaczono profile gęstości polimerów jako funkcje odległości od ścian w zależności od temperatury, odległości między ścianami i rodzaju splątania.

Rozdział 5 zawiera podsumowanie.

Słabą stroną rozprawy jest strona edycyjna. Tekst zawiera liczne literówki i niestety również nieścisłości i błędy we wzorach. Pomijam literówki, ale z obowiązku recenzenta muszę wskazać błędy i nieścisłości.

- Przy omawianiu związku modelu łańcucha z błędzeniem losowym zabrakło ostrożności przy wyliczaniu gęstości prawdopodobieństwa $P(x, t)$ w granicy ciągłej. Oprócz związków $x = m\Delta x$ oraz $t = \bar{n}\Delta t$ użytych w wyprowadzeniu, należało również uwzględnić fakt, że gęstość prawdopodobieństwa $P(x, t)$, wylicza się z prawdopodobieństwa $P(m, \bar{n})$ dzieląc je przez element objętości: $P(x, t) = P(m, \bar{n})/(2\Delta x)$. Gdyby to zrobiono, zniknęłyby błędne zależności od Δx i Δt we wzorach na stronie 26 i 27. W modelu trójwymiarowym pojawia się również mała nieścisłość. Autor wprowadza trzy różne parametry n_x , n_y i n_z po prawej stronie równania (w ostatnim wzorze na stronie 27), podczas gdy każdy z tych parametrów oznacza ten sam dyskretny czas $\bar{n}$, który jest argumentem funkcji $P(\vec{r}, \bar{n})$ po lewej stronie tego równania.
- Wzór (2.14) to wzór na $\langle R^2 \rangle_{0,r}$ a nie jak podano na $\langle R^2 \rangle_{0,f}$.
- Z lewej strony wzorów (2.24) i (2.26) podane są czasy t i t' , a z prawej tylko t . W poprawnej wersji prawe strony tych wzorów powinny zależeć od różnicy czasów $t - t'$. We wzorze (2.26) na średnie kwadratowe przemieszczenie napisano $(r(t) \cdot r(t'))^2$ zamiast $(r(t) - r(t'))^2$, a we wzorze (2.29) w trzeciej linii napisano $2R_N - R_{N-1}$ zamiast $R_N - R_{N-1}$.
- Autor napisał, że podstawiając wyrażenie (2.37) do (2.38) otrzymuje się (2.39). Nie jest jasne co Autor miał na myśli, bo oba wzory (2.37) i (2.39) to wzory na $S(n, r)$, a wzór (2.38) w przedstawionej formie niczego nie wnosi do obliczeń. Ciężko w tym wyprowadzeniu doszukać się logiki i związków przyczynowo-skutkowych. Podobnie, nie wiadomo co Autor miał na myśli pisząc, że wyrażenie (2.40) można zapisać w postaci wzoru (2.41).
- We wzorze na rozkład Boltzmanna (wzór bez numeru po wzorze (2.42)) brakuje normalizacji.

- W ostatnim wzorze na stronie 38 (wzór bez numeru) po prawej stronie równania występuje N , które nie występuje po lewej.
- W drugiej linii równania (2.53) powinien być znak "+" przed wyrazem liniowym w K_{ij} . Wyraz kwadratowy został niepoprawnie wypisany. Wyrażenie pod sumą w tym wyrazie powinno mieć postać $S_{i\alpha}S_{j\alpha}S_{i\beta}S_{j\beta}$. Po wysumowaniu po α i β suma daje n . Poza tym, zgodnie z przyjętą wcześniej konwencją w równaniu (2.48), nie powinno zaznaczać się strzałek nad wektorem, gdy w jawny sposób podaje się jego współrzędne; zatem strzałki nad S w równaniu (2.53) są zbędne. Podobnie we wzorze (2.61).
- Nie jest jasne dlaczego wektor $\vec{S}_{jk}$ we wzorze (2.65) ma dwa indeksy. Parametr z występujący w tym wzorze nie został zdefiniowany.
- Nie jest jasne dlaczego $E(0)$ zniknęło we wzorze (2.68) w ostatnim kroku przekształcenia.
- Parametry ϕ_x, ϕ_y, ϕ_z we wzorze (A.2) na krzywe Lissajous powinny być w nawiasach, jako argumenty funkcji, bo to są standardowe przesunięcia fazowe.
- Brakuje współczynnika przy $\Delta t^3/3!$ w rozwinięciu we wzorze (C.1). Niejasne jest znaczenie parametru m w Dodatku C. Wzory w tym dodatku nie są konsystentne. W szczególności, wzór (C.10) nie zgadza się ze wzorem (C.1)
- Kolejnym mankamentem jest brak ujednoliconego sposobu wypisywania źródeł w bibliografii. Dla przykładu: inicjały imion autorów znajdują się najczęściej za nazwiskiem, ale czasami przed; rok publikacji czasami podany jest w nawiasie, czasami bez nawiasu, czasami na końcu, a czasami w środku danej pozycji. Pozycje kończą się kropką, czasami przecinkiem, a czasami niczym. Numery zeszytów są czasami wytłuszczone, a czasami nie. Ogólnie rzecz biorąc na liście panuje bałagan.
Dalej, jeśli chodzi o stronę edycyjną, nie do końca jest dla mnie jasne dlaczego Autor zdecydował się ponumerować tylko część wzorów. Według jakiego klucza wybierał te wzory, którym nadać numer, a którym nie.

Jeśli chodzi o merytoryczną stronę pracy, najbardziej wartościowy materiał znajduje się w rozdziale 4, który zawiera oryginalne i ciekawe wyniki. Rozdział powstał na podstawie artykułu napisanego przez doktoranta we współpracy z promotorem i dwoma współpracownikami z Uniwersytetu w Lipsku. Pan Kuterba jest pierwszym autorem, można więc przypuszczać, że miał decydujący udział w jego powstaniu. Szkoda, jednak, że nie dołączono tej informacji do dokumentacji rozprawy.

Wnoszę o dopuszczenie pana Piotra Kuterby do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Jednocześnie kieruję do doktoranta następujące pytania:

- W artykule: S.F. Edwards, "The statistical mechanics of polymers with excluded volume", Proc. Phys. Soc. 85(4), 613 (1965), autor operuje pojęciami związanymi z procesami Markowa, równaniami typu Fokkera-Plancka i metodą samouzgodnionego pola, a nie teorią pola. Natomiast w pracy doktorskiej doktorant rozpoczyna prezentację modelu Edwardsa od zdefiniowania modelu teorio-polowego z Hamiltonianem (2.45). Jaki jest związek tej teorii pola z oryginalnym podejściem Edwardsa? Jaką rolę ogrywa logarytm w Hamiltonianie (2.45)?
- Proszę szczegółowo wyjaśnić związek pomiędzy teorią pola (3.2) a modelem polimerów.
- Jaki jest wpływ efektów skończonych rozmiarów na wyniki otrzymane za pomocą dynamiki molekularnej?



Zdzisław Burda