



[kww@ifmpan.poznan.pl](mailto:kww@ifmpan.poznan.pl)

Prof. dr hab. Krzysztof W. Wojciechowski  
Kierownik Zakładu Fizyki Komputerowej Układów Złożonych  
i Oddziału Fizyki Miękkiej Materii i Materiałów Funkcyjnych

**Instytut Fizyki Molekularnej  
Polskiej Akademii Nauk**

ul. M. Smoluchowskiego 17, 60-179 Poznań

Poznań, 8 VI 2016 r.

Recenzja rozprawy doktorskiej Pana mgra Michała Jaremy  
*Analysis of effective non-centrosymmetric orientational ordering  
of a system of interacting octupolar molecules in an external electrostatic field*  
wykonanej na Wydziale Podstawowych Problemów Techniki Politechniki Wrocławskiej  
pod kierunkiem Pana Profesora dra hab. Antoniego Mitusia i Pana Profesora Josepha Zyssa

Napisana po angielsku rozprawa p. mgra Michała Jaremy, motywowana potrzebami optyki nieliniowej, dotyczy badania właściwości układów molekuł oddziałujących potencjałami o symetrii odpowiadającej momentom oktupolowym. Badania prowadzono za pomocą metod teoretycznych fizyki statystycznej (metody dokładne, metoda pola średniego, rozwinięcie wysokotemperaturowe) oraz symulacji komputerowych (metoda Monte Carlo, metody chemii kwantowej – pakiet QChem).

Praca liczy 120 kartek – zadrukowanych jednostronnie, co uważam za nieuzasadnioną rozrzutność – i składa się z dziewięciu rozdziałów oraz czterech dodatków. Z tych ostatnich chciałbym zwrócić uwagę na pierwszy, poświęcony funkcjom Wignera, oraz drugi, który dotyczy zastosowania kwaternionów do opisu obrotów w układach trójwymiarowych. Praca poprzedzona jest podziękowaniami, spisem treści, spisem skrótów i symboli (szkoda, że nie wszystkich – np. brak GS). Na końcu pracy zamieszczono bibliografię zagadnienia, zawierającą 74 pozycje.

Cele, zakres i układ pracy omówione zostały w stanowiącym pierwszy rozdział wstępie, który zawiera także krótkie wprowadzenie do tematyki rozprawy. Autor szkicuje także powody swego zainteresowania molekułami z momentami oktupolowymi, którymi są (1) bogatsza niż w przypadku dipolowym struktura tensorowych właściwości nieliniowych, (2) słabsza tendencja do tworzenia klastrów ze środkiem symetrii i (3) izotropowość liniowych parametrów optycznych. Wskazuje także główne wyzwanie, jakim jest porządkowanie oktupoli, a w szczególności wyniki dotychczasowych badań, które sugerowały konieczność zastosowania skrajnie niskich temperatur. W tym kontekście wspomina potrzebę uwzględnienia w badaniach nie tylko oddziaływania multipoli z niejednorodnym polem zewnętrznym, ale też ich oddziaływań wzajemnych oraz oddziaływań z otaczającą molekuły matrycą polimerową. Jak dowiadujemy się w podrozdziale 1.4 pracy, jej celem było zbadanie możliwości osłabienia znanych z literatury warunków porządkowania oktupoli.

Opis badanych układów, parametry porządku (oparte o funkcje trygonometryczne oraz o uśrednione funkcje Wignera) i metody badawcze przedstawiono w rozdziale drugim, który wraz ze wstępem tworzy część I pracy. Jak podkreśla Autor, część ta nie zawiera wyników oryginalnych.

Część II pracy, zatytułowana „Modelowanie geometryczne małych molekuł oktupolowych” składa się z dwóch rozdziałów. W pierwszym z nich przedstawione są dwie

dwu- (nazwane 3AO i 6AO) i dwie trójwymiarowe (nazwane tetraedryczną, TO, i kubiczną, CO) modelowe molekuly z momentem oktupolowym. Wypada tu dodać, że molekuly 3AO i CO posiadają izotropowy moment kwadrupolowy. Dyskutowana jest też symetryzacja i norma parametru porządku. W kolejnym rozdziale przeprowadzono analizę parametrów molekul modelowych i realnych (TATB – trój-amino-trój-nitro-benzen) oraz dokonano oceny temperatury, w której można realizować uporządkowanie oktupolowe rzędu 1%, które jest wystarczające w doświadczeniu. Temperaturę tę można przybliżyć wyrażeniem  $30 \Delta E/k_B$ .

W skład części III pracy, pt. „Nieoddziałujące molekuly w polu zewnętrznym”, również wchodzi dwa rozdziały. W pierwszym z nich badane są płaskie molekuly na płaszczyźnie. Głównym rezultatem tych badań jest pokazanie, że temperatura wymagana dla uporządkowania oktupolowego jest rzędu kilku stopni Kelwina, a więc o 3 rzędy wyższa od wcześniejszych oszacowań literaturowych. W celu dalszego podniesienia temperatury uporządkowania oktupolowego – aż do temperatur azotowych – Doktorant zaproponował w tym rozdziale dekorację oktupoli za pomocą dipoli. Ponieważ pomysł ten wydaje mi się – delikatnie mówiąc – co najmniej dziwny, gdyż – moim zdaniem – niszczy dyskutowane wcześniej zalety wynikające z czystego porządku oktupolowego, mam nadzieję, że podczas obrony sprawa ta zostanie wyjaśniona. W drugim z rozdziałów wchodzących w skład części III badano oktupole trójwymiarowe. Temperatury oszacowane dla porządku oktupolowego okazały się podobne jak w przypadku planarnym. Dla polepszenia uporządkowania Autor rozprawy zaleca więc nie wybór szczególnych geometrii cząstek, lecz raczej użycie wyższych pól i zwiększenie momentu oktupolowego molekul.

Część IV pracy dotyczy oddziaływań elektrostatycznych i składa się z trzech rozdziałów, z których pierwszy, a więc siódmy rozdział pracy omawia przypadek planarny. Autor wskazuje w nim, że klastr siedmiu cząstek 3AO wykazuje „oktupolarność” w temperaturze 14 K. Temperatura ta rośnie o czynnik 4 w przypadku zastąpienia takiego klastra przez duży układ sieciowy. Jednakże, kiedy środki cząstek mogą się poruszać, a więc gdy nie muszą tworzyć sieci, uporządkowanie oktupolowe zostaje zniszczone w efekcie klasteryzacji. W rozdziale tym otrzymano jeszcze dwa wyniki warte wzmianki. Po pierwsze, w przypadku oktupoli punktowych energia maleje jak odwrotność siódmej potęgi odległości. Po drugie, przybliżenie pola średniego sugeruje uporządkowanie oktupolowe w temperaturach azotowych. Przypadek molekul planarnych w przestrzeni rozważany jest w rozdziale ósmym. Ścisłe mówiąc, zbadano tamże kilka szczególnych przypadków, wyznaczając energetycznie korzystne konfiguracje badanych cząstek. Badania te wskazują, że cząstki typu 6AO wykazują bardziej pożądane zachowania niż cząstki typu 3AO. W ostatnim, dziewiątym rozdziale pracy rozważano oktupole przestrzenne w przestrzeni trójwymiarowej. Podobnie jak w przypadku planarnym pokazano, że układach sieciowych (czyli, gdy środki cząstek tworzą sieć) można uzyskać uporządkowanie oktupolowe nawet w temperaturach ciekłego argonu.

Rozdział ostatni kończy się zdaniem, że w przypadku układów zdeformowanych porządek oktupolowy powinien być dalej badany. Uważam, że konstatacja ta mogłaby stanowić podsumowanie całej pracy, bowiem wiele pytań musi pozostać bez odpowiedzi jeśli nie uwzględnimy oddziaływań cząstek oktupolowych z „otoczeniem” (matrycą bądź roztworem). W tym kontekście podoba mi się konsekwencja Doktoranta, który w swojej pracy doktorskiej kontynuuje tematykę swej pracy magisterskiej. Wydaje mi się, że w ten sposób – jeśli tylko będzie miał kontakt z chemikami i doświadczalnikami – może osiągnąć znaczące wyniki.

Z obowiązku recenzenckiego wypada mi wspomnieć niektóre z zauważonych w pracy usterek.

- Zacznę od braku rozwinięcia multipolowego. Utrudnia to przeciętnemu czytelnikowi intuicyjne uchwycenie znaczenia różnych momentów multipolowych.

- Nie rozumiem, dlaczego na stronie 36 we wzorze (4.10) czynnik  $\alpha$  wynosi 30, a nie 50, skoro  $\tanh(.01) = 0.00999967$ .
- Nie jest dla mnie jasne, co Autor miał na myśli pisząc na stronie 38 akapit zaczynający się od słów „It should be noted, however, that ...”. Mam nadzieję, że dowiem się tego na obronie.
- Dlaczego Doktorant na stronie 54 pisze o złamaniu symetrii jeśli przyłożone pole (lub sama molekula w przypadku „dekoracji” momentem dipolowym) nie ma symetrii oktopolowej, a więc układ nie ma czego łamać.
- Czy któraś ze struktur charakteryzowanych na rysunku 7.8 jest stabilna? Jeśli tak, to która?
- Zdarzyły się też literówki, np. „in polish” na stronie 116 w odnośniku [23]. Jednak było ich niewiele.

Powyższe niedoskonałości nie obniżają jednak w sposób znaczący wartości pracy, za której główne osiągnięcie uważam:

- wskazanie kilku szczególnych przypadków, dla których uporządkowanie oktopolowe może być obserwowane eksperymentalnie w temperaturach tak wysokich jak azotowe, a więc kilka rzędów powyżej temperatur sugerowanych w literaturze.

Mam nadzieję, że opisany w pracy doktorskiej model będzie rozwijany. Moim zdaniem warto zbadać własności dynamiczne badanych modeli i wpływ zmiennego pola na ich zachowanie.

Wykonane przeze mnie poszukiwania scjentometryczne pokazały, że Doktorant jest współautorem przynajmniej 9. prac indeksowanych w bazie ISI Thomson-Reuters, które były cytowane 20 razy (bez autocytowań). Szkoda, że nie ma wśród tych prac wysoko punktowanej pracy opublikowanej w ostatnich latach (czyli po magisterce), gdyż mogłoby to stanowić decydujący argument za wyróżnieniem pracy doktorskiej mgra Michała Jaremy.

Podsumowując stwierdzam, że przedstawiona mi do oceny rozprawa spełnia wymogi odpowiedniej Ustawy i wnoszę o dopuszczenie jej Autora do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

