

Prof. dr hab. Stefan Sokołowski
<http://zmpfch.umcs.lublin.pl>
stefan.sokolowski@gmail.com,
s.sokolowski@poczta.umcs.lublin.pl

Lublin, 17 września 2018

Recenzja rozprawy doktorskiej magistra Wojciecha Radosza "Characterization of local static and dynamic properties of polymer system in bond-fluctuation model"

Przedłożona do recenzji rozprawa doktorska dotyczy badań teoretycznych układów zawierających polimery. Do opisu tych układów zastosowano metodę fluktuujących wiązań (Bond-Fluctuation Method, BFM) w symulacjach Monte Carlo w zespole kanonicznym. Badano zarówno statyczne, jak i dynamiczne właściwości układów. Zaproponowano użycie szeregu parametrów do opisu lokalnej struktury. Badano też indukowane optycznie uporządkowanie cząsteczek "gości" w sieci utworzonej przez łańcuchy polimeru. Rozprawa składa się z sześciu rozdziałów oraz spisu cytowanej literatury. Rozdział ostatni to podsumowanie przeprowadzonych badań.

Rozdział pierwszy ("Introduction") zawiera opis stanu wiedzy w zakresie tematów poruszanych w rozprawie. W rozdziale 2 przedstawiona została metodologia badań. Podrozdział 2.1 zawiera ogólny opis symulacji Monte Carlo w zespole kanonicznym, podrozdział 2.2 przedstawia algorytm Metropolis, zaś podrozdział 2.3 – opis metody fluktuujących wiązań w symulacjach polimerów oraz algorytm przeprowadzonych symulacji. Nie mam poważniejszych uwag do treści zawartych w tym rozdziale. Mniej ważne dotyczą precyzji sformułowań oraz motywacji wyboru określonego modelu i algorytmu obliczeń. Domyślnie, bo nie zostało to jawnie zdefiniowane, rozważania tego rozdziału (jak i całej rozprawy) dotyczą modeli siatkowych. Gdyby jednak potraktować je jako rozważania ogólne, stosowalne zarówno do modeli siatkowych, jak i ciągłych, to wielkość fizyczna A (równanie 2.1 oraz odpowiednie równania niżej) nie zawiera "wkładów kinetycznych", jest więc w istocie "konfiguracyjną częścią wielkości A ". Podobnie wielkość Z w równaniu 2.2 nie jest kanoniczną sumą stanów, ale całą konfiguracyjną. Jasne – w przypadku układów siatkowych powyższe uwagi nie są istotne.

Znane są dwie podstawowe grupy metod symulacji BFM. Pierwsza, omówiona i stosowana przez Autora, to metoda Carmesina i Kremera. Druga – to metoda Shaffera <https://doi.org/10.1063/1.467470>. Obie wyprowadzone zostały dla sieci kubicznej (kwadratowej w 2D) i różnią się, między innymi, długością możliwych wiązań. Co zadecydowało o wyborze metody Carmesina i Kremera? Podczas symulacji przyjęto, że energia wiązań (w zależności od ich długości) przyjmuje wartości podane w równaniu 2.18. Brakuje mi uzasadnienia (dyskusji) tego założenia.

W rozdziale 3 przedstawione zostały charakterystyki (jakie – o tym niżej) statycznych (równowagowych) struktur lokalnych w badanych układach. Podrozdział 3.1 precyzuje model: sieć kubiczna o rozmiarach $200 \cdot 200 \cdot 200$ węzłów, liczba łańcuchów (każdy zbudowany z 20 segmentów-monomerów) jest całkiem spora – 24000. Zredukowana gęstość układu wynosi 0,48.

Moment osiągnięcia stanu równowagi określano monitorując średnie wartości energii wiązań (MBE, Mean Bond Energy) oraz średnie długości (x,y,z) składowych wektora "koniec-koniec" (end-to-end). Opisano też w jaki sposób rozpoczynano symulacje (określano konfigurację początkową). Klasyczne pytania recenzenta: "dlaczego taka wielkość sieci, dlaczego taka gęstość, dlaczego taka długość łańcuchów" mogą wydawać się nudne, jednak zadam je. Ich konsekwencją jest pytanie o zależność wyznaczanych wielkości (np. w części 3.3) od wielkości układu, tj. pytanie o możliwe przeprowadzenie analizy FSS (Finite Size Scaling). Zapytam też czy rozważano też inne wielkości do określenia "punktu osiągnięcia równowagi" (np. fluktuacje MBE). Z rysunku 3.1 wynika bowiem, że biorąc pod uwagę MBE, równowaga jest osiągnięta "nieco szybciej" niż wynika to z analizy składowych

wektora koniec-koniec.

Podrozdział 3.2 opisuje metodę wyznaczania parametru charakteryzującego lokalną swobodną objętość w każdym punkcie sieci \vec{r} , $V(\vec{r})$ oraz średnią swobodną objętość uśrednioną na całą sieć, \bar{V} (MFV- Mean Free Volume); parametr ten charakteryzuje średnią liczbę położeń sieci dostępnych dla monomerów. Podrozdział 3.3 – przedstawia wyniki wyznaczania temperatury przemiany szklistej, T_g . Temperaturę tę szacowano analizując zależności MBE, \bar{V} oraz R_g (promienia bezwładności – radius of gyration) od temperatury.

Do problemu przemiany szklistej powraca też Autor w podrozdziale 4.4 (dyskutując wyniki dynamiki/kinetyki) oraz w podrozdziałach 5.4.1 i 5.4.2. Wydaje mi się, że wskazanym byłoby umieszczenie w części 3.3 wzmianki o tym, że przemiana szklista będzie również dyskutowana w dalszych częściach rozprawy. W części 3.3 brakuje mi opisu "czym" jest faza szklista, dlatego mówimy o "przemianie szklistej". Rozumiem, że w ogromniej ilości układów przejścia do fazy szklistej wymykają się klasycznym definicjom termodynamicznym przejść fazowych, jednak nieco obszerniejsza interpretacja (nawet spekulatywna) fizyki obserwowanej przemiany byłaby pomocna w zrozumieniu przedstawianych wyników.

W rozdziale 3.4 Autor analizuje lokalną niejednorodność układu. W tym celu przedstawione zostały mapy (w płaszczyźnie OXY) "ścieżek" monomerów oraz wartości $V(\vec{r})$ (rysunek 3.8; pierwsza część tego rysunku jest słabo czytelna – przynajmniej w egzemplarzu pracy przesłanym do mnie) a także histogramy $V(\vec{r})$. Zastanawia mnie dlaczego do prezentacji powyższych wyników wybrano zredukowaną temperaturę $T=0,25$, która jest bardzo bliska temperatury przemiany szklistej (wyznaczonej zarówno z analizy temperaturowych zależności \bar{V} , jak też R_g^2 , por. część 3.3). Autor pisze (str. 24) "The important finding is that concentrations of V do not change with the temperature. We do not show corresponding plots here". Zgadzam się, to ważna obserwacja – ale powraca pytanie: czym wyróżnia się "faza szklista" w badanym układzie? Równie ważne jest podjęcie próby odpowiedzi na pytanie czy przestrzenny rozkład monomerów oraz wartości $V(\vec{r})$ jest jednorodny. Na podstawie przeprowadzonych obliczeń (między innymi z porównania otrzymanych z danych symulacji rozkładów z rozkładem Bernoulliego) Autor stwierdza, że rozkłady te nie są przypadkowe, ale są skorelowane. W szczególności komórki (węzły) sieci z monomerami, jak też charakteryzowane przez określone wartości V grupują się w klastry. Na marginesie: w części 3.4.1 dostrzegłem błąd w cytowanej literaturze (str. 27, linia przed równaniem 3.4), wynikający prawdopodobnie z błędu w komendzie `\cite LaTeX'a`.

Aby scharakteryzować sposób w jaki komórki o określonych wartościach V są względem siebie rozłożone w układzie, w podrozdziale 3.4.2 Autor wyznacza funkcje korelacji $g_2(r, V_1, V_2)$, określające warunkowe prawdopodobieństwo znalezienia dwóch komórek w odległości r , z których pierwsza charakteryzowana jest wartością $V(\vec{r}) \equiv V_1$, zaś druga - V_2 . W odróżnieniu od radialnej funkcji rozkładu Autor nie normalizuje wyznaczanych funkcji do 1 dla dużych r . Oczywiście, graficzne przedstawienie na płaszczyźnie funkcji trzech zmiennych $g_2(r, V_1, V_2)$ jest niemożliwe. Autor przedstawia na rysunkach rzuty tych funkcji na wybrane płaszczyzny. Wyniki są interesujące. Autor ponownie stwierdza, że wyznaczone funkcje korelacji nie zależą od temperatury (rozumiem, że w zakresie badanych temperatur: $0,1 \leq T \leq 0,5$). W przypadku wielkości wyznaczanych z symulacji stwierdzenie "nie zależą" rozumieć należy, że różnice między nimi są w granicach błędów obliczeń. Na wykresie 3.11 (ale również na innych) brakuje mi naniesienia wartości "słupków" błędów.

W części 3.4.3 przedstawiono badania przebiegu wybranych funkcji autokorelacji $g_2(r, V_1, V_1)$. Wyniki symulacji opisano funkcją z równania 3.5, wyznaczając charakterystyczną odległość r_0 . W dyskusji zaproponowano (zgadzam się z Autorem), aby do charakteryzowania wielkości klastrów komórek o zadanej wartości V_1 stosować odległość r_s , na której funkcja $g_2(r, V_1, V_1)$ przestaje "zmieniać się w sposób systematyczny" z odległością. Jednak powyższe kryterium jest niezbyt ściśle (co znaczy "w sposób systematyczny", zwłaszcza gdy pominięto zaznaczenie słupków błędów?), dlatego Autor nie podaje określonej wartości r_s , ale zakres możliwych wartości, por. równanie 3.6. (Nawiasem mówiąc zapis $2r_s \approx 5-6$ nie uważam za najszcześniejszy, zwłaszcza gdy występuje w tekście, bowiem nasuwa interpretację "pięć minus sześć".)

Interesujące wyniki przedstawiono na rysunku 3.12. Ilustruje on dwa "typy" zachowania się funkcji $g_2(r, V_1, V_2)$. Pierwszy typ – to zachowanie wykładnicze: dla ustalonych wartości V_1 i V_2 funkcja $g_2(r, V_1, V_2)$ maleje wykładniczo wraz ze wzrostem r (i opisana być może równaniem 3.5). Dla niewielkich r na wykładniczy "spadek wartości" funkcji nałożone są zanikające wraz z r oscylacje. Drugi typ odpowiada kształtowi funkcji $g_2(r, V_1, V_2)$ przypominającemu kształt funkcji radialnej dla prostych płynów. Rozumiem, że udzielenie odpowiedzi na pytanie "dlaczego tak się dzieje?" nie jest proste, niemniej brakuje mi jej – nawet spekulacji. Uwaga: symbol CF:n-m używany do opisu osi rzędnych rysunków nie jest objaśniony i czytelnik musi się jego znaczenia domyślić.

Kolejnym problemem poruszonym w dysertacji było zbadanie właściwości klastrow w jakie "grupują się" komórki o określonych wartościach V . W tym celu dla określonych wartości V zidentyfikowano (por. rys. 3.13) w układzie klastrow, a następnie wyznaczono funkcję rozkładu ich wielkości (porównując z funkcją dla układu o przypadkowym rozkładzie "wyróżnionych" komórek, których stężenie wynosiło 20%), rys. 3.14. Wyznaczone rozkłady opisano funkcją z równania 3.7. (Nie wiem dlaczego w równaniu 3.7 Autor użył odmiennego symbolu dla tej funkcji niż na osi rzędnych rysunku 3.14).

Wynik otrzymany dla $V=0$ odbiegał od pozostałych. W tym przypadku stężenie komórek było najwyższe (i przekraczało stężenie graniczne perkolacji w trójwymiarowym układzie siatkowym). Autor słusznie interpretuje otrzymany wynik jako możliwość powstawania w układzie jednego (perkolacyjnego) klastra. Dla innych wartości V perkolacji nie obserwowano.

Badano też kształt powstających klastrow. W tym celu, po identyfikacji klastrow o rozmiarach s , obliczono kwadraty ich promieni bezwładności, R_g^2 . Wyniki zależności $\log_{10}(R_g^2)$ od logarytmu wielkości klastrow $\log_{10}(s)$ porównano z wyrażeniami teoretycznymi dla obiektów jednowymiarowych ("patyczki"), dwuwymiarowych (koła) oraz trójwymiarowych (kule). Na podstawie tego porównania stwierdzono, że dla $V=6$ i $V=7$ powstające w układzie klastrow są bliższe obiektom dwu- niż trójwymiarowym. Jest to interesujący wynik, ale brakuje mi odpowiedzi na pytanie: dlaczego? Może można było dla uzyskania dodatkowych informacji (nie wiem) wyznaczyć macierz $[R_{g,\alpha\beta}^2]$, $\alpha, \beta = x, y, z$ oraz promienie "efektywnej" elipsoidy?

Dla klastrow charakteryzowanych wartością $V=6$ przeprowadzono dodatkowe obliczenia dla uzyskania informacji o rozkładzie komórek wewnątrz klastrow. W tym celu dla klastrow o wybranej wielkości s wyznaczono ich środki. Zgaduję, że współrzędne x, y, z środka danego klastra obliczono jako średnią arytmetyczną współrzędnych jego komórek, "środek klastra" można identyfikować wówczas ze "środkiem masy klastra". Następnie obliczono funkcje rozkładu ilości komórek klastra $n(r)$ z ich odległością od środka klastra. Otrzymane dane przybliżano funkcją potęgową (równanie 3.12), której wykładnik (a) interpretowany być może jako wymiar fraktalny obiektu (klastra). Liniowość "podwójnie logarytmicznych" wykresów (rys. 3.16) wskazuje na bardzo dobre "dopasowanie", a więc sugeruje fraktalność obiektu. Wyznaczone wymiary fraktalne były znacząco niższe od 3 (średnia dla klastrow o różnej wielkości s jest bliska 2,5). Problem scholastyczny. Z jednej strony komórki o określonej wartości V możemy traktować jako "realne byty", a więc mające masę (środek klastra = środek masy) – wówczas mamy do czynienia z "masowym wymiarem fraktalnym". Ale komórki to w istocie "dziury", a więc powinniśmy raczej mówić o "fraktalności dziur (porów)". Interesuje mnie też czy w podobny sposób Autor analizował klastrow komórek o innych wartościach V ? Przyczepię się: podobnie jak poprzednio razi mnie brak konsekwencji oznaczeń w tekście (równanie 3.12) i na osiach rysunku 3.16. Podobnie jak w przypadku większości poprzednich wyników, charakterystyki klastrow praktycznie nie zależały od temperatury. Wynik ten nieco mnie dziwi, ale rzeczywistość często zadziwia.

Wyniki oznaczeń charakterystyk dynamicznych/kinetycznych badanych układów przedstawiono w rozdziale 4. W przypadku symulacji Monte Carlo przekładamy ilość kroków Monte Carlo na "czas". Jest oczywiście kwestią umowy jak "czas Monte Carlo" ma się do czasu rzeczywistego. Istotnym jest również przyjęcie "zakresu przedziału czasu". Zgodnie z uprzednio przeprowadzonymi badaniami i opublikowanymi pracami Autor przyjął, że $\Delta t = 2 \cdot 10^5$ kroków Monte Carlo.

Podrozdział 4.1 przedstawia wyniki badań czasowej ewolucji "swobodnej objętości", $V(\vec{r}, t)$. Po pierwsze, dla zadanej wartości V określano czas życia t_L (rozumiem: "czas życia tej

wartości w dane komórce") i wyznaczano histogram $\rho(t_L, V)$, rys. 4.1. Po drugie – dla komórki położonej w \vec{r} wyznaczano średnią w czasie (od $t=1$ do $t=\Delta t$) wartość $\overline{V(\vec{r})}$ (równanie 4.1) i wyznaczano (dla całego symulowanego układu) histogram wartości $\overline{V(\vec{r})}$ (rys. 4.2). Obliczenia te prowadzono w trzech temperaturach: 0.1 (niższej od temperatury przemiany szklistej), 0.25 (prawie w temperaturze przemiany) oraz 0.5 (wyższej od temperatury przemiany). Zarówno histogramy $\rho(t_L, V)$, jak i histogram wartości $\overline{V(\vec{r})}$ dla różnych temperatur istotnie różnią się między sobą (chciałoby się rzec: wreszcie!). Na podstawie uzyskanych wyników (jak też ich porównania z wynikami "statycznymi", rys. 3.9) Autor wysnuwa wniosek (z którym się zgadzam), że w niskiej temperaturze ("szkło") wartości $\overline{V(\vec{r})}$ danej celi w długich okresach czasu pozostają niezmiennie, w tym sensie "układ jest zamrożony", podczas gdy w wysokich temperaturach wartości te zmieniają się ("układ jest mobilny"; zaczynam wreszcie rozumieć sens określenia "szkło" w rozdziale 3). Wyniki tego podrozdziału są interesujące. Myślę jednak, że do szybszego zrozumienia algorytmów obliczeń histogramów przydałoby się przedstawienie ich w postaci schematów podobnych do schematów w rozdziale 2 (strony 14 i 17).

W podrozdziale 4.2 zdefiniowano i wyznaczono parametr lokalnej mobilności $C(\vec{r}, t)$. Określa on ilość zmian stanu węzłów sieci (1 odpowiada "zajętości" przez monomer, 0 – pustemu węzłowi) w celi o wymiarach $9 \cdot 9 \cdot 9$ (do wyznaczenia histogramów wyniki uśredniamy po krokach Monte Carlo). Dla $T=0,1$ histogram uśrednionych w czasie Δt wartości $C(\vec{r}, t)$, $\overline{C(\vec{r})}$ są niskie (maksimum histogramu jest przy ok. $\overline{C(\vec{r})} \approx 0.3$). Dla wysokiej temperatury ($T=0,5$) histogram zdecydowanie przesuwają się w kierunku znacznie wyższych wartości $\overline{C(\vec{r})}$ (rys. 4.4), zatem "szybkość" zmian stanów węzłów sieci jest znacznie większa niż w niskiej temperaturze – układ jest "mobilny". W podrozdziale 4.3 wprowadzono parametr $D(\vec{r}, t)$ jako iloczyn $V(\vec{r}, t)$ oraz $C(\vec{r}, t)$ (równanie 4.4) oraz jego średnią po czasie $\overline{D(\vec{r})}$. Wyznaczono też histogramy $\overline{D(\vec{r})}$ (rys. 4.5) oraz średnią $\overline{D(\vec{r})}$ po całym układzie, $D = \langle \overline{D(\vec{r})} \rangle$. Zależność D od temperatury pozwoliła na ponowne wyznaczenie temperatury przemiany szklistej (rys. 4.6). Dodatkowo analizowano zależność wysokości pików histogramów $\overline{V(\vec{r})}$ i $\overline{D(\vec{r})}$ w punkcie $V=0$ ($D=0$) od temperatury. Zależności te opisano funkcją (4.7) i na podstawie wyznaczenia punktów przegięcia krzywych określono temperaturę przemiany szklistej. Wyniki są interesujące, jednak brakuje mi uzasadnienia (choćby heurystycznego) użytej procedury. A co z problemem skalowania wyników z wielkością symulowanego układu?

Rozdział 5 zawiera najbardziej interesujące wyniki. Autor bada jak zachowują się w układzie „porowatym” (w „porach” utworzonych przez łańcuchy polimeru) małe (bo zajmujące jeden węzeł sieci) zaabsorbowane cząsteczki „gościa”. Pod wpływem impulsów świetlnych cząsteczki te mogą zmieniać swoją strukturę. W przypadku badanym przez Autora cząsteczki te, pod wpływem światła, mogą ulegać przemianie z izomerów geometrycznych *cis* do izomerów *trans*. Izomery pierwszego typu są optycznie izotropowe, zaś typu drugiego – optycznie anizotropowe, mogące tworzyć orientacyjnie uporządkowane struktury. Zgodnie z modelem przyjętym w rozprawie „cząsteczki *cis*” to sferycznie symetryczne obiekty zajmujące jeden węzeł sieci, zaś „cząsteczki *trans*” to „patyczki”, również zajmujące jeden węzeł sieci, z tym, że ich stan mikro, oprócz współrzędnych węzła, opisują dwa kąty: kąt polarny („szerokość geograficzna”) θ oraz kąt azymutalny („długość geograficzna”) ϕ . Kąt θ mierzony jest względem osi OZ zgodnej z kierunkiem „zewnątrznego pola porządkującego”, a kąt ϕ względem osi OX układu odniesienia. Chemicznym odpowiednikiem „modelowych cząsteczek Autora” są cząsteczki barwników azowych (np. komercyjnych barwników DR1). W trakcie symulacji obliczano, między innymi znormalizowaną funkcję rozkładu po kątach $\rho(\Omega, t)$, $\Omega = (\theta, \phi)$ (w istocie, biorąc pod uwagę równania zamieszczone w tym rozdziale, była to funkcja $\rho(\theta, t)$, która w zupełności wystarczała do wykonania obliczeń) oraz dwie (ZZZ i XXZ) składowe tensora podatności elektrycznej, $\chi^{(2)}$ (równania 5.2 oraz 5.3). Tensor trzeciego rzędu $\chi^{(2)}$ opisuje efekty polaryzacji nieliniowej i dla liniowych cząstek w układzie współrzędnych przyjętym w rozprawie jedynie składowe $\chi_{ZZZ}^{(2)}$ oraz $\chi_{XXZ}^{(2)}$ są różne od zera.

Symulacje zachowania się cząsteczek „gościa” w macierzy polimeru prowadzono zakładając

„warunek bardzo niskiej gęstości” cząsteczek gościa. Oznaczał on, że cząsteczki gościa nie oddziaływały ze sobą ani z segmentami polimeru. Obecność polimeru uwzględniana była jedynie poprzez wartości pól $V(\vec{r})$ oraz $C(\vec{r})$. W istocie gęstość cząsteczek „gościa” była znaczna: cząsteczki zajmowały wszystkie dostępne węzły sieci. Pola $V(\vec{r})$ i $C(\vec{r})$ wpływały na prawdopodobieństwa przejścia izomerów *cis* w *trans* (i *vice versa*) oraz prawdopodobieństwo rotacji izomerów geometrycznych *trans*. Prawdopodobieństwa te zdefiniowano w podrozdziale 5.2.2 (równania 5.4 – 5.6). W każdym z tych równań występuje parametr (p_{ct}, p_{tc} oraz p_{diff}) determinujący prawdopodobieństwa odpowiednich „ruchów” Monte Carlo. W przypadku przemian *cis*→*trans* oraz *trans*→*cis* wygodnym jest zdefiniowanie parametru R , będącego stosunkiem odpowiednich parametrów, $R = p_{tc}/p_{ct}$. Dla określonych wartości p_{ct} oraz p_{diff} wielkość R ma decydujący wpływ na stężenie izomerów geometrycznych *cis* i *trans* w układzie. Jak rozumiem, wszystkie obliczenia przedstawione w rozdziale 5 wykonane zostały przyjmując $p_{ct}=0,0001$ oraz $p_{diff}=0,005$ oraz zmieniając wartości R (wtedy $p_{tc}=Rp_{ct}$) oraz temperaturę. Zapytać chciałoby się skąd takie, a nie inne wartości parametrów? W rozprawie nie znalazłem informacji o wartości natężenia światła, poza oczywistą informacją, że „ciemność” oznacza $I=0$. (Iloczyn natężenia światła I oraz p_{ct} może być traktowany jako jeden parametr.) Rotacyjna dyfuzja cząsteczek *trans* wpływa na prawdopodobieństwo przemiany *trans*→*cis* (równanie 5.4), zatem przyjmując inne wartości p_{diff} uzyskalibyśmy odmienne wyniki (przynajmniej inne wyniki kinetyki). Czy Autor badał wpływ wielkości parametru p_{diff} , a jeśli nie – to dlaczego? Ponadto w algorytmie symulacji przedstawionym w 5.2.2 stan mikro cząsteczki gościa opisana jest również zadaniem kąta ϕ , którego zmiana nie zależy od żadnego parametru symulacji ($p_{ct}, p_{diff}, R, T, I$). Kąt ten zmienia się więc w sposób całkowicie przypadkowy. Czy zatem zmienianie (a nawet uwzględnianie w symulacjach) tego kąta (równania 5.8 i 5.10) jest potrzebne?

Symulacje przeprowadzone przez Autora podzielone zostały na dwa podstawowe kroki. W kroku pierwszym „światło było włączone”, I było stałe, w wyniku czego powstawało orientacyjne uporządkowanie cząsteczek. Ten krok trwał przez 2×10^5 kroków Monte Carlo. Następnie „wyłączano światło” ($I=0$) i obserwowano zmiany (zanik) uporządkowania orientacyjnego przez 10^6 kolejnych kroków Monte Carlo. Czy można uzasadnić długość trwania tych kroków (a zwłaszcza kroku pierwszego)? Być może kolejne pytania „techniczne” wynikają z niedostatecznej znajomości przez recenzenta metod symulacji zastosowanych w rozprawie, ale nie rozumiem dlaczego zmiana kątów w kroku „rotacyjnym” przeprowadzana jest zgodnie z równaniami 5.8 i 5.9. Ponieważ prawdopodobieństwo „rotacyjnej dyfuzji” (równanie 5.6) nie zależy od aktualnych wartości kątów Ω oraz wszystkie zliczane wartości zależą jedynie od θ , a nie zależą od ϕ , to czy nie można było po prostu (i) zaniedbać zmian ϕ , oraz (ii) losować przypadkowe wartości θ' , (np. $\theta' = 2\pi \text{rand}(\text{seed})$) zamiast „przesuwać” je zgodnie z równaniem 5.9. Ponadto Autor zmienia tu wartość nie kąta θ , a $\cos(\theta)$ (w przedziale [-1,1]), zaś wszystkie wykresy zależności kątowych sporządzane są w przedziałach $0 \leq \theta < 2\pi$ to w jaki sposób rozróżniano, czy kąt θ' (określony równaniem 5.9) był kątem np. drugiej czy trzeciej ćwiartki?

Wyniki badań uporządkowania powodowanego światłem (przemiana *cis* w *trans* i „porządkowanie się” cząsteczek *trans*) przedstawiono w rozdziale 5.3. W rozdziale tym wyróżniono dwa główne podrozdziały, w których omówiono kolejno powstawanie uporządkowania cząsteczek „gościa” oraz wyznaczano składowe $\chi_{zzz}^{(2)}$ i $\chi_{xxz}^{(2)}$. Oddzielnie dyskutowano przypadek $R=0,1$ oraz innych wartości R . Części po lewej stronie rysunku 5.4 (oraz kolejnych: 5.6, 5.7 i 5.8, wykonanych dla innych wartości R) ilustrują ewolucję w czasie t powstającego uporządkowania. Przedstawiono na nich wykresy polarne funkcji rozkładu prawdopodobieństwa, $\rho(\theta)$ (precyzyjniej: $\rho(\theta)/\sin(\theta)$, cel dzielenia przez $\sin\theta$ jest jasny, z tym, że chyba dzielono przez $|\sin\theta|$?). Chciałbym też zauważyć, że dla θ bliskich $n\pi, n=0, \pm 1, \dots$ wartość sinusa jest bliska zeru, co może powodować trudności numeryczne. Części prawe powyższych rysunków ilustrują jak uporządkowanie (funkcje $\rho(\theta)/\sin(\theta)$, otrzymane na końcu pierwszego etapu symulacji, tj. etapu „budowania” fazy uporządkowanej) zależą od temperatury. Ponieważ w trakcie symulacji powstawania uporządkowania cząsteczek „gościa” w układzie nie dokonywano żadnych „ruchów termicznych” (logiczne

uzasadnienie przyjętej strategii podano na str. 52, akapit tuż przed rozdziałem 5.3), to wpływ temperatury jest wynikiem zmian pól $V(\vec{r})$ i $C(\vec{r})$ wraz z temperaturą. Charakter i „szybkość” zmian zależą od założonej wartości R .

Na początku symulacji rozkłady kątowe $\rho(\theta)/\sin(\theta)$ są „kołowo”-symetryczne, cząsteczki „gościa” nie są orientacyjnie uporządkowane. Pod wpływem światła i wraz z upływem czasu symulacji pojawia się uporządkowanie. Ewolucja ta zależy też od temperatury. Autor obserwuje pojawienie się „efektu AHB” (Angular Hole Burning), tj. występowania minimum na funkcji $\rho(\theta)/\sin(\theta)$ dla $\theta \approx 0$. Wielkość tego efektu nie zmienia się monotonicznie z temperaturą – jest on najsilniejszy (tj. minimum jest „najgłębsze”) dla temperatur bliskich temperatury przemiany szklistej. Aby zanalizować dokładniej efekt AHB Autor wyznaczył zależność temperaturową parametru N_{0-20}/N_{max} , gdzie N_{0-20} jest to średnia ilość cząsteczek *trans* „gościa”, charakteryzowanych wartościami θ z przedziału $[0, 20^\circ]$, zaś N_{max} jest wartością N_{0-20} w temperaturze 0,075. Wyniki tych obliczeń dla $R=0,1$ przedstawiono na lewej części rysunku 5.5. Istotnym jest pojawienie się minimum w temperaturze bliskiej to przemiany szklistej. Interesujący jest także wynik przedstawiony na prawej części rysunku 5.5. Pokazano tu jak wartości N_{0-20}/N_{max} , zmieniają się z czasem symulacji t . Dla temperatur bliskich temperaturze przemiany szklistej zmiany te opisane być mogą funkcją potęgową (równanie 5.12). Podobną analizę wartości N_{0-20}/N_{max} , wykonano dla innych wartości R (rys. 5.9). Jednak, jak sam Autor zaznacza „The analysis of temporal evolution of parameter N_{0-20}/N_{max} , for $R \geq 0,5$ yields inconclusive results; clearly much longer simulations are required than the time interval $t=2 \times 10^5$ MCS used in this thesis”.

Podrozdział 5.3.2 zawiera dyskusję wyników składowych tensora podatności elektrycznej $\chi_{zzz}^{(2)}$ i $\chi_{xxz}^{(2)}$. W krótkiej analizie Autor uzasadnia, że w przypadku pierwszej składowej wystarczające jest zbadanie zależności $\langle \cos^3 \theta \rangle(t)$ (wielkość ta pełni rolę parametru porządku) od czasu, zaś w drugiej – zależności $\langle \sin^2 \theta \cos \theta \rangle(t)$ od czasu. Odpowiednie wyniki otrzymane dla $R=0,1$ w różnych temperaturach przedstawiono na rys. 5.10 i 5.11. Wyniki te aproksymowano przy użyciu trzech funkcji modelowych: wykładniczej, podwójnej wykładniczej oraz uogólnionej wykładniczej (stretched exponential, nie znam polskiego terminu). Szkoda, że za wyjątkiem funkcji ostatniej (równanie 5.16) Autor nie przedstawił równań pozostałych funkcji. Wiedziałbym wówczas (a nie zgadywał) dlaczego w przypadku funkcji wykładniczej wyznaczyć należy 3, a dla podwójnej wykładniczej 4 jej parametry.

Szczegółowa analiza (równanie 5.17, rysunek 5.12, ale również 5.10) wykazała, że najlepsze dopasowanie danych „doświadczalnych” uzyskuje się stosując równanie 5.16. (Nawiasem mówiąc „coś jest nie tak” ze zdaniem poprzedzającym rys. 5.12, również gramatycznie.) Istotne parametry tego równania to τ oraz d . Pierwszy parametr to „charakterystyczny czas”. Jeśli wykreślimy zależność τ od temperatury T , to w pierwszym etapie symulacji („włączone światło”) maksimum $\tau(T)$ jest w temperaturze bliskiej przemianie szklistej, podczas gdy jeśli symulacje będziemy kontynuować (etap II), to maksimum $\tau(T)$ przesunięte zostanie w kierunku dużo niższych temperatur (por. lewy rys. 5.13). Autor nie dyskutuje dlaczego tak się dzieje, stwierdza jedynie, że „a short comment on this effect can be found in Ref. [43]”. Wydaje mi się, że właściwszym byłoby przytoczenie tego komentarza w dysertacji.

Na prawym panelu rys. 5.13 wykreślono zależność drugiego parametru równania 5.16, d , od temperatury. Parametr ten wykazuje minimum w temperaturze bliskiej temperaturze przemiany szklistej. W rozprawie przedstawiono jedynie wyniki analizy funkcji $\langle \cos^3 \theta \rangle(t)$, zgodnie z twierdzeniem Autora wyniki analizy funkcji $\langle \sin^2 \theta \cos \theta \rangle(t)$ prowadzą do analogicznych wniosków, dlatego też w kolejnej części rozprawy (wyniki dla innych wartości R) Autor ograniczył się do dyskusji wyłącznie zależności $\langle \cos^3 \theta \rangle(t)$.

Wyniki symulacji Autora przedstawione w rozdziale 5 jednoznacznie wskazują, że w badanych układach wiele właściwości fizycznych zmienia swój charakter w temperaturach bliskich temperaturze przemiany szklistej, T_g . I tak „w pobliżu” T_g efekt AHB jest najsilniejszy, parametry $\tau(T)$ oraz $d(T)$ równania 5.16 podczas symulacji dla $I \neq 0$ osiągają kolejno maksimum i minimum

oraz parametr porządku $\langle \cos^3 \theta \rangle(t)$ najwolniej osiąga plateau. Ponieważ składowa $\chi_{ZZZ}^{(2)}$ jest proporcjonalna do parametru porządku $\langle \cos^3 \theta \rangle(t)$, to wyniki symulacji mogą być porównywane z wynikami doświadczalnymi (podrozdziały 5.4.2 i 5.4.3) oraz służyć do wyznaczenia temperatury przemiany szklistej. Pytanie: jeśli $\langle \cos^3 \theta \rangle$ jest traktowany jako parametr porządku to czy w przypadku „prób lokalizacji” przemiany szklistej nie warto byłoby wyznaczyć drugi moment centralny (fluktuację) tego parametru oraz badać zachowanie się tzw. czwartego kumulantu Bindera (<https://doi.org/10.1007/BF01293604>). Oczywiście – w ostatnim przypadku wymagałoby to przeprowadzenia symulacji dla układów o różnej wielkości. Podsumowanie uzyskanych wyników przedstawiono w rozdziale 6. Autor przedstawia w nim także perspektywy kolejnych badań rozważanych układów.

Na zakończenie chciałbym poruszyć dwa problemy. Oczekiwałam ustosunkowania się Autora do poruszonych problemów podczas publicznej obrony.

Wiadomym jest, że często standardowy schemat Metropolis'a jest nieefektywny i konieczne jest zastosowanie "ukierunkowanych próbkowań" (biased samplings). W przypadku symulacji BFM również istnieją metody ukierunkowanego próbkowania. Pozwoliłem sobie napisać "metody", choć znany jest mi jeden algorytm, wyprowadzony przez Wanga i Landau (por. z pracą H. Kolli i K. P. N. Murthy'ego, <https://arxiv.org/pdf/1204.2691>). Jaka jest opinia Autora na temat możliwości (konieczności?) zastosowania w symulacjach "ukierunkowanych próbkowań". Gęstość badanych przez Autora układów nie jest zbyt wysoka, tak więc schemat Metropolis'a powinien działać. Jednak ukierunkowane próbkowanie niewątpliwie przyspiesza (w znaczeniu zmniejszenia liczby koniecznych kroków Monte Carlo) zbieżność symulacji (lecz to niekoniecznie oznacza szybsze - w sensie czasu CPU obliczenia). Oprócz ukierunkowanych próbkowań często w symulacjach Monte Carlo w zespole kanonicznym stosuje się tzw. „parallel tempering”, tj. jednoczesne symulowanie szeregu replik układu w różnych temperaturach. Do algorytmu symulacji wprowadzany jest krok „wymiany konfiguracji” między różnymi temperaturami, co umożliwia szybkie „wyjście układu” ze stanu lokalnego minimum swobodnej energii, por. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.57.2607>. Jaka jest opinia Autora na temat zastosowania tej metody w symulacjach BFM?

Drugi problem jest również metodologiczny. W przypadku symulacji tzw. „quenched-annealed systems, (QA)” koniecznym jest wykonanie symulacji wielu (czasem bardzo wielu, por. <https://doi.org/10.1063/1.1321035>) replik, różniących się konfiguracją „zamrożonego” składnika – jedynie wówczas wyniki są wiarygodne. W przypadku badanym przez Autora mamy cząsteczki „gościa” wewnątrz sieci utworzonej przez „zamrożony” polimer, a więc sytuacja wydaje się analogiczna to układów QA. Oczywiście, założenie braku oddziaływań między cząsteczkami gościa oraz cząsteczkami gościa a segmentami polimeru może powodować, że analogia ta jest pozorna. Niemniej jednak różne konfiguracje „zamrożonego” polimeru prowadzą do różnic w polach $V(\vec{r})$ i $C(\vec{r})$, a w konsekwencji do różnic w wielkościach dyskutowanych w rozdziale 5. Jakie jest zdanie Autora na ten temat?

Na zakończenie chciałbym zaznaczyć, że wyniki związane z dysertacją zostały opublikowane przez Autora w dwóch pracach w renomowanych pismach. Wyniki są bardzo interesujące i stanowią istotną nowość naukową. Rozprawa napisana została poprawnie w języku angielskim (nie dostrzegłem większych uchybień). Podsumowując, uważam, że przedstawiona rozprawa doktorska spełnia wymogi ustawy o tytułach i stopniach naukowych. Doktorant wykazał się bardzo dobrą znajomością termodynamiki statystycznej, optyki, metod numerycznych, umiejętnością interpretacji wyników oraz wiedzą pozwalającą mu na umiejscowienie swych badań w szerszym kontekście rozwoju dziedziny oraz na przedstawienie rozległego i skomplikowanego tematu w formie spójnej rozprawy doktorskiej. Wnioskuje o dopuszczenie magistra Wojciecha Radosza do dalszych etapów postępowania i o wyróżnienie jego dysertacji.

