



Akademia WSB

dr hab. Aleksander Dawid prof. AWSB

Katedra Transportu i Informatyki

Ul. Cieplaka 1c, 41-300 Dąbrowa Górnicza

Recenzja rozprawy habilitacyjnej dr Kajetana Koperwasa, na podstawie jednotematycznego cyklu publikacji pod tytułem „Określenie znaczenia oddziaływań międzycząsteczkowych dla dynamiki molekularnej i stabilności termodynamicznej przehłodzonych cieczy van der Waalsa za pomocą symulacyjnych badań cieczy prostych i modelowych systemów quasi-rzeczywistych”.

Głównym osiągnięciem wpisanym do wniosku dr. Kajetana Koperwasa o przeprowadzenie przewodu habilitacyjnego jest cykl dziewięciu spójnych tematycznie publikacji naukowych:

A1. **Koperwas K.**, Adrjanowicz K., Wojnarowska Z., Jędrzejowska A., Knapik J., Paluch M., Glass-Forming Tendency of Molecular Liquids and the Strength of the Intermolecular Attractions, *Sci. Rep.* 2016, 6 (1), 36934, **IF=5.228**,

A2. **Koperwas K.**, Affouard F., Gerges J., Valdes L.-C., Adrjanowicz K., Paluch M., Influence of Pressure on the Crystallization of Systems Characterized by Different Intermolecular Attraction, *Phys. Rev. B* 2017, 96 (22), 224106, **IF=3.836**,

A3. **Koperwas K.**, Grzybowski A., Paluch M., The Effect of Molecular Architecture on the Physical Properties of Supercooled Liquids Studied by MD Simulations: Density Scaling and Its Relation to the Equation of State, *J. Chem. Phys.* 2019, 150 (1), 014501, **IF=2.834**,

A4. **Koperwas K.**, Adrjanowicz K., Grzybowski A., Paluch M., The Role of the Dipole Moment Orientations in the Crystallization Tendency of the van Der Waals Liquids – Molecular Dynamics Simulations, *Sci. Rep.* 2020, 10 (1), 283, **IF=4.011**,

A5. **Koperwas K.**, Grzybowski A., Paluch M., Exploring the Connection between the Density-Scaling Exponent and the Intermolecular Potential for Liquids on the Basis of Computer Simulations of Quasireal Model Systems. *Phys. Rev. E* 2020, 101 (1), 012613, **IF=2.353**,

A6. **Koperwas K.**, Grzybowski A., Paluch M., Virial--Potential-Energy Correlation and Its Relation to Density Scaling for Quasireal Model Systems. *Phys. Rev. E* 2020, 102 (6), 62140, **IF=2.353**,

A7. **Koperwas K.**, Kaśkosz F., Affouard F., Grzybowski A., Paluch M., The Role of the Diffusion in the Predictions of the Classical Nucleation Theory for Quasi-Real Systems Differ in Dipole Moment Value. *Sci. Rep.* 2022, 12 (1), 9552, **IF=4.380**,

A8. Koperwas K., Paluch M., Computational Evidence for the Crucial Role of Dipole Cross-Correlations in Polar Glass-Forming Liquids. *Phys. Rev. Lett.* 2022, 129 (2), 25501, IF=9.161,

A9. Paluch M., Koperwas K., Wojnarowska Z., Determination of self and cross contributions to the dipole–dipole correlations function from analysis of dielectric measurements. *J. Mol. Liq.* 2023, 382, 121907, IF=6.000.

W ośmiu na dziewięć prac, dr Koperwas jest pierwszym autorem, co świadczy o dużym wkładzie w przygotowanie tych publikacji. Metodą badań, za którą odpowiedzialny był dr Koperwas są symulacje komputerowe dynamiki molekularnej. Potwierdzają to oświadczenia na temat wkładu autora w wymienione publikacje. Najniższy impakt faktor (IF) czasopisma z tego zbioru to 2.353, a najwyższy to 9.161. Warto tutaj zaznaczyć, że czasopismo *Physical Review Letters* należy do najlepszych w dziedzinie nauk fizycznych i słynie z bardzo restrykcyjnego procesu recenzji. Sam IF nie oddaje rangi tego czasopisma.

Przedmiotem badań, któremu poświęcił kilka lat swojego życia dr Koperwas jest zrozumienie natury przejścia szklistego i poznania mechanizmów odpowiedzialnych za towarzyszący mu proces przechładzania. Autor autoreferatu koncentruje się na wpływie oddziaływań van der Waalsa na stabilność termodynamiczną cieczy przechłodzonych w obrębie punktu krytycznego. Formułowanie się fazy szklistej lub krystalizacja układu badane są z wykorzystaniem technik komputerowych. Autor skupia się na analizie dynamiki molekularnej substancji przechłodzonych. W swoich pracach stosuje dwa rodzaje modelowania cieczy, z jednej strony są to ciecze proste, opisane przez polarne molekuly traktowane jako pojedyncze centra oddziaływań, a z drugiej używa modelu quasi-cząstek opisując cząstki anizotropowe posiadające moment dipolowy. Dla cieczy prostych dr Koperwas przebadał wpływ przyciągania międzycząsteczkowego na tendencję substancji do krystalizacji (A1). Autor używa do określenia stopnia krystalizacji energii swobodnej Gibbsa, która dla kryształu jest mniejsza niż dla cieczy. Opierając się na dotychczasowych badaniach w tej dziedzinie autor stawia tezę, że głównym czynnikiem wpływającym na budowanie zarodków kryształów jest mobilność molekuł, którą można wyrazić zależnością od współczynnika dyfuzji. W artykule (A1) przebadane zostało przechładzanie cieczy składających się z węglanu propylenu oraz cieczy składających się z molekuł 3-metylocyklopentanonu. Badania spektroskopii dielektrycznej węglanu propylenu potwierdziły formułowanie fazy szklistej przez tą substancję. Jednak bardzo podobna, co do swojej budowy molekula 3-metylocyklopentanonu nie wykazywała w tym eksperymencie fazy szklistej (Rys. 1 Autoreferat). Ta rozbieżność w zachowaniu tych substancji nie dawała autorowi spokoju naukowego. Klasyczne zasady opisujące tendencje do tworzenia szkła nie były w stanie przewidzieć tej rozbieżności. W artykule (A1) wykazano, że różnica między tymi substancjami wynika z wielkości momentu dipolowego. Węglan propylenu formujący fazę szklistą jest związkiem silnie polarnym o momencie dipolowym 5D, zaś 3-metylocyklopentanon ma mniejszy moment dipolowy równy 2.9D. Dr Koperwas podążył tym tropem upatrując źródła tej rozbieżności w sile oddziaływania dipolowego. Kierunek momentu dipolowego w obu substancjach jest jednakowy, więc tylko wartość momentu dipolowego tak zasadniczo modyfikuje zachowanie substancji podczas ogrzewania i chłodzenia. W pracy (A1) zapostulowano, aby te substancje odwzorować w symulacji komputerowej poprzez modelowe ciecze proste różniące się jedynie członem przyciągającym. Modyfikacji tej dokonano w obrębie potencjału Lennarda-Jonesa dla członu odpowiedzialnego za przyciąganie molekuł. W wyniku przeprowadzonych symulacji komputerowych, jedynie na podstawie zmian oddziaływania przyciągającego nie udało się wyjaśnić powodów powstawania fazy szklistej dla węglanu propylenu. Wzrost przyciągania międzycząsteczkowego sprzyjał procesowi krystalizacji. W trakcie analizy wyników Autor

stwierdza, że nie tylko tempo krystalizacji ma wpływ na formowanie się fazy szklistej, ale i również wzajemne położenie cząstek. W krystalizacji wymagane jest, aby sformułowany zarodek krystaliczny miał miejsce do swobodnego wzrostu (Rów. 1 i 2). Separacja krzywych J i U wzrasta wraz ze wzrostem temperatury (Rys. 3c).

W pracy (A1) wykazano, że wraz ze wzrostem siły przyciągania strefa zarodkowania występuje w znacznie niższej temperaturze. Kończącym wnioskiem z tej publikacji opisanym w autoreferacie jest to, że ciecze van der Waalsa o silniejszym przyciąganiu są łatwiejsze do przechłodzenia. Dr Koperwas był w tej publikacji odpowiedzialny za modelowanie i symulacje komputerowe cieczy prostych. Reszta współautorów zajmowała się przygotowaniem eksperymentu z zakresu spektroskopii dielektrycznej oraz konsultacjami i pisaniem tekstu samej publikacji. W oświadczeniu pani profesor Żanety Wojnarowskiej wkład jest nieznany. Mogło to wynikać z błędów przy wydruku oświadczenia.

Badania swoje Autor kontynuuje w pracy (A2) prowadzonej we współpracy międzynarodowej z prof. F. Affourdem podczas stażu naukowego na Uniwersytecie w Lille. W pracy tej chodzi o precyzyjne wyznaczenie wielkości determinujących proces krystalizacji w symulacjach komputerowych. Chodzi tutaj o wyznaczenie wartości energii swobodnej interfejsu ciecz-kryształ, ale nie z równania 4 (Autoreferat), a z bezpośrednich obliczeń z wielkości mikroskopowych symulacji stosując metodę fluktuacji kapilarnych. Najistotniejszym elementem tych badań było precyzyjne wyznaczenie wartości temperatury T_m , w której faza ciekła i krystaliczna znajdują się w równowadze. Autor wyznaczał tą temperaturę z symulacji komputerowej dla układu dwufazowego. Z autoreferatu dowiadujemy się, że ilość molekuł przynależna do danej fazy jest stała. *Nie ma informacji o tym jak została sformułowana faza krystaliczna i jaki jest stosunek ilości molekuł fazy krystalicznej do ciekłej?* Wniosek z tych badań jest taki, że wraz ze wzrostem siły przyciągającej kryształ staje się bardziej odporny na ruchy termiczne, przesuwając T_m w kierunku wyższych temperatur. Uwagę badacza skupia także to jak ciśnienie wpłynie na proces krystalizacji. Przeprowadzone badania wykazały, że wzrost siły napędzającej krystalizację związany z przyciąganiem międzycząsteczkowym jest niezależny od warunków izobarycznych. Autor pokazał też w pracy (A2), że siła odpychająca rośnie wraz z kompresją układu, co jest wynikiem spodziewanym w przypadku potencjału L-J, gdzie czynnik odpychający jest wyrażony w 12-tej potęgze. Opis prac (A1) i (A2) zajmuje połowę autoreferatu. Widać w nim duże zaangażowanie Autora po przemyśleniach i szczegółach opisu wykonanych badań.

Następną publikacją opisywaną w autoreferacie jest (A4), powodem takiego wyboru jest na pewno kontynuacja podjętego w pracach (A1) i (A2) problemu. Dr Koperwas proponuje wprowadzenie cząsteczek cechujących się anizotropią struktury. Poprzedni układ składający się ze sferycznych centrów oddziaływań zastępuje molekułami posiadającymi swoje osie główne. Motywuje to tym, że w rzeczywistych układach inaczej wygląda oddziaływanie, gdy moment dipolowy jest ustawiony prostopadle a inaczej gdy jest ustawiony równoległe względem długiej osi anizotropowej cząstki. W nowej symulacji autora autoreferatu molekuły dostają kształt rombu (RM). W pracy (A4) przebadany został proces krystalizacji dla pięciu różnych modeli molekuł w kształcie rombu; bez momentu dipolowego, z momentem dipolowym ustawionym wzdłuż dłuższej osi molekuły (dwa przypadki z mniejszą i większą wartością momentu dipolowego) oraz z momentem dipolowym ustawionym wzdłuż krótszej osi molekuły (także z dwoma wartościami momentu dipolowego). W badaniach Autor otrzymał tylko w przypadku większego momentu dipolowego ustawionego wzdłuż krótszej przekątnej skokową zmianę objętości świadczącą o procesie krystalizacji. Autor pisze dalej w referacie, że potwierdził fazę krystaliczną przez

analizę funkcji radialnego rozkładu. Tutaj jednak brakuje rysunku oraz skrót RFK ni jak nie jest powiązany z funkcją radialnego rozkładu. Sięgając do publikacji (A4) dowiemy się że funkcja radialnego rozkładu oznaczona jest przez RDF i faktycznie o tą funkcję chodzi w pracy (A4). Autor w dalszej części autoreferatu nazywa tą funkcję radialną funkcją korelacji (RFK) co nie jest tożsame z RDF. Radą Autora autoreferatu dla przyszłych badań obliczeniowych nad zjawiskiem krystalizacji wynikającą z pracy (A4) jest to, że powinny się one skupić na modelach molekuł o momencie dipolowym prostopadłym do najdłuższej osi molekularnej. Ten temat jest kontynuowany w artykule (A7), gdzie Autor zastosował jeszcze większy moment dipolowy, ustawiony wzdłuż krótszej przekątnej rombu. W autoreferacie nie ma informacji o tym, ile molekuł było symulowane w obu układach. Zgodnie z tym czego się spodziewał Autor nowy system w eksperymencie izobarycznym krystalizował w wyższych temperaturach. Konkluzją z tych badań jest stwierdzenie, że przyszłe modyfikacje klasycznej teorii nukleacji powinny skupić się na roli dynamiki molekularnej w procesie formułowania kryształu.

Temat roli dynamiki molekularnej w procesie formułowania kryształu kontynuowany jest w artykułach poświęconych zagadnieniom skalowania gęstościowego dynamiki molekularnej. W ramach tej teorii Autor wyznaczył parametr γ i porównał go z analogicznym parametrem dla równania stanu w przypadku modelu miękkich sfer γ_{EOS} . Dla modelowych systemów $\gamma_{EOS} = \gamma$, co nie jest prawdziwe dla rzeczywistych cieczy van der Waalsa. Końcowa obserwacja Autora jest taka, że różne wartości tych parametrów związane są z wykładnikiem części odpychającej potencjału międzycząsteczkowego. Odpowiedź na to pytanie Autor podejmuje się w artykule (A3). W pracy tej tak samo jak w (A4) modelowane są molekuly w kształcie rombów z momentem dipolowym wzdłuż najdłuższej osi. Wyliczone γ_{EOS} z takiego układu jest zbliżone do wartości uzyskiwanych dla cieczy rzeczywistych (Rys. 11). Dr Koperwas udowodnił dzięki swoim symulacjom, że rozpatrywane układy spełniają zarówno prawo skalowania gęstościowego jak i to, że wartości wykładnika skalującego γ są mniejsze niż γ_{EOS} . Najważniejszym wnioskiem z tego badania jest to, że anizotropia molekuł cieczy rzeczywistych jest odpowiedzialna za obserwowaną relację $\gamma < \gamma_{EOS}$. Dr Koperwas zapostulował wyjaśnienie tego zagadnienia wiążąc skalowanie danych wolumetrycznych z kompresją układu w stałej temperaturze, a skalowanie gęstościowe z dyfuzją molekuł. Prace związane ze związkami potencjału międzycząsteczkowego a wykładnikiem skalowania gęstościowego kontynuowane są w artykule (A5). Tutaj wprowadzona jest za sprawą Autora nowa modelowa molekula w kształcie tetraedru (TM). Sama różnica w architekturze RM i TM sprawia, że wykładniki skalujące γ są różne. Na rysunku 16 z publikacji (A5) widać w opisie osi pionowej, że mamy obliczoną funkcję radialnego rozkładu (RDF) co jest faktycznie na tym rysunku widoczne. Badania na temat teorii skalowania gęstościowego Autor kontynuuje w artykule A6. Opierając się na teorii izomorfów dr Koperwas wyznacza wykładnik skalujący jako liniową zależność wrotu (W) i energii potencjalnej układu (U). Swoje obliczenia wykonuje dla model RM i TM. Obliczone zależności $W(U)$ nie wykazały zależności liniowej dla układu z molekułami RM (Rys. 17), mimo spełniania przez układ prawa skalowania gęstościowego. Na podstawie tego wyniku Autor wysuwa tezę, że wyłącznie oddziaływania międzycząsteczkowe są odpowiedzialne za skalowanie gęstościowe substancji rzeczywistych. W wywodach Autora pojawiają się jednak pewne niekonsekwencje. Stosuje on wymiennie oznaczenia w korelacji WU i UW bez podania przyczyny takiej dowolności. Końcowym wnioskiem z tej pracy jest, że w przypadku substancji rzeczywistych wykładnik skalujący nie powinien być utożsamiany ze współczynnikiem nachylenia.

Następny temat pozostający w obszarze zainteresowań dr Koperwasa to kształt widm spektroskopii dielektrycznej. Problemem z którym się zmierzył Autor jest wyjaśnienie

rozbieżności widm dielektrycznych w eksperymentach BDS (Broadband Dynamic Spectroscopy) i DDLS (Dynamic Depolarized Light Scattering) dla tych samych układów. Grupa prof. Blochowicza zaproponowała rozwiązanie tego problemu wskazując na to, że DDLS jest czułe tylko na jeden rodzaj korelacji, chodzi tu o korelacje-self, a BDS jest czuły na korelacje-self i korelacje-cross. Takie tłumaczenie nie dawało spokoju dr Koperwasowi, ponieważ wiadomo, że oba eksperymenty mierzą jeden kolektywny proces nie rozróżniając detali. W artykule (A8) Autor postanowił zbadać przy użyciu symulacji komputerowych główne postulaty grupy prof. Blochowicza. Do tego wykorzystane zostały quasi-cząstki RM z mniejszym i większym momentem dipolowym. Wynikiem tych badań było potwierdzenie postulatów grupy prof. Blochowicza, że widmo składa się z dwóch typów korelacji, *self* i *cross*. W publikacji (A9) Autor potwierdził istnienie korelacji-cross dla idealnie symetrycznych molekuł TM. W tym samym artykule dr Koperwas symulował eksperyment DDLS. Wyniki obliczeniowe pokazały, że całkowita funkcja korelacji koresponduje z członem-self niezależnie od wielkości momentu dipolowego cząsteczki. Autor pisze w autoreferacie, że postulat całkowitej niewrażliwości eksperymentu DDLS na korelacje-cross, jest aktualnie ciągle przez niego badany.

Podsumowując główne osiągnięcia można powiedzieć, że badania symulacyjne oddziaływań międzycząsteczkowych przeprowadzone przez dr Koperwasa wnoszą cenny wkład w teorię nukleacji kryształów, cieczy przechłodzonych, skalowania gęstościowego i kształtu widm spektroskopii dielektrycznej.

W autoreferacie umieszczone są też pozostałe osiągnięcia naukowe dr Koperwasa. Powiązane są one z krystalizacją i teorią skalowania gęstościowego.

Jedynego czego trochę brakuje w części poświęconej badaniom, to minimalnego opisu użytego oprogramowania oraz parametrów samej symulacji dynamiki molekularnej. Te informacje można znaleźć w samych publikacjach, aczkolwiek w artykule (A3) jest to materiał dodatkowy.

Autor odbył dwa staże naukowe na Uniwersytecie Lille w latach 2016 i 2017. Dr Koperwas udzielał się organizacyjnie, organizując trzy konferencje międzynarodowe odbywające się w Wiśle. Popularyzował także naukę wygłaszając wykłady popularnonaukowe, prowadząc zajęcia dla młodzieży szkolnej z zakresu robotyzacji. Brał udział w projekcie „First step in Science” i szkole letniej VINCI. Był prelegentem na dziewięciu międzynarodowych konferencjach. We wniosku nie ma jednak informacji o tym jakie zajęcia dydaktyczne prowadził Autor autoreferatu.

Co do samego tekstu, to można się w nim doszukać wielu literówek, co pogarsza czytelność samego autoreferatu. Wynikać to może z braku czasu Autora ze względu na inne jego obciążenia naukowe.

Podsumowując stwierdzam, że dorobek naukowy dr Koperwas zawiera wyniki istotne dla rozwoju badań dielektrycznych materii. Uważam, że dr Koperwas spełnia wszelkie wymagania stawiane przez Ustawę kandydatom do stopnia naukowego doktora habilitowanego.

David

Aleksander Dawid
Dąbrowa Górnicza, 02 Kwietnia 2024

