

Kraków, 10 IV 2024 r.

**Recenzja rozprawy habilitacyjnej dr Kajetana Koperwasa  
pt: „Określenie znaczenia oddziaływań międzycząsteczkowych dla dynamiki  
molekularnej i stabilności termodynamicznej przechłodzonych cieczy van der Waalsa za  
pomocą symulacyjnych badań cieczy prostych  
i modelowych systemów quasi-rzeczywistych ”  
oraz ocena dorobku naukowego, organizacyjnego i dydaktycznego**

Pan dr Kajetan Koperwas jest związany naukowo z Uniwersytetem Śląskim, gdzie studiował na Wydziale Matematyki, Fizyki i Chemii. Tytuł magistra fizyki uzyskał w roku 2011 za pracę pt: „Skalowanie termodynamiczne modelowych i rzeczywistych cieczy przechłodzonych”, a stopień doktora nauk fizycznych w roku 2016. Praca doktorska pt: „Dynamiczne i termodynamiczne aspekty przejścia szklistego”, która uzyskała wyróżnienie, powstała pod kierunkiem profesora Mariana Palucha. Od roku 2016 pracuje na stanowisku adiunkta w Instytucie Fizyki Uniwersytetu Śląskiego.

Postępowanie o nadanie dr Kajetanowi Koperwasowi stopnia doktora habilitowanego w dziedzinie Nauk Ścisłych i Przyrodniczych w dyscyplinie Nauk Fizycznych jest prowadzone w oparciu o cykl 9-ciu powiązanych tematycznie publikacji naukowych A1 – A9, zgłoszony jako osiągnięcie naukowe pod tytułem „Określenie znaczenia oddziaływań międzycząsteczkowych dla dynamiki molekularnej i stabilności termodynamicznej przechłodzonych cieczy van der Waalsa za pomocą symulacyjnych badań cieczy prostych i modelowych systemów quasi-rzeczywistych”. Dokumenty przedłożone wraz z Wnioskiem o przeprowadzenie postępowania habilitacyjnego zostały przygotowane zgodnie z obowiązującymi przepisami. Zawierają Dyplom uzyskania przez Habilitanta stopnia naukowego doktora, Autoreferat (również w wersji angielskiej) wraz z przedrukami prac cyklu habilitacyjnego, Oświadczenia współautorów, a także Wykaz opublikowanych prac, których dr Kajetan Koperwas jest współautorem oraz informacje o osiągnięciach dydaktycznych, współpracy naukowej i prowadzeniu popularyzacji nauki. Prace A1 – A9 zostały opublikowane w latach 2016 – 2023 w bardzo dobrych czasopismach (IF 2.353 – 9.161) takich jak Physical Review Letters, Science Reports (3), Physical Review E(2) oraz B, Journal of Chemical Physics oraz Journal of Molecular Liquids. Są to publikacje z liczbą od 2 do 6 autorów. Oświadczenia 10-ciu współautorów pokazują, że wkład Habilitanta w powstanie prac cyklu jest decydujący. Warto wspomnieć, że dr Kajetan Koperwas jest pierwszym autorem we wszystkich publikacjach za wyjątkiem pracy A9, gdzie jest autorem drugim. Współautorem wszystkich prac jest prof. dr hab. Marian Paluch. W sumie dr Kajetan Koperwas jest współautorem 41 publikacji naukowych (w tym 12 przed doktoratem), w 15-tu jest pierwszym autorem.

Zrozumienie tendencji do krystalizacji/witryfikacji cieczy, a także uniwersalności pewnych właściwości fizycznych jest ciągle wyzwaniem, ważnym ze względów poznawczych i zastosowań praktycznych. Dr Kajetan Koperwas podjął systematyczne badania termodynamicznych, dynamicznych i transportowych własności cieczy uwarunkowanych międzymolekularnymi oddziaływaniami w licznych, doskonale zaplanowanych eksperymentach komputerowych, wykorzystując odpowiedni charakter potencjału oddziaływań pomiędzy modelowymi molekułami o wybranym kształcie, masie i polarności. Symulacje komputerowe dynamiki molekularnej były prowadzone w dobrze zdefiniowanych warunkach, w dużym zakresie ciśnienia i temperatury. Dr Koperwas zadbał, aby wyniki symulacji nie zależały od wielkości układu, dla którego prowadził badania.

Porównywanie wyników i wniosków badań z rezultatami eksperymentalnymi pozwala na lepsze wyjaśnienie zachowania przechłodzonych cieczy rzeczywistych i pomaga odpowiedzieć na pytanie co czyni ciecz dobrym glass-formerem. Cztery prace cyklu A1-A9 przedstawiają wyniki systematycznych badań nad wyjaśnieniem eksperymentalnych obserwacji krystalizacji cieczy typu van der Waalsa przy pomocy symulacji komputerowych, uwzględniających wpływ oddziaływań międzycząsteczkowych oraz dynamiki molekularnej, również w warunkach podwyższonego ciśnienia. Analityczne rozwiązanie tego problemu jest trudne i podjęcie przez dr Kajetana Koperwasa programu symulacji komputerowych dotyczących tendencji cieczy molekularnych do krystalizacji jest dobrym wyborem. Techniki komputerowe, które pozwalają na precyzyjną parametryzację międzymolekularnych oddziaływań stanowią doskonałą metodę wyznaczania wielkości fizycznych jakie utrudniają proces krystalizacji. Dla badanych nowych modelowych molekuł ważna jest anizotropia strukturalna oraz przestrzenny rozkład ładunków i używany w obliczeniach potencjał Lenarda- Jonesa dobrze oddaje oddziaływania zachodzące w cieczach van der Waalsa między chmurami elektronowymi na krótkich odległościach i pomiędzy dipolami trwałymi oraz indukowanymi na dłuższych. W ostatnich latach analiza tego jak potencjał oddziaływań wpływa na zdolność układu polarnych molekuł do krystalizacji jest tematem badawczym nielicznych prac i ważne, że otrzymywane przez dr Koperwasa rezultaty są wyjaśniane na bazie klasycznej teorii nukleacji, którą poddaje również ocenie. Inne trzy prace cyklu skupiają się nad problemem gęstościowego skalowania dynamiki molekularnej. Warto wspomnieć, że w tego typu badaniach Habilitant ma już spore doświadczenie i ważne rezultaty zebrane podczas wcześniejszych prac nad termodynamicznymi i dynamicznymi aspektami cieczy przechłodzonych. Końcowe dwie prace cyklu dotyczą ogólnego problemu funkcji odpowiedzi układu polarnej cieczy na zaburzenie polem elektrycznym i zostały podjęte m.in. w celu weryfikacji pewnych ustaleń literaturowych. Warto wspomnieć, że każda z publikacji cyklu poprzedzona jest ciekawym, szczegółowym wstępem. Poniżej omówię ważne rezultaty otrzymane przez dr Kajetana Koperwasa w poszczególnych pracach.

Prace A1, A2, A4 oraz A7 (trzy w Sci. Rep., jedna w Phys. Rev. B) zajmują się opisem zjawiska krystalizacji przy wykorzystaniu badań symulacyjnych prostych cieczy o różnych wektorach momentów dipolowych molekuł w kontekście oddziaływań międzymolekularnych. W pracy A1 dla węglanu propylenu i 3-metylocyklopentanonu, których molekuły różnią się podstawieniem dwóch atomów węgla atomami tlenu, podjęta została próba wyjaśnienia zasadniczej różnicy w sposobie przejścia do fazy stałej. W celu zrozumienia oddziaływania międzymolekularnego dla tych polarnych substancji o podobnych podstawowych właściwościach fizyko-chemicznych i kształcie molekuł, a różnych wartościach momentu dipolowego przeprowadzono symulacje komputerowe dla modelowych cieczy, wprowadzając w potencjale Lennarda-Jonesa uogólnioną postać członu przyciągającego  $\lambda u/r^6$  z wartościami  $\lambda = 0.8, 1, 1.2$  przy zachowanym członie odpychającym. Ten krok nie doprowadził do wyjaśnienia różnicy w zachowaniu termodynamicznym modelowych cieczy - dla wszystkich przypadków stwierdzono przejście ciecz-kryształ - ale przyniósł pewne istotne rezultaty: wykazano, że wartość współczynnika dyfuzji w temperaturze przejścia ciecz-kryształ jest niezależna od  $\lambda$ , natomiast zwiększanie  $\lambda$  wywołuje wzrost temperatury topnienia oraz parametru kruchości, zwiększa też różnicę pomiędzy entalpią fazy ciekłej oraz stałej i powoduje, że maksymalne tempo nukleacji oraz wzrostu kryształu rośnie i przesuwa się do temperatur coraz bardziej odległych od  $T_m$ . Najcenniejszy okazał się wynik pokazujący, że wzrost przyciągania międzymolekularnego jest przyczyną rozsuwania się temperaturowych zakresów procesu nukleacji i wzrostu zarodków w cieczy, co utrudnia zjawisko krystalizacji. Pozostała do wyjaśnienia ważna kwestia, jakie wielkości fizyczne sprzyjają takiemu zwiększaniu separacji procesu nukleacji i wzrostu kryształu. W publikacji zastosowano dodatkowo dwie techniki pomiarowe DRS i DSC, a także obliczenia

kwantowo-mechaniczne oraz obliczenia bazujące na klasycznej teorii nukleacji. W pracy A2 wartości parametrów odpowiedzialnych za właściwości dynamiczne modelowych cieczy zostały oszacowane w symulacjach komputerowych, gdzie objętość badanych układów spełnia warunek stałości w czasie dla każdego  $\lambda$  i maleje ze wzrostem  $\lambda$ . Przedstawiono wzrost siły napędzającej krystalizację  $\Delta g$  wraz z wielkością przechłodzenia układu (Rys.4) i pokazano, że dla dużych przechłodzeń wartość  $\Delta g$  (w tekście autoreferatu oznaczone przez  $\Delta G_v$ ) jest tym większa im większe są oddziaływania przyciągające. Przebadano również zależność temperatury topnienia od zmian ciśnienia i stwierdzono, że dla każdego  $\lambda$  ma podobny charakter. Natomiast wielkość energii swobodnej  $\gamma_m$  interfejsu ciecz-kryształ w  $T_m$  wyraźnie maleje ze wzrostem ciśnienia. Wyjaśnieniem takiego zachowania jest wpływ oddziaływań odpychających, który rośnie wraz z przyłożonym ciśnieniem, zmniejszającym zarówno odległości pomiędzy molekułami jak i entropię konfiguracyjną tworzonej w  $T_m$  cieczy. Istotne jest, że entropia konfiguracyjna molekuł w cieczy litej i tworzącej interfejs jest różna, a wpływ ciśnienia jest większy dla przypadku cieczy litej, gdzie nie ma tworzących się kryształków. Warto wspomnieć, że część rezultatów pracy A2 powstała we współpracy z Uniwersytetem w Lille. Z kolei w pracy A4 uwzględniony został fakt, że na stabilność termodynamiczną faz układu wpływa orientacja momentu dipolowego względem długiej osi molekuly. Badania podjęto dla 5-ciu różniących się wartościami i kierunkiem momentu dipolowego romboidalnych molekuł (RLM), odzwierciedlających anizotropię molekuł cieczy van der Waalsa. Podczas procesu ochładzania, jedynie dla układu z silnym dipolem skierowanym prostopadle do długiej osi molekuly potwierdzono kilkoma metodami efekt krystalizacji. Co ciekawe dla innych RLM uzyskano ewidencję zeszklenia. Dr Koperwas wykazał, że można sterować stabilnością termodynamiczną dość złożonych RLM, zmieniając wartość i orientację ich momentu dipolowego. Są to nowe, ciekawe wyniki. Korzystając z klasycznej teorii nukleacji oszacował zmianę globalnego parametru porządku, a także zależność tempa nukleacji od przechłodzenia. W pracy A7 zwrócono uwagę, że opis zjawiska krystalizacji powinien uwzględniać rolę dyfuzji, gdyż układy o różnych momentach dipolowych charakteryzuje inna temperaturowa zależność współczynnika dyfuzji.

Prace A8 i A9 cyklu habilitacyjnego mają na celu interpretację natury widma relaksacyjnego związanego z dynamiką reorientacyjną dipolowych molekuł, poprzez analizę zmian funkcji odpowiedzi badanych układów na przyłożone pole elektryczne. W pracy A8 w PRL dr Koperwas podjął próbę wyjaśnienia faktu, że rezultaty obserwacji prowadzonych metodami BDS oraz dynamicznego rozpraszania światła zdepolaryzowanego (DDLS) nie dają spójnych wyników, chociaż obie metody rejestrują jeden kolektywny proces. Trzeba podkreślić, że wyniki powstały w oparciu o 50 niezależnych symulacji dla układów o różnych molekularnych momentach dipolowych. W metodzie BDS funkcja zaniku polaryzacji elektrycznej układu w czasie jest złożeniem korelacji typu *self*, opisujących jak molekula pamięta swoją pierwotną orientację i typu *cross*, która opisuje czasową ewolucję innych molekuł względem wybranej - na skali częstotliwości są one rozsunięte. Dla układów słabo oddziałujących molekuł romboidalnych obserwowane były jedynie korelacje typu *self*, a więc podobnie jak w badaniach metodą DDLS, która nie jest czuła na korelacje typu *cross*, gdyż dynamikę opisuje drugi wielomian Legendre'a. Dla przypadku oddziaływań silnych rezultaty BDS pokazują, że korelacje *cross* dominują, a ich zanik jest wolniejszy niż dla korelacji typu *self*. Wynikiem dodatkowym było stwierdzenie, że dla silnie polarnych cieczy wpływ kompresji był mniejszy niż dla słabo polarnych. Natomiast symulacje w pracy A9 w J. Mol. Liq. pokazały, że korelacje typu *cross* są obecne również w molekułach o symetrii tetraedrycznej (TLM) o kształcie zbliżonym do sfery. Wyniki metod eksperymentalnych BDS i DDLS dla trzech monohydroksy-alkoholi, gdzie wiązania wodorowe tworzą klastry molekularne o coraz mniejszej wielkości momentu dipolowego okazały się spójne, gdy do porównania wzięto rezultaty strat dielektrycznych w reprezentacji modułu elektrycznego

$M''(\omega)$  - tłumiony jest wówczas efekt korelacji *cross*. Dla alkoholu, którego molekuly tworzą klastry pierścieniowe z małym momentem dipolowym wyniki obu metod dają wówczas identyczny obraz, za który odpowiadają jedynie korelacje *self*. Dr Koperwas przeprowadził również obliczenia korelacji typu *cross* bezpośrednio z definicji, a problem czułości metody DDLS na korelacje typu *cross* zamierza poddać analizie poprzez wprowadzenie do symulacji czynnika kształtu molekul.

Trzy ciekawe prace A3, A5 i A6 opublikowane we współpracy z A. Grzybowskiem i M. Paluchem w J. Chem. Phys. oraz Phys. Rev. E (dwie prace) dotyczą ważnego problemu skalowania gęstościowego takich wielkości fizycznych jak współczynnik dyfuzji czy strukturalny czas relaksacji w funkcji  $T\nu'$  przy różnych ciśnieniach dla wybranych układów z molekulami romboidalnymi i tetraedrycznymi. W pracach dobrze przedstawiono sposób prowadzenia symulacji. Są bogate w rezultaty, z których dr Koperwas wyciąga wnioski i adaptuje je, wprowadzając odpowiednie zmiany w obliczeniach. Uwzględnia również dane literaturowe podczas uściślenia szczegółów przy planowaniu następnego kroku w symulacjach. Skalowanie wyraźnie zależy od kształtu molekul i od charakteru oddziaływań, a czynnik skalowania jest stałą materiałową. Istotnym wynikiem pracy jest stwierdzenie, że skalowanie (obserwowane dla danych ponad 100 przechłodzonych cieczy) jest spełnione dla układu RLM. Dodanie momentu dipolowego wzdłuż długiej osi rombu zmniejsza czynnik skalowania  $\gamma$  ze względu na anizotropię potencjału oddziaływań międzymolekularnych i wzrost wkładu od członu przyciągającego. Jest to istotne odkrycie, bo nie ma dotąd precyzyjnej interpretacji czynnika skalującego  $\gamma$ . Dr Koperwas zwraca uwagę, że w opisie isotna jest zarówno budowa molekul jak i analizowany proces fizyczny zachodzący w cieczy. Przy skalowaniu związanym z dyfuzją i z kompresją potencjały oddziaływania są różne i to tłumaczy fakt, że skalowanie w zależności ciśnienia i objętości jest realizowane z innym czynnikiem  $\gamma_{EOS}$  niż  $\gamma$  dla skalowania  $D(\nu)$ . Wartość  $\gamma_{EOS}$  jest większa niż  $\gamma$ . Ponadto  $\gamma_{EOS}$  jest większy dla molekul o większym momencie dipolowym, co jest zachowaniem odmiennym niż w przypadku  $\gamma$ . Habilitant przeprowadził też oszacowanie zależności efektywnego potencjału międzymolekularnego w funkcji odległości pomiędzy środkami ciężkości molekul oraz porównanie skalowania w różnych warunkach termodynamicznych przy stałym  $T$ ,  $\nu$  lub  $D$ , stwierdzając, że zmiany ciśnienia przy stałej temperaturze nie wpływają na zależność  $U_b(r_{CM})$ . W tym kontekście ważne były obliczenia radialnej funkcji korelacji dla atomów i środków mas molekul co prowadziło do podsumowania, że zasadnicza w idei skalowania gęstościowego jest identyczność struktury. Dla TLM czynnik  $\gamma$  jest mniejszy niż dla RLM. W pracy A6 dr Koperwas wykrył niezależność relacji  $\chi_L(r_c)$  od warunków temperatury i ciśnienia ( $r_c$  oznacza odległość wybranej molekuly od środka powłoki, w której znajdują się inne rozważane molekuly cieczy). W pracach z cyklu habilitacyjnego Habilitant odnosi się też do wyników publikacji wcześniejszych, np do pracy oznaczonej przez C7.

Omawiane powyżej rezultaty naukowe można uważać za udokumentowanie aktywności dr Kajetana Koperwasa w realizacji trzech ważnych projektów badawczych finansowanych w drodze konkursów krajowych: w ramach POLONIUM (z zespołem z Uniwersytetu w Lille), a także programów NCN OPUS 8 oraz Maestro 10 (kierowanych przez profesora Mariana Palucha) - ostatni projekt pt: "Symulacyjne i eksperymentalne badania cieczy tworzących szkła w oparciu o nową strategię efektywnego modelowania molekularnego" jest w realizacji. Przed doktoratem dr Koperwas był stypendystą projektu badawczego w ramach programu TEAM oraz członkiem zespołu realizującego projekt naukowy Maestro 2. Po doktoracie odbył dwa krótkoterminowe staże naukowe na Uniwersytecie w Lille. Rezultaty swoich dokonań naukowych prezentował na jedynastu konferencjach międzynarodowych w formie referatów (7) oraz plakatów (4) (przed doktoratem miał 5 prezentacji w tym 3 na konferencjach). Miał dwa bardzo udane referaty w

na seminarium Oddziału Materii Skondensowanej w Instytucie Fizyki Jądrowej PAN, których tematyka była szeroko dyskutowana. Redakcja czasopisma Journal of Chemical Physics oraz Journal of Non-crystalline Solids powierzyła mu recenzowanie prac naukowych.

Omówię teraz działalność dydaktyczną i umiejętności organizacyjne dr Kajetana Koperwasa. Oceniam bardzo pozytywnie jego udział w tak ważnej i trudnej popularyzacji fizyki wśród dzieci i młodzieży. Uczestniczył z dużym zaangażowaniem w programie mającym na celu wsparcie uzdolnionych uczniów szkół średnich we wprowadzeniu ich w prace badawcze Instytutu Fizyki Uniwersytetu Śląskiego, gdzie prowadził indywidualne zajęcia z symulacji komputerowych dynamiki molekularnej z uczniem klasy 4 liceum, podsumowane prezentacją ucznia (program fundacji Edu-Res "Pierwsze kroki w Nauce"). W projekcie "Uniwersytet Młodego Odkrywcy w Śląskim Międzyuczelnianym Centrum Edukacji i Badań Interdyscyplinarnych" prowadził warsztaty eksperymentalne (30 godz. lekcyjnych w latach 2018-2020 w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego). W latach 2021-2022 przygotował zajęcia dla uczniów szkół podstawowych (18 godzin) i szkół średnich (18 godz.) w ramach warsztatów pt: "Ja, Robot - podstawy automatyki i robotyki". W roku 2023 prowadził 30-to godzinne zajęcia dydaktyczne "Automatics and Robotics" w ramach projektu "VINCI - zanurkuj w naukę - Interdyscyplinarna Międzynarodowa Szkoła Letnia", współfinansowanego ze środków NAWA. Z okazji 50-cio lecia Uniwersytetu Śląskiego został poproszony o wygłoszenie referatu w ramach serii Wykłady Mistrzowskie. Warto wspomnieć, że dr Koperwas brał aktywny udział w Komitecie organizacyjnym trzech konferencji międzynarodowych poświęconych spektroskopii dielektrycznej, zjawiskom relaksacyjnym w układach złożonych i badaniu farmaceutyków i biofarmaceutyków.

W oparciu o przesłane materiały, po lekturze prac dr Kajetana Koperwasa składających się na Rozprawę habilitacyjną, stwierdzam, że zarówno dokonania naukowe jak i organizacyjne i dydaktyczne Habilitanta przedstawione w przedłożonym wniosku spełniają wymagania stawiane w postępowaniu habilitacyjnym

*M. Massalska-Arodz*

Prof. dr hab. Maria Massalska-Arodz  
Profesor emerytowany Instytutu Fizyki Jądrowej Polskiej Akademii Nauk