

Prof. dr hab. Adam Patkowski
Uniwersytet im Adama Mickiewicza
Wydział Fizyki
Zakład Biofizyki Molekularnej
ul. Uniwersytetu Poznańskiego 2
61-614 Poznań

Recenzja rozprawy doktorskiej:

“Własności termodynamiczne i dynamiczne anizotropowych modeli elipsoidalnych badane metodą symulacji dynamiki molekularnej” autorstwa mgr inż. Karola Liszki

Otrzymana do oceny rozprawa doktorska mgr inż. Karola Liszki składa się z (i) dwóch publikacji wielo-autorskich, w których można wyodrębnić indywidualny wkład Autora oraz (ii) omówienia celu naukowego pracy, omówienia osiągniętych wyników, kopii dwóch publikacji, omówienia dalszych planów badawczych, podsumowania i bibliografii.

Autor umieścił w swojej pracy oświadczenia wszystkich współautorów, w których określono ich indywidualny wkład. Określił także swój indywidualny wkład w każdą z publikacji pod względem wykonanej pracy. Oświadczenia Autora są zgodne z oświadczeniami wszystkich pozostałych współautorów. Tym samym zostały spełnione wymogi formalne: (art. 187 Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2018 r. poz. 1668 z uzup.) oraz Załącznik do uchwały nr 488 Senatu Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach z dnia 23 stycznia 2024 r. w przedmiocie sposobu postępowania w sprawie nadania stopnia doktora, §9 pkt.4) dotyczące formy rozprawy doktorskiej .

Publikacje składające się na rozprawę doktorską mgr inż. Karola Liszki to:

- A1. Karol Liszka, Andrzej Grzybowski, Kajetan Koperwas, Marian Paluch,
Density Scaling of Translational and Rotational Molecular Dynamics in a Simple Ellipsoidal Model near the Glass Transition,
Int. J. Mol. Sci. 2022, 23, 4546.
- A2. Karol Liszka, Andrzej Grzybowski, Katarzyna Grzybowska, Kajetan Koperwas, and Marian Paluch,
Entropy Scaling of Molecular Dynamics in a Prototypical Anisotropic Model near the Glass Transition,
The Journal of Physical Chemistry B 2023 127 (23), 5334-5340

Wkład mgr inż. Karola Liszki we wszystkie publikacje można wyodrębnić. We wszystkich publikacjach, zgodnie z oświadczeniem, jego udział polegał na wykonaniu symulacji komputerowych, opracowaniu i przygotowaniu oprogramowania i metodologii niezbędnej do analizy nowych układów symulacyjnych, przeprowadzeniu analizy i wizualizacji danych i

dyskusji otrzymanych wyników oraz przygotowaniu manuskryptu. Jest też pierwszym autorem w obu publikacjach.

Powiązanie dynamiki cieczy przechłodzonych, która zmienia się o wiele rzędów wielkości w stosunkowo wąskim zakresie temperatury i ciśnienia z parametrami termodynamicznymi stanowi ciągle nierozwiązany problem fizyki tych układów. Jednym z proponowanych rozwiązań opisu zależności dynamiki takich układów od temperatury i ciśnienia (gęstości) jest model skalowania gęstościowego, który wyraża czasy relaksacji jako funkcję parametru ρ^γ/T , gdzie wykładnik skalujący γ związany jest z wykładnikiem członu odpychającego potencjału oddziaływań międzymolekularnych. Zagadnienie to jest ciągle badane zarówno eksperymentalnie jak i przy pomocy symulacji dynamiki molekularnej z zastosowaniem różnych układów modelowych.

Celem pracy było określenie wpływu anizotropii struktury i oddziaływań międzymolekularnych (anizotropowego potencjału Gay-Berne – GB) na termodynamiczne i dynamiczne własności cieczy przechłodzonych otrzymane z symulacji komputerowych dynamiki molekularnej. Doktorant skoncentrował się na weryfikacji podstaw teoretycznych koncepcji skalowania gęstościowego i zgodności tego skalowania z wynikami otrzymanymi dla substancji rzeczywistych. Idea skalowania gęstościowego zakłada, że wielkości dynamiczne mierzone w warunkach izotermicznych i izobarycznych mogą być opisane przy pomocy uniwersalnej zmiennej opisanej wzorem TV^γ lub T/ρ^γ , zależnej od temperatury T , gęstości liczbowej ρ ($\rho=1/V$, V -objętość właściwa) γ - wykładnik skalowania gęstościowego, i tworzą jedną krzywą.

Konieczność podjęcia tego typu badań wynikała z faktu, że stosowane dotychczas w symulacjach modele izotropowe, w których oddziaływania międzycząsteczkowe obliczane były jako oddziaływania par niezwiązanych atomów opisane przez izotropowy potencjał u_{IPL} , nie opisywały prawidłowo substancji rzeczywistych. Potencjał u_{IPL} (Inverse Power Law) jest izotropowym potencjałem odpowiadającym odpychającej części potencjału Lennarda-Jonesa, $u_{IPL} \sim 1/r^m$, a wykładnik skalujący wyznaczano z zależności $\gamma=m/3$. Koncepcja skalowania gęstościowego potwierdzona została dla wielu cieczy przechłodzonych w oparciu o dane doświadczalne.

Cel pracy oraz idea skalowania gęstościowego i jej podstawy teoretyczne omówione zostały w rozdziale 2. Jednym z modeli umożliwiających skalowanie wielkości zredukowanych opisujących dynamikę cieczy przechłodzonych jest teoria izomorfów. W teorii tej wiriał W powiązany jest z energią potencjalną U prostą zależnością liniową o

nachyleniu $m_{\text{IPC}}/3=\gamma$, co pozwala wyznaczyć wartość wykładnika skalującego γ . Dotyczy to jedynie wielkości zredukowanych otrzymanych w warunkach stałej objętości. W ramach tej teorii wyprowadzono też równanie stanu, w którym objętość układu powiązana jest z wykładnikiem skalującym γ . Wykazano jednak, że otrzymane w ten sposób wartości γ są poprawne dla danych symulacyjnych lecz nie dla eksperymentu.

Kolejną metodą wyznaczania wykładnika skalującego γ jest kryterium izochroniczne, które dobrze opisywało rzeczywiste (nie zredukowane) dane eksperymentalne i symulacyjne. Ponieważ próby zastosowania koncepcji skalowania gęstościowego i uzyskania prawidłowej wartości wykładnika skalującego γ w symulacjach układów przechłodzonych, w których oddziaływania międzycząsteczkowe opisane są przez oddziaływania niezwiązanych atomów przy pomocy izotropowego potencjału IPL, nie dały pozytywnych rezultatów, Autor przeprowadził symulacje dynamiki molekularnej anizotropowych cząsteczek (w kształcie elipsoidy obrotowej o stosunku osi długiej do krótkiej α_r) oddziaływujących poprzez anizotropowy potencjał GB. Model anizotropowy został też zastosowany przez Autora do badania związku entropii ze skalowaniem. Takie właśnie badania stanowią cel tej pracy doktorskiej.

Wyniki własne przedstawił Autor w rozdziałach 3 i 5.

Rozdział 3 zawiera opis symulacji dynamiki molekularnej, metody analizy otrzymanych wyników symulacji oraz dyskusję wyników analizy szczegółowo przedstawionych w pracach A1 i A2 (rozdział 5). W rozdziałach 3.1 – 3.5 Autor przedstawił i podsumował dyskusję swoich nowych wyników dotyczących wartości wykładnika skalującego γ (uzyskanych dla anizotropowych cząsteczek przy zastosowaniu anizotropowego potencjału) otrzymanych przy pomocy różnych metod: korelacji wiriału i energii potencjalnej, równania stanu i kryterium izochronicznego. W rozdziale 3.6 omówione jest skalowanie entropii dla modelu anizotropowego. Krótkie porównanie wyników symulacji z eksperymentem zawarto w rozdziale 3.7, a rozdział 3.8 stanowi zwarte podsumowanie nowych wyników Autora i wnioski z przeprowadzonych badań.

Dalsze plany badawcze omówiono w rozdziale 4.

Rozdział 5 zawiera kopie prac A1 i A2 poprzedzone streszczeniem i uzupełnione oświadczeniami współautorów.

W pracy A1 Autor przedstawił wyniki symulacji dynamiki molekularnej cieczy przechłodzonej złożonej z anizotropowych (elipsoidalnych) cząsteczek oddziałujących zgodnie z anizotropowym potencjałem GB i przedyskutował, dla tego modelu, stosowalność

koncepcji skalowania gęstościowego. Badania ograniczył do elipsoid o anizotropii (stosunku osi) $1,30 < \alpha_r < 1,45$ w celu uniknięcia krystalizacji. Dla upewnienia się, że przeprowadzone symulacje MD dotyczą układów nieuporządkowanych Autor obliczył dwójkową radialną funkcję korelacji $g(r)$ oraz statyczny czynnik struktury $S(k)$, a także parametr uporządkowania kąowego S_2 oraz statyczną orientacyjną funkcję korelacji g_2 . Otrzymane przebiegi funkcji $g(r)$ i $S(k)$ oraz wartości parametrów S_2 i g_2 wskazywały na nieuporządkowaną strukturę symulowanych układów. Istotną zaletą symulacji komputerowych dla cząsteczek anizotropowych i anizotropowego potencjału oddziaływań międzycząsteczkowych jest możliwość obliczenia zarówno translacyjnych jak i rotacyjnych czasów reakcji. Z izobarycznych zależności objętości właściwej ($V=1/\rho$) od temperatury dla cząsteczek o anizotropii α_r : 1,30; 1,35; 1,40 i 1,45 Autor otrzymał wartości temperatury przejścia szklistego $T_g(p_g)$ oraz zależność $T_g(p)$ i wartość parametru dT_g/dp i stwierdził, że wartość tego parametru rośnie ze wzrostem anizotropii cząsteczki. W oparciu o uzyskane wartości dT_g/dp przeprowadził analizę danych wolumetrycznych w zakresie przechłodzonym przy pomocy równania stanu i otrzymał wartość wykładnika skalującego γ_{EOS} , a także bardzo dobre dopasowanie do izobarycznych danych $V(T)$.

Następnym etapem badań było wyznaczenie czasów relaksacji translacyjnej τ środka masy cząsteczek o w/w anizotropii, oddziałujących potencjałem GB, przy pomocy funkcji korelacji IISF, F_s (incoherent intermediate scattering function) obliczonej dla wektora falowego \vec{k} odpowiadającego pozycji pierwszego maksimum statycznego czynnika struktury $S(k)$. Z wykonanych symulacji MD-NPT Autor otrzymał zależność czasu relaksacji translacyjnej od T i p . Otrzymane izobaryczne zależności $\log\tau$ od T dla różnych anizotropii α_r wykazują zmianę translacyjnego czasu relaksacji o około 5 rzędów wielkości. Próba skalowania translacyjnych czasów relaksacji dla całego zakresu T i p przy pomocy otrzymanego uprzednio wykładnika skalowania γ_{EOS} zakończyła się niepowodzeniem. Bezpośrednie zastosowanie prawa skalowania gęstościowego przy użyciu izochronalnych zależności $\log T_\tau$ od $\log \rho_\tau$, które wykazywały, dla każdego α_r , zależność liniową o nachyleniu γ o wartości rosnącej ze wzrostem anizotropii cząsteczek. Skalowanie translacyjnego czasu relaksacji τ przy pomocy tak wyznaczonej wartości γ (wykres $\log\tau=f(\rho^\gamma/T)$) okazało się prawidłowe i sprowadziło wszystkie obliczone dla całego zakresu T i p czasy relaksacji τ na jedną krzywą.

Innym sposobem użytym przez Autora do wyznaczenia współczynnika skalującego γ była metoda izomorfów oparta na analizie zależności wiriału od energii potencjalnej, którą uprzednio (w przypadku symetrycznego potencjału oddziaływań) stosowano do danych z

symulacji izochorycznych. W związku z tym, Autor przeprowadził, dla anizotropowego modelu GB, dodatkowe symulacje MD-NVT dla wszystkich czterech anizotropii α_r . Pokazał, że dla wszystkich przypadków zależność W-U jest liniowa, ale dla każdej wartości α_r nachylenie, a więc i współczynnik skalujący γ_{WU} zmieniają się z gęstością (objętością) układu. W związku z tym, dla każdej anizotropii α_r wyznaczył wartość γ_{WU}^{eff} i pokazał, że skalowanie gęstościowe translacyjnych czasów relaksacji przy pomocy tej wartości było gorsze niż przy użyciu wartości γ otrzymanej z bezpośredniego zastosowania prawa skalowania gęstościowego do danych. Zatem stwierdził, że teoria izomorfów w obecnej formie nie pozwala uzyskać prawidłowej wartości wykładnika skalującego dla anizotropowego modelu GB.

Dużą zaletą przeprowadzonych przez Autora symulacji dynamiki molekularnej przy użyciu modelu GB dla anizotropowych cząsteczek z anizotropowym potencjałem międzycząsteczkowych oddziaływań była możliwość obliczenia rotacyjnej funkcji korelacji i wyznaczenia rotacyjnego czasu relaksacji τ_{rot} . Dla warunków izobarycznych wyznaczył on zależności $\tau_{rot}(T)$ i $\tau_{rot}(V)$ dla wszystkich anizotropii α_r . Czasy relaksacji τ_{rot} zmieniały się o około dwa rzędy wielkości w całym zastosowanym zakresie T, p. Autor pokazał też, że zastosowanie wykładnika skalującego γ uzyskanego z gęstościowego skalowania czasów relaksacji translacyjnej daje bardzo dobre skalowanie czasów relaksacji rotacyjnej zależnych od ciśnienia i temperatury. Zatem Autor pokazał, że dla układu GB ten sam wykładnik skalowania, wyznaczony z bezpośredniego zastosowania prawa skalowania gęstościowego daje dobre wyniki skalowania zarówno czasów relaksacji translacyjnej jak i rotacyjnej. Natomiast wykładniki skalujące, zarówno γ_{EOS} otrzymany z równani stanu jak i γ_{WU} uzyskany z modelu izomorfów i korelacji W-U nie zapewniają dobrego skalowania gęstościowego danych dynamicznych.

W ostatniej części swojej pracy doktorskiej (publikacja A2) Autor badał, przy pomocy symulacji MD zależność między czasami relaksacji elipsoidalnego modelu GB i entropią oraz stosowalność koncepcji skalowania gęstościowego do entropii. W pierwszym kroku badań, dla wszystkich anizotropii α_r , obliczył zależność temperaturową pojemności cieplnej C_p , której przebieg odpowiadał danym doświadczalnym. Następnie wyznaczył izobaryczne zależności entropii całkowitej S układu GB od objętości właściwej ($V=1/\rho$, ρ -gęstość liczbowa) w jednostkach LJ dla całego zakresu ciśnień. Pozwoliło to obliczyć izobaryczne zależności entropii nadmiarowej S_{ex} od V, gdzie $S_{ex}=S-S_{id}$, S_{id} jest entropią gazu doskonałego złożonego z cząsteczek dwuatomowych. Próba skalowania czasów relaksacji

translacyjnej τ układu GB przy pomocy S_{ex} zakończyła się niepowodzeniem dla wszystkich anizotropii α_r . Natomiast skalowanie tych czasów przy pomocy entropii całkowitej układu S dało wynik pozytywny. Autor z powodzeniem zastosował prawo skalowania gęstościowego do entropii całkowitej uzyskując wykładnik skalujący γ_s i wykazał, że $\gamma_s = \gamma$ (otrzymane ze skalowania τ). Jednocześnie wskazał, że w symulacjach MD entropia całkowita układu GB, składająca się z wkładu translacyjnego i rotacyjnego (bez wkładu wibracyjnego S_{vib}) odpowiada entropii konfiguracyjnej zdefiniowanej jako $S_{conf} = S - S_{vib}$. Zatem w przeprowadzonych symulacjach entropia całkowita $S = S_{conf}$ i prawo skalowania uzyskane dla S dotyczy także S_{conf} .

Rozdział 6-ty zawiera krótkie podsumowanie wyników własnych, rozdział 7-my – 64 starannie dobrane pozycje bibliograficzne, a rozdział 8-my – materiały dodatkowe publikacji A2.

Praca zawiera 71 stron i 8 rozdziałów.

Autor wykazał na podstawie, przeprowadzonych w ramach tej pracy doktorskiej, symulacji dynamiki molekularnej, że zastosowanie anizotropowego modelu GB w symulacjach pozwala uzyskać temperaturę przejścia szklanego T_g , a także czasy dyfuzji translacyjnej i rotacyjnej oraz dane termodynamiczne (C_p) o zależnościach temperaturowych zbliżonych od obserwowanych w doświadczeniu. Pokazał w ten sposób przewagę symulacji dla modelu uwzględniającego anizotropię kształtu cząsteczek i międzycząsteczkowego potencjału oddziaływań nad modelem izotropowym o sferycznym potencjale oddziaływań niezwiązanych atomów. Z powodzeniem zastosował też prawo skalowania gęstościowego do opisu czasów relaksacji translacyjnej, rotacyjnej i entropii całkowitej (=konfiguracyjnej) i krytycznie zweryfikował metody uzyskiwania wykładnika skalującego γ . Wykazał też możliwość skalowania danych dynamicznych przy pomocy tej entropii. Podkreślił również, że dla uzyskania wyników symulacji zgodnych z doświadczeniem istotnie jest stosowanie modeli anizotropowych i dodatkowo uwzględnianie wibracyjnej dynamiki cząsteczek. Badania Autora bez wątpienia wnoszą istotny wkład do pełnego zrozumienia natury fizycznej cieczy przechłodzonych.

Treść pracy jest ściśle zgodna z tytułem.

Najważniejszymi nowymi wynikami tej pracy doktorskiej są:

- Wyznaczenie czasów relaksacji translacyjnej i rotacyjnej oraz temperatury T_g w symulacjach MD anizotropowego modelu GB
- Weryfikacja metod uzyskiwania wartości wykładnika skalującego γ

- Wykazanie, że dla zastosowanego modelu ten sam wykładnik γ pozwala na prawidłowe skalowanie gęstościowe obu czasów relaksacji oraz entropii całkowitej (konfiguracyjnej)
- Wykazanie konieczności stosowania modeli anizotropowych dla uzyskania z symulacji wyników zbieżnych z doświadczeniem.

Wysoko oceniam wartość naukową tej pracy doktorskiej, która składa się z dobrze zaplanowanych logicznie powiązanych badań. Nowe wyniki własne są jasno przedstawione i przedstawione na tle literatury. Pozwalają one lepiej zrozumieć zależności między parametrami dynamicznymi i termodynamicznymi obowiązujące w cieczach przechłodzonych.

W pierwszej części pracy Autor szczegółowo omówił koncepcję skalowania gęstościowego, entropii oraz metody wyznaczania wykładnika skalującego. Jasność prezentacji i cytowana literatura świadczą o szerokiej wiedzy Autora w tej dziedzinie. Wyniki własne Autora są jasno przedstawione i odniesione do aktualnego stanu wiedzy.

W trakcie studiów doktoranckich Pan Karol Liszka stał się ekspertem w zakresie symulacji komputerowych dynamiki molekularnej, termodynamicznego opisu dynamiki cieczy przechłodzonych w szerokim zakresie T-P i interpretacji tych wyników w oparciu o entropię, skalowanie gęstościowe i strukturę molekularną. Dał się poznać jako osoba bardzo utalentowana i pracowita, posiadająca wysokie umiejętności teoretyczne, zdolna do samodzielnego rozwiązywania problemów naukowych. Wykazał się także dużą umiejętnością współpracy z innymi.

Mimo bardzo starannej redakcji i precyzyjnej interpretacji wyników Autor nie ustrzegł się kilku drobnych błędów i niejasności:

- Błędy literowe i błędne końcówki
- Str.21 linia 6 od dołu: jest intramolekularnego, powinno być intermolekularnego
- Str.13 sformułowanie „niekoherentnej funkcji rozpraszania” odpowiada błędnej nazwie w pracy A1, str.6: incoherent self-scattering (ISS) function F_s . Ponieważ incoherent oznacza to samo co self, prawidłowa nazwa angielska powinna być: incoherent (lub self) intermediate scattering function i odpowiednio w języku polskim.
- Czasy relaksacji translacyjnej τ zmieniają się o ok. 4-5 rzędów wielkości (A1, Fig.6) podczas gdy czasy relaksacji rotacyjnej τ_{rot} zmieniają się tylko o ok. 2 rzędy wielkości (A1, Fig.9) w dla tego samego zakresu wartości ρ^v/T i tego samego γ . Czy można to jakoś wyjaśnić?

- Praca A1 podpis pod Fig.A2: jest translational, powinno być rotational.

Te drobne uchybienia nie zmieniają mojej bardzo wysokiej oceny tej pracy doktorskiej.

Jestem w pełni przekonany, że rozprawa doktorska pt **“Własności termodynamiczne i dynamiczne anizotropowych modeli elipsoidalnych badane metodą symulacji dynamiki molekularnej”** autorstwa mgr inż. Karola Liszki spełnia wszelkie wymogi formalne i naukowe (art. 187 Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2018 r. poz. 1668 z uzup.)) i rekomenduję kontynuowanie dalszych etapów postępowania niezbędnego do uzyskania stopnia doktora.

Poznań, 26 sierpnia 2024 r.



Prof. dr hab. Adam Patkowski