

## STRESZCZENIE

Na przedłożoną rozprawę doktorską składa się treść spójnie tematycznych artykułów z lat 2022-2024 opublikowanych w recenzowanych czasopismach znajdujących się na liście filadelfijskiej. Zawiera ona wyniki badań, których głównym obiektem jest dynamika molekularna modelowych cieczy van der Waalsa. Metodologia badań obejmuje symulacje komputerowe modelowych układów, a ich celem jest weryfikacja teorii dotyczących dynamiki molekularnej cieczy w ujęciu objętości swobodnej i skalowania gęstościowego oraz odniesienie tych teorii do układów rzeczywistych molekuł.

W pracy zaproponowana została alternatywna metoda wyznaczania objętości wykluczonej (wielkości niezbędnej do obliczenia objętości swobodnej), która wykorzystuje dystanse międzycząsteczkowe bezpośrednio dostępne z symulacji dynamiki molekularnej. Oszacowana w ten sposób objętość wykluczona, wbrew powszechnie przyjmowanym w literaturze założeniom, jest parametrem zależnym od stanu układu. Interesujące jest to, że wyznaczony stosunek objętości wykluczonej do swobodnej przyjmuje taką samą wartość w punktach termodynamicznych charakteryzujących się taką samą dynamiką molekularną. W konsekwencji czasy relaksacji oraz współczynniki dyfuzji wyznaczone w różnych warunkach termodynamicznych można wykreślić na jednej wspólnej krzywej zależnej wyłącznie od stosunku objętości wykluczonej do swobodnej. Alternatywne skalowanie dynamiki molekularnej jest znane w literaturze jako skalowanie gęstościowe. Porównanie argumentów obu funkcji skalujących sugeruje, że stosunek wyznaczonych objętości zawiera informację o wykładniku skalowania gęstościowego, a zatem zawiera również informację o potencjale oddziaływań zachodzących między cząsteczkami. Co więcej, wykazanie, że stosunek objętości jest niezmiennikiem w ujęciu teorii izomorfów bazującej na wielkości fizycznej jaką jest entropia nadmiarowa sugeruje, że koncepcje wyjaśniające spowolnienie dynamiki molekularnej cieczy przechłodzonych oparte na entropii i objętości swobodnej, powszechnie uznawane za konkurencyjne, mogą być w istocie połączone.

W dalszej kolejności praca skupiona jest wokół skalowania gęstościowego i próby sformułowania definicji wykładnika skalującego układów molekularnych. Badania obejmują szczegółową analizę teorii izomorfów wyjaśniającej pochodzenie wykładnika skalowania dla układów prostych, a ich celem jest jej zastosowanie i uogólnienie dla układów molekularnych o wyższym stopniu złożoności, uwzględniających cechy rzeczywistych cząsteczek tj. anizotropię strukturalną i elastyczność wiązań. W ramach rozwinięcia teorii, opierając się o międzycząsteczkową zależność wiriału i energii potencjalnej wyprowadzona została definicja wykładnika skalującego układów molekularnych o czysto-odpychających oddziaływaniach międzycząsteczkowych opisanych odwrotnym prawem potęgowym.

Zgodnie z formułą wykładnik skalujący jest średnią ważoną wykładników opisujących oddziaływania międzycząsteczkowe konkretnych typów atomów, gdzie wagami są odpowiadające tym oddziaływaniom średnie energie potencjalne. Wyniki zawartych w pracy badań przeprowadzonych dla trzech modelowych układów romboidalnych potwierdziły prawdziwość otrzymanej formuły.

Jednakże, rezultaty dalszych badań nowo zaprojektowanych układów modelowych nie są już zgodne z wyprowadzoną definicją. Badania pokazują, że wykładnik skalujący układów molekularnych o różnych strukturach z tylko jednym typem oddziaływań międzycząsteczkowych może przyjmować inne wartości niż ta odpowiadająca wykładnikowi potencjału. A zatem, potencjał międzycząsteczkowy nie jest jedynym czynnikiem determinującym dynamikę układów molekularnych. W związku z czym opieranie się wyłącznie na potencjale oddziaływań międzycząsteczkowych nie wystarcza do określenia wykładnika skalowania. Idąc dalej, wywnioskowano, że wbrew praktykom obecnym w literaturze, wartość wykładnika skalującego dynamikę nie umożliwia jednoznacznego określenia charakterystyki oddziaływań międzycząsteczkowych. W końcowym wniosku wskazano, że do właściwego opisu dynamiki rzeczywistych cieczy należało by teorię sformułować na nowo bądź obecną zmodyfikować w taki sposób, aby uwzględniała anizotropię oraz oddziaływania wewnątrz-cząsteczkowe.

Filip Kękosz