

AUTOREFERAT

1. <u>IMIE I NAZWISKO</u>	2
2. <u>POSIADANE DYPLOMY, STOPNIE NAUKOWE LUB ARTYSTYCZNE – Z PODANIEM PODMIOTU NADAJĄCEGO STOPIEŃ, ROKU ICH UZYSKANIA ORAZ TYTUŁU ROZPRAWY DOKTORSKIEJ.</u>	2
3. <u>INFORMACJA O DOTYCHCZASOWYM ZATRUDNIENIU W JEDNOSTKACH NAUKOWYCH LUB ARTYSTYCZNYCH.</u>	2
4. <u>OMÓWIENIE OSIĄGNIĘĆ, O KTÓRYCH MOWA W ART. 219 UST. 1 PKT. 2 USTAWY Z DNIA 20 LIPCA 2018 R. PRAWO O SZKOLNICTWIE WYŻSZYM I NAUCE (DZ. U. Z 2021 R. POZ. 478 Z PÓŹN. ZM.).</u>	3
4.1. GŁÓWNE OSIĄGNIĘCIE	3
4.2. POZOSTAŁE OSIĄGNIĘCIA NAUKOWE	28
4.3. OŚWIADCZENIE O PRAWACH AUTORSKICH	31
4.4. BIBLIOGRAFIA	31
5. <u>INFORMACJA O WYKAZYWANIU SIĘ ISTOTNĄ AKTYWNOŚCIĄ NAUKOWĄ ALBO ARTYSTYCZNĄ REALIZOWANĄ W WIĘCEJ NIŻ JEDNEJ UCZELNI, INSTYTUCJI NAUKOWEJ LUB INSTYTUCJI KULTURY, W SZCZEGÓLNOŚCI ZAGRANICZNEJ</u>	33
6. <u>INFORMACJA O OSIĄGNIĘCIACH DYDAKTYCZNYCH, ORGANIZACYJNYCH ORAZ POPULARYZUJĄCYCH NAUKĘ LUB SZTUKĘ.</u>	34
7. <u>OPRÓCZ KWESTII WYMIENIONYCH W PKT. 1-6, WNIOSKODAWCA MOŻE PODAĆ INNE INFORMACJE, WAŻNE Z JEGO PUNKTU WIDZENIA, DOTYCZĄCE JEGO KARIERY ZAWODOWEJ</u>	35

1. IMIE I NAZWISKO

Kajetan Koperwas

**2. POSIADANE DYPLOMY, STOPNIE NAUKOWE LUB ARTYSTYCZNE – Z PODANIEM
PODMIOTU NADAJĄCEGO STOPIEŃ, ROKU ICH UZYSKANIA ORAZ TYTUŁU
ROZPRAWY DOKTORSKIEJ.**

- 2.1. Tytuł Magistra Fizyki, Wydział Matematyki Fizyki i Chemii, Uniwersytet Śląski w Katowicach, Katowice lipiec 2011r.
Praca magisterska pt. „Skalowanie termodynamiczne modelowych i rzeczywistych cieczy przechłodzonych”
- 2.2. Tytuł Doktora Nauk Fizycznych, Wydział Matematyki Fizyki i Chemii, Uniwersytet Śląski w Katowicach luty 2016r. – Specjalność: Fizyka Molekularna
Praca doktorska pt. „Dynamiczne i termodynamiczne aspekty przejścia szklistego”

**3. INFORMACJA O DOTYCHCZASOWYM ZATRUDNIENIU W JEDNOSTKACH
NAUKOWYCH LUB ARTYSTYCZNYCH.**

- 3.1. 1.05.2019 – do teraz, praca na stanowisku adiunkta w grupie pracowników badawczych w Instytucie Fizyki Uniwersytetu Śląskiego (pełen etat) – pracuję jako „post-doc” w granie badawczym pt. „Symulacyjne i eksperymentalne badania cieczy tworzących szkła w oparciu o nową strategię efektywnego modelowania molekularnego”, którego kierownikiem jest prof. dr hab. Marian Paluch i który realizowany jest w ramach konkursu Maestro 10, organizowanego przez Narodowe Centrum Nauki (NCN),
- 3.2. 1.10.2016 – 30.04.2019 praca na stanowisku adiunkta w grupie pracowników badawczo-dydaktycznych w Instytucie Fizyki Uniwersytetu Śląskiego (pełen etat),
- 3.3. 18.02.2016-30.09.2016 praca na stanowisku asystenta w grupie pracowników badawczo-dydaktycznych w Instytucie Fizyki Uniwersytetu Śląskiego (wymiar 1/2 etatu),
- 3.4. w latach 2015-2018 - praca na stanowisku badawczym w projekcie naukowym “Indukowana ciśnieniem separacja składowych kinetycznej i termodynamicznej jako nowa metoda badań nad procesem krystalizacji”, którego kierownikiem był prof. dr hab. Marian Paluch – projekt realizowany w ramach konkursu OPUS 8 organizowanego przez Narodowe Centrum Nauki (NCN),
- 3.5. w latach 2013-2015 praca na stanowisku doktoranta w projekcie badawczym „Heterogeniczność dynamiczna materiałów amorficznych w warunkach atmosferycznego i podwyższonego ciśnienia”, którego kierownikiem był prof. dr hab. Marian Paluch – projekt realizowany w ramach konkursu MAESTRO 2 organizowanego przez Narodowe Centrum Nauki (NCN),
- 3.6. wrzesień 2009 – 1 ipiec 2011 – stypendium naukowe otrzymane w ramach grantu badawczego pt. „From Study of Molecular Dynamics in Amorphous Medicines at Ambient and Elevated Pressure to Novel Applications in Pharmacy”, którego kierownikiem był prof. dr hab. Marian Paluch - projekt realizowany w ramach konkursu TEAM organizowanego przez Fundację na rzecz Nauki Polskiej (FNP).

4. **OMÓWIENIE OSIĄGNIĘĆ, O KTÓRYCH MOWA W ART. 219 UST. 1 PKT. 2 USTAWY Z DNIA 20 LIPCA 2018 R. PRAWO O SZKOLNICTWIE WYŻSZYM I NAUCE (DZ. U. Z 2021 R. POZ. 478 Z PÓŹN. ZM.).**
- 4.1. **GLÓWNE OSIĄGNIĘCIE** - cykl powiązanych tematycznie artykułów naukowych, zgodnie z art. 219 ust. 1. pkt 2b ustawy; 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”** - cykl składa się z 9 artykułów naukowych.
- A1. **Koperwas K.**, Adrjanowicz K., Wojnarowska Z., Jedrzejowska 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**.

OMÓWIENIE OSIĄGNIĘCIA NAUKOWEGO

Pomimo wielu lat intensywnych badań, współczesna fizyka materii skondensowanej w dalszym ciągu zmagą się z problemem zrozumienia natury przejścia szklistego i poznania mechanizmów odpowiedzialnych za towarzyszący mu proces przechładzania (unikania przejścia cieczy do energetycznie wydajniejszej fazy krystalicznej). Przeprowadzone do tej pory badania poświęcone temu problemowi opierają się nie tylko na czysto eksperymentalnym i teoretycznym podejściu, lecz są również wspierane przez symulacje komputerowe dynamiki molekularnej. Ich istotne dla fizyki przejścia szklistego znaczenie wynika z faktu, że symulacje modelowych układów (np. tzw. cieczy prostych, z ang. simple-liquids) umożliwiają badanie fundamentów procesu przechładzania wynikających z konkretnych interakcji międzycząsteczkowych, co nie jest osiągalne w typowych eksperymentach. Należy jednak zaznaczyć, że chociaż wyniki symulacji komputerowych cieczy prostych znacznie ułatwiają wyjaśnienie różnic w zachowaniu poszczególnych cieczy van der Waalsa, nie są one w stanie odwzorować wpływu niektórych (nieodłącznych) cech rzeczywistych molekuł na własności dynamiczne i termodynamiczne tworzonego przez nie układu. Dlatego rola tak ważnych atrybutów cząsteczek rzeczywistych, jak ich kształt, sztywność czy orientacja i wartość momentu dipolowego w procesie zeszklenia, nigdy nie jest możliwa do zbadania za pomocą standardowych modelowych cieczy prostych.

Moja dotychczasowa praca badawcza, której wybrane osiągnięcia naukowe tworzą omawiany cykl spójnych tematycznie artykułów naukowych, poświęcona jest głównie zagadnieniu formowania fazy szklistej i inherentnie związanym z nim problemom dramatycznego spowolnienia dynamiki molekularnej cieczy przechłodzonych czy ich krystalizacji. Jednym z pierwszych zagadnień, pojawiających się w kontekście badań nad cieczami typu van der Waalsa, jest znaczenie oddziaływań przyciągających, które wynikają m.in. z obecności molekularnego momentu dipolowego, dla stabilności termodynamicznej danego systemu. W tym miejscu należy zaznaczyć, że pomimo iż moment dipolowy jest często precyzyjnie zorientowany względem wybranej osi molekularnej, powszechnie akceptowalne teoretyczne uogólnienie oddziaływań dipolowych traktuje je jako sferyczne oddziaływania przyciągające ujęte w standardowym dla cieczy potencjale Lennarda-Jonesa. Biorąc powyższe pod uwagę w początkowym etapie przeprowadzonych badań zbadłem wpływ siły przyciągania międzycząsteczkowego na tendencję substancji do krystalizacji na przykładzie modelowych cieczy prostych. W kolejnym etapie moich badań skupiłem się na szczegółowym poznaniu wpływu już nie tylko wartości, lecz również orientacji momentu dipolowego na składowe elementy procesu krystalizacji. Wykorzystałem do tego specjalnie zaprojektowane modelowe układy, które cechują się anizotropią struktury. Przeprowadzone badania wykazały, że orientacja momentu dipolowego drastycznie zmienia stabilność termodynamiczną cieczy przechłodzonych. Dodatkowo pokazałem, że w przypadku molekuł o identycznej orientacji momentu dipolowego to różnice w dynamice molekularnej cząsteczek są odpowiedzialne za tempo krystalizacji układu a tym samym za jego stabilność termodynamiczną. W konsekwencji podczas dalszej pracy badawczej skupiłem się na analizie dynamiki molekularnej substancji przechłodzonych na przykładzie zaproponowanych quasi-realnych, modelowych układów. W szczególności w obszarze moich zainteresowań znalazło się intrygujące zjawisko skalowania gęstościowego dynamiki molekularnej, zgodnie z którym dynamika molekularna cieczy przechłodzonych jest funkcją wyłącznie jednego argumentu, pomimo iż w badanym zakresie temperatur zmienia się ona drastycznie (czas relaksacji strukturalnej układu rośnie o kilka lub nawet kilkanaście rzędów wielkości). Wykorzystując zaproponowane modelowe układy zbadłem wpływ momentu dipolowego na wykładnik argumentu funkcji skalowania gęstościowego, który jest stałą materiałową, oraz skupiłem się na problemie jego interpretacji. Finalnie zaprojektowane przeze mnie modelowe układy pozwoliły wykazać za dynamiki molekularna polarnych cząsteczek wynika głównie z korelacji wzajemnych dających wkład do funkcji korelacji całkowitego momentu dipolowego układu – funkcja ta jest pośrednio mierzona w najpowszechniejszej eksperymentalnej metodzie służącej do badania dynamiki molekularnej przechłodzonych układów rzeczywistych, czyli szerokopasmowej spektroskopii dielektrycznej. Moje badania bazują na metodzie symulacji komputerowych dynamiki molekularnej, które wykonuję w Instytucie Fizyki im A. Chełkowskiego Uniwersytetu Śląskiego w Katowice.

KRYSTALIZACJA

Pierwsze obliczeniowe badania poświęcone procesowi krystalizacji zostały wykonane w latach 60-tych XX wieku. Z powodu ograniczonej mocy obliczeniowej ówczesnych komputerów, badane układy

charakteryzowały się niezwykle prostotą, tzn. przypominały układ cząsteczek argonu zbudowanych z pojedynczego atomu. Cząsteczki oddziaływały między sobą parami zgodnie z potencjałem twardych sfer (ang. hard-spheres potential) lub potencjałem Lennarda-Jones.¹ Co ciekawe, pomimo tak znacznej prostoty badane układy relatywnie dobrze odwzorowują cechy znacznie bardziej skomplikowanych materiałów, co sprawia, że ponad 50 lat później w dalszym ciągu są one obiektem zainteresowania fizyków materii skondensowanej.² W tym kontekście należy wspomnieć o pracach Berthiera i Tarjusa którzy porównali strukturę i dynamikę standardowej, łatwej do przechłodzenia, mieszaniny typu Lennarda-Jonesa z jej odpowiednikiem, którego potencjał oddziaływań pozbawiony został części przyciągającej. Zauważono, że w zakresie temperatur charakteryzujących ciecze przechłodzone oddziaływania przyciągające w znacznym stopniu wpływają na dynamikę systemu.³ Kolejne badania tych systemów wykazały, że brak oddziaływań przyciągających jest bardziej odzwierciedlony w termodynamice układów niż w ich strukturze, jak również że różnice w dynamice obu systemów można rozumieć jako konsekwencje ich różnic termodynamicznych.⁴ Alternatywne podejście do badanego zagadnienia zostało zaproponowane przez Coslovicha i Rolanda⁵ oraz Shi i współautorów⁶, którzy badali wpływ odpychania międzycząsteczkowego na dynamiczne i termodynamiczne własności binarnych mieszanin typu Koba-Andersena, które są klasycznymi modelowymi układami formującymi szkło. Autorzy zaobserwowali, że zmniejszanie wykładnika odpychającej części potencjału ma znikomy wpływ na parametr kruchości (określa on wpływ temperatury na dynamikę systemu) oraz liczbę dynamicznie skorelowanych molekuł. Należy jednak zauważyć, że po zmniejszeniu jego z 12 do 7, współczynnik dyfuzji translacyjnej wzrasta aż o dwa rzędy wielkości, a ciecze oddziałujące poprzez „miększe” potencjały pozostają dyfuzyjne w znacznie niższych temperaturach, co dobitnie wskazuje na istnienie silnego związku pomiędzy potencjał międzycząsteczkowym a stabilnością termodynamiczną cieczy przechłodzonej. Jednakże, systematyczne badania wpływu potencjału oddziaływań na zdolność materiałów do krystalizacji były w ostatnich latach dość rzadko przeprowadzane.⁷⁻⁹

Zgodnie z ogólnie akceptowanym opisem procesu krystalizacji rozpoczyna się on od powstania (w obrębie cieczy) zarodka kryształu (nukleacji), który następnie rośnie poprzez dołączanie do siebie kolejnych molekuł. Obie składowe procesy krystalizacji w racjonalny sposób opisują odpowiednio Klasyczna Teoria Nukleacji (KTN) oraz model Normalnego Wzrostu Kryształu.¹⁰⁻¹⁵ zgodnie z którymi zarówno nukleacja jak i wzrost kryształu zależą od własności dynamicznych jak i termodynamicznych układu. Stworzenie zarodka wiąże się ze zmianą wartości energii swobodnej Gibbsa, ΔG układu. Powstały kryształ charakteryzuje się mniejszą energią swobodną Gibbsa niż ciecz, z której został uformowany, co sprzyja przemianom fazowym (jest to tzw. siła napędzająca krystalizację ΔG_v , z ang. driving-force). Jednakże formowanie zarodka wymaga również wykonania pracy potrzebnej na stworzenie płaszczyzny oddzielającej kryształ od cieczy (interfejsu ciecz-kryształ). W konsekwencji zmiana energii swobodnej Gibbsa układu jest termodynamicznie kontrolowana przez współzawodnictwo pomiędzy siłą napędzającą krystalizację a wartością energii swobodnej interfejsu ciecz-kryształ (γ_{int}) i zależy od promienia (r) stworzonego zarodka kryształu $\Delta G(r) = -4\pi r^3 \Delta G_v / 3 + 4\pi r^2 \gamma_{int}$. Funkcja ta wykazuje niemonotoniczny przebieg, rośnie dla małych wartości r , a następnie po osiągnięciu maximum dla $r = 2\gamma_{int} / \Delta G_v$ zaczyna maleć. W konsekwencji utworzenie stabilnego zarodka wiąże się z pokonaniem bariery energetycznej o wartości $\Delta G' = 16\pi \gamma_{int}^3 / 3\Delta G_v^2$. Nie jest to jednak jedyne ograniczenie, ponieważ przeorganizowanie molekuł prowadzące do powstania zarodka możliwe jest wyłącznie w sytuacji, gdy cząsteczki wykazują wystarczającą mobilność. Zatem w procesie zarodkowania kluczową rolę odgrywa również dyfuzja – przy dużych przechłodzeniach dynamika cząsteczek drastycznie maleje, co sprawia, że formowanie zarodków kryształów wewnątrz cieczy jest znacznie utrudnione. Aspekt ten jest uwzględniony w KTN poprzez tzw. czynnik kinetyczny, który wyraża się wzorem $A_j(T) = Z\rho_l 24Dn^{2/3}/j^2$, gdzie T oznacza temperaturę, Z czynnik Zeldovicha określający fluktuacje rozmiarów klastra cząsteczek w okolicach rozmiarów krytycznych oraz prawdopodobieństwo ponownego rozpuszczenia się zarodka, ρ_l gęstość cieczy, n liczbę cząsteczek w zarodku krytycznym, j dystans skoku atomowego, podczas gdy D to współczynnik dyfuzji. W konsekwencji, w ramach KTN, tempo zarodkowania określające ilość powstałych zarodków w obrębie danej objętości cieczy w ustalonym czasie wyraża się w następujący sposób,

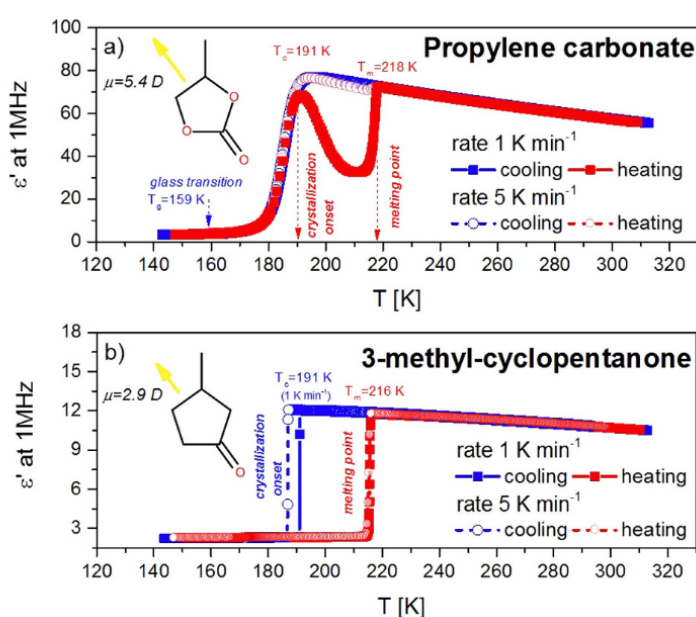
$$J = A_j(T) \exp(-\Delta G' / k_B T), \quad \text{Rów. 1}$$

gdzie k_B oznacza stałą Boltzmana. Gdy zarodek krytyczny zostanie uformowany zwiększa on swój rozmiar – jest to tzw. wzrost kryształu. Proces ten można w ogólności wyrazić poprzez,

$$U = A_U(T) f(T) [1 - \exp(-\Delta G_v) / k_B T], \quad \text{Rów. 2}$$

gdzie $A_U(T) \approx Da/j^2$ opisuje ruchliwość molekuł (a oznacza średnią wartość rozmiaru sieci krystalicznej), a bezwymiarowa funkcja $f(T)$ określa mechanizm wzrostu interfejsu ciec-zkryształ (w przypadku wzrostu normalnego $f(T) = 1$).

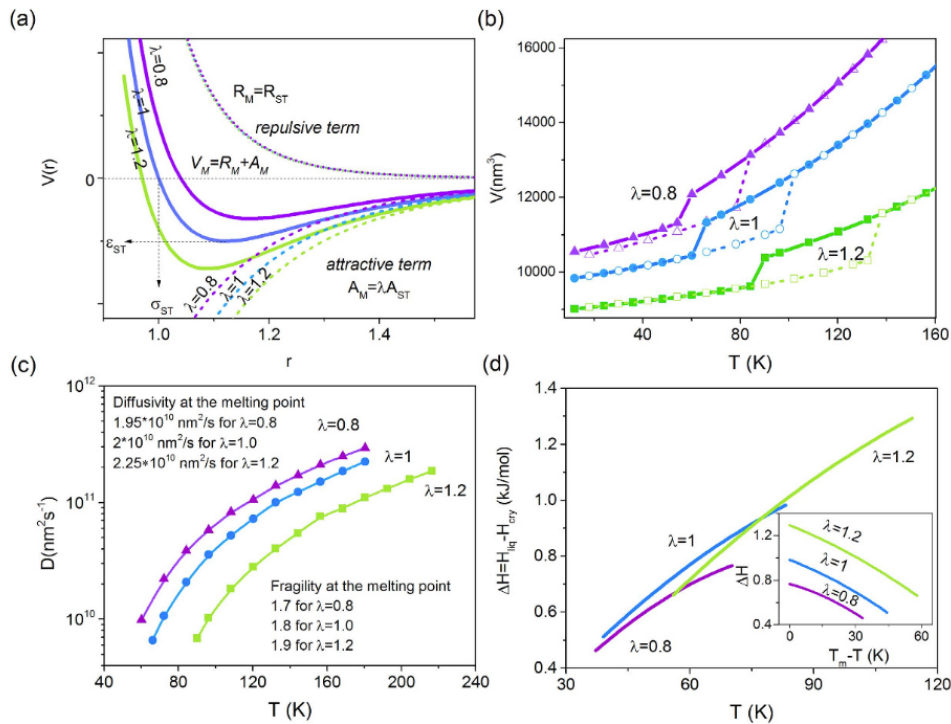
Zatem sugerowany w literaturze wpływ oddziaływań międzycząsteczkowych na termodynamiczne i dynamiczne własności cieczy przechłodzonej wydaje się być kluczowy w wyjaśnieniu obserwowanych różnic w stabilności substancji schłodzonych do temperatur niższych niż temperatura topnienia, a tym samym w zdolności do tworzenia fazy amorficznej (z ang. glass-forming ability). Idealnym przykładem substancji rzeczywistych wykazujących diametralnie różne zachowanie podczas przechładzania są badane w artykule A1 węglan propylenu i 3-metylocyklopentanon. Węglan propylenu jest dobrze znaną kanoniczną substancją formującą szkło, co zostało potwierdzone poprzez wyniki eksperymentu kalorymetrycznego (materiały dodatkowe artykułu A1) i jest spójne z rezultatami opisanego w artykule A1 eksperymentu wykonanego przy użyciu spektroskopii dielektrycznej. Jak przedstawiono na **Rys. 1a**, podczas ochładzania węglanu propylenu przenikalność dielektryczna (ϵ') wyznaczona dla stałej częstotliwości zmian zewnętrznego pola elektrycznego, wykazuje wzrost a następnie systematyczny spadek spowodowany zahamowaniem mobilności molekularnej.



Rys. 1 (przedruk Rys.1 z artykułu A1)
 Zmiana przenikalności dielektrycznej podczas chłodzenia i grzania węglanu propylenu i 3-metylocyklopentanonu (przedruk Rys.1 z artykułu A1)

Takie zachowanie jest typowe dla substancji formujących szkła i zupełnie przeciwne do wyników analogicznego eksperymentu przeprowadzonego dla 3-metylocyklopentanonu (**Rys. 1b**). W tym przypadku krzywa $\epsilon'(T)$ wykazuje gwałtowny i skokowy spadek, który jest symptomem nagłej krystalizacji układu, którą również potwierdzają wyniki eksperymentu kalorymetrycznego. Tak drastyczna różnica w stabilności badanych substancji jest niezwykle zaskakująca, ponieważ węglan propylenu i 3-metylocyklopentanon cechują się mocno zbliżoną budową chemiczną. Jak pokazano na **Rys. 1** oba związki są wzajemnymi cyklicznymi analogami, przy czym w przypadku 3-metylocyklopentanonu dwa atomy tlenu w pięcioczłonowym pierścieniu są zastąpione przez atomy węgla. Należy jednak podkreślić, że podstawienie to nie wpływa znacząco na architekturę molekularną badanego materiału. Co więcej, obie substancje charakteryzują się podobnymi temperaturami topnienia oraz stosunkiem temperatury wrzenia do temperatury topnienia, który często służy do przewidywania zdolności substancji do formowania szkła. Również, wkład pochodzący od termodynamicznej siły napędzającej krystalizację wydaje się być zbliżony, ponieważ różnice w energii swobodnej Gibbsa pomiędzy cieczą a kryształem są praktycznie równe. W konsekwencji, klasyczne zasady opisujące tendencję do tworzenia szkła nie przewidują rozbieżności między zachowaniem obu materiałów.

Jak wskazano w artykule A1, jedyna ewidentna różnica pomiędzy węglanem propylenu a 3-metylocyklopentanonem, która wynika bezpośrednio z podstawienia atomów węgla w miejsce atomów tlenu, ma miejsce w wartościach momentów dipolowych substancji. Węglan propylenu jest związkiem mocno polarnym charakteryzującym się wartością momentu dipolowego (μ) w przybliżeniu równą 5D, podczas gdy dla znacznie mniej polarnego 3-metylocyklopentanonu $\mu = 2.9D$. Różnice, w polarności obu molekuł przekładają się bezpośrednio na wartości ϵ' zaprezentowane na **Rys. 1**, które są znacznie większe dla mocno polarnego węglanu propylenu. Zatem, zgodnie z sugestią przedstawioną w artykule A1 powodów obserwowanych rozbieżności w stabilności badanych substancji należy upatrywać w różnej roli oddziaływań dipolowych. Kluczowe w tym przypadku jest również, że wspomniane podstawienie atomów węgla nie zmienia orientacji momentu dipolowego, lecz wyłącznie jego wartość. W konsekwencji w artykule A1 zaproponowano, aby różnice pomiędzy badanymi substancjami odwzorować poprzez modelowe ciecze proste różniące się wyłącznie członem przyciągającym wchodzącym w skład potencjału opisującego oddziaływanie międzycząsteczkowe a następnie wykorzystać przewidywania KTN do wyjaśnienia obserwowanego w eksperymencie zachowania obu materiałów. Zabieg ten pozwolił nie tylko uprościć badany problem, lecz przede wszystkim uczynił jego rozwiązanie uniwersalnym. W konsekwencji na potrzeby opisanych w artykule A1 badań zaprojektowałem oraz przeprowadziłem symulacje komputerowe dynamiki molekularnej trzech modelowych układów, których cząsteczki oddziałują poprzez potencjał Lennarda-Jonesa różniący się wyłącznie wielkością przyciągania międzymolekularnego, którą określa parametr λ . Przedstawiając potencjał referencyjny ($\lambda = 1$) w postaci $V(r) = \frac{4\epsilon\sigma^{12}}{r^{12}} - \frac{4\epsilon\sigma^6}{r^6} = \frac{b}{r^{12}} - \frac{a}{r^6}$, zmodyfikowane potencjały opisane są poprzez $V(r) = \frac{b}{r^{12}} - \lambda\frac{a}{r^6}$ (ϵ i σ to parametry potencjału określające wartość i położenie jego minimum). Wtedy zwiększenie przyciągania międzycząsteczkowego obrazuje większa wartość λ . Różnice pomiędzy zastosowanymi potencjałami przedstawione są na **Rys. 2(a)**.



Rys. 2 (przedruk Rys.2 z artykułu A1)

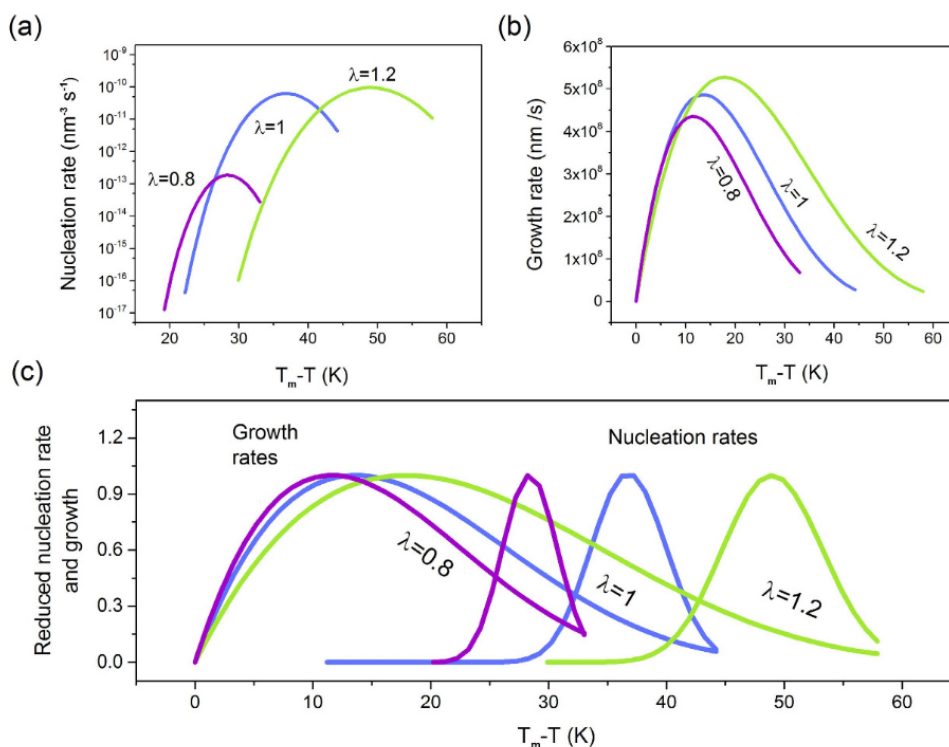
(a) zastosowane potencjały Lennarda-Jonesa ze zmienną wielkością przyciągania. Parametr λ określa proporcjonalność pomiędzy członem przyciągającym potencjału referencyjnego (A_{ST}) a członami potencjałów zmodyfikowanych ($A_M = \lambda A_{ST}$). W każdym przypadku człon odpychający jest identyczny ($R_M = R_{ST}$). (b) zależność objętości układów od temperatury podczas chłodzenia oraz grzania (c) współczynnik dyfuzji oraz (d) różnica pomiędzy entalpiami wyznaczonymi dla fazy ciekłej i krystalicznej wykreślone w funkcji temperatury.

Zaprezentowany na **Rys. 1** eksperyment izobarycznego chłodzenia odwzorowałem poprzez zrównoważenie badanych układów w $T = 180\text{K}$ (każdy układ wykazywał zachowanie typowe dla stanu ciekłego) i skokowe zmniejszanie temperatury o 6K do $T = 12\text{K}$. W kolejnym etapie przeprowadziłem analogiczny eksperyment odwzorowujący izobaryczne ogrzewanie. W każdych warunkach termodynamicznych układy przebywały przez minimum 2ps, z których pierwsza połowa poświęcona była na ich zrównoważenie a dane niezbędne do dalszej analizy zbierane były podczas drugiej połowy symulacji. Otrzymane zależności objętości układów (V) od temperatury przedstawione są na **Rys. 2b**, dla każdego układu można zaobserwować krystalizację oraz topnienie. Ponadto większa wartość parametru λ przekłada się na zmniejszenie objętości właściwej cieczy i kryształu oraz wzrost temperatury topnienia (T_m), której wartość można oszacować na podstawie różnicy pomiędzy zależnościami $V(T)$ rejestrowanymi podczas chłodzenia i grzania.¹⁶ Jednakże zastosowanie KTN wymaga dokładnego poznania dynamiki i termodynamiki układów. Dalsze analizy wykazały, że wraz ze wzrostem wartości parametru λ dyfuzja układów w danej temperaturze spada (**Rys. 2c**). Współczynnik dyfuzji D , wyznaczyłem na podstawie analizy średniego kwadratu przemieszczenia cząsteczek (z ang. mean squared displacement (MSD)). Co ciekawe wartość $D(T_m)$ jest zbliżona dla wszystkich układów, przy czym wraz ze wzrostem przyciągania międzycząsteczkowego wzrasta wrażliwość dynamiki na zmianę temperatury – wartość współczynnika kruchości wzrasta ($m_p = \left. \frac{d \log D}{d(T_m/T)} \right|_{p, T_m}$, p oznacza ciśnienie systemu). Termodynamikę przemian zachodzących w stałym ciśnieniu określa entalpia (H) dlatego na **Rys. 2d** przedstawiono różnicę pomiędzy entalpiami fazy ciekłej i krystalicznej badanych układów ($\Delta H = H_l - H_c$), gdzie wyraźnie widać, że wzrost przyciągania implikuje większe wartości ΔH , co bezpośrednio wpływa na wartości ΔG_v i γ_{int} . Obie wielkości można oszacować bazując na entropii układu (S)^{17,18}, która jest związane z entalpią poprzez ogólną relację $T = \partial H / \partial S|_p$. Na tej podstawie w artykule A1 oszacowałem ΔG_v i γ_{int} , wykorzystując poniższe formuły:

$$\Delta G_v = - \int_{T_m}^T \Delta S(T) dT \quad \text{Rów. 3}$$

$$\gamma_{int} = \gamma_{int 0} - \frac{g_0}{m_0} \int_{T_m}^T \Delta S(T) dT \quad \text{Rów. 4}$$

gdzie ΔS oznacza różnicę pomiędzy entropiami cieczy i kryształu, parametry g_0 i m_0 zostały zdefiniowane w Ref. 17, a wartość γ_{int} w stanie referencyjnym ($\gamma_{int 0}$) wyliczona na podstawie równania Scapskiego-Turnbulla ($\gamma_{int 0} = \gamma_0 \Delta S_m T_m / m_0$ przy założeniu, że $\gamma_0 = 0.4$). Przeprowadzone analizy wykazały, że wraz ze wzrostem przyciągania międzycząsteczkowego ΔG_v się zwiększa, co sprzyja krystalizacji układu, jednakże proces ten jest jednocześnie utrudniony poprzez rosnącą wartość γ_{int} . W konsekwencji zaobserwowane eksperymentalnie różnice w zachowaniu węglan propylenu i 3-metylocykolpentanone nie mogą zostać wyjaśnione w oparciu wyłącznie o termodynamikę substancji. Biorąc pod uwagę dynamikę cząsteczek i w konsekwencji oszacowując tempa zarodkowania oraz wzrostu kryształu pokazałem, że układy charakteryzujące się większymi wartościami parametru λ cechują się większymi maksymalnymi wartościami J i U oraz że są one osiąmane w temperaturach coraz to bardziej oddalonych od temperatury topnienia (**Rys. 3**). Co ciekawe, pierwszy wniosek może sugerować, że wzrost przyciągania międzycząsteczkowego sprzyja procesowi krystalizacji a tym samym przeczy obserwowanemu eksperymentalnie zachowaniu badanych substancji.



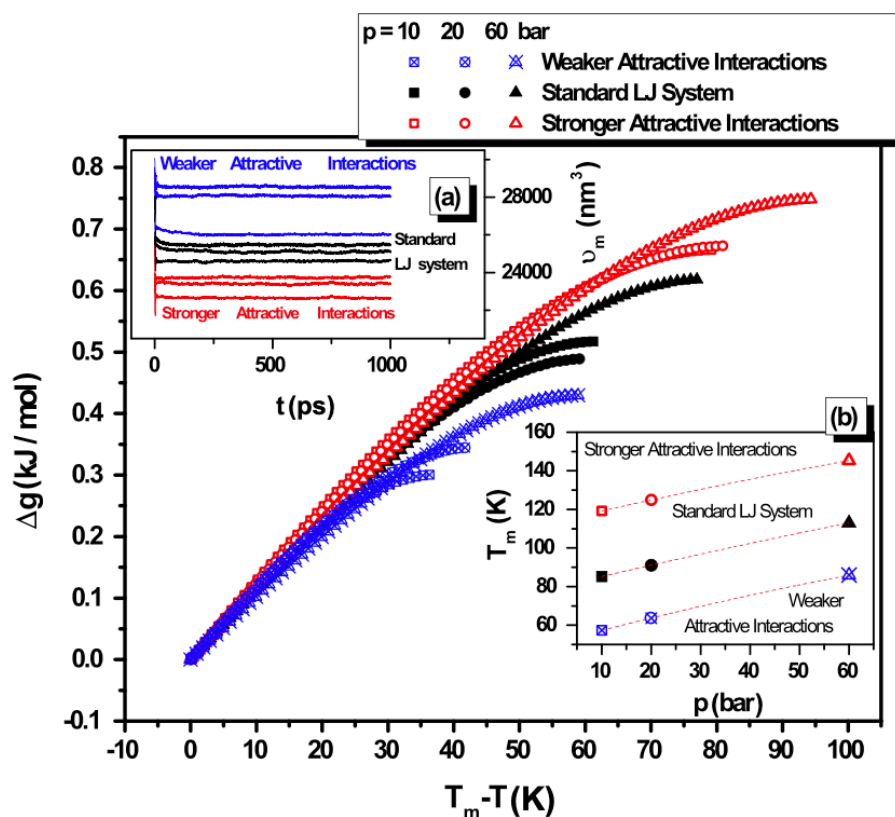
Rys. 3 (przedruk Rys.3 z artykułu A1) Przewidziane zgodnie z Klasyczną Teorią Nukleacji (a) tempo zarodkowania, (b) wzrostu kryształu wykreślone oraz ich (c) wartości znormalizowane do wartości maksymalnej wykreślone od wielkości przechłodzenia.

Jednakże, należy zwrócić uwagę, że nie tylko wartość tempa zarodkowania i wzrostu kryształu, ale również ich wzajemne położenia determinują skłonność do krystalizacji podczas jej chłodzenia. Transformacja układu do stanu krystalicznego wymaga, aby uformowany krytyczny zarodek krystaliczny mógł swobodnie zwiększać swój rozmiar. W konsekwencji odseparowanie J i U może prowadzić do zeszklenia substancji pomimo znacznych wartości maksymalnych J i U . Położenie krzywych J i U zostało pokazane na **Rys. 3c** (ponieważ skale tempa zarodkowania i wzrostu kryształu nie mogą być bezpośrednio porównane **Rys. 3c** przedstawia ich unormowane wartości). Co ciekawe, wraz ze wzrostem siły przyciągania strefa zarodkowania występuje w znacznie niższej temperaturze niż obszar wzrostu kryształu. W konsekwencji optymalne zakresy temperatur dla zarodkowania i wzrostu kryształów stopniowo się od siebie oddalają. Pamiętając, że krystalizacja wymaga uformowania najpierw zarodków, a następnie ich wzrostu, widzimy, że ciecz o silniejszym przyciąganiu może potencjalnie ominąć krystalizację i po schłodzeniu uformować szkło. Jednak taki układ jest również podatny na krystalizację podczas ogrzewania ze stanu szklistego, po przejściu przez strefy zarodkowania i wzrostu. Natomiast osłabienie przyciągania sprzyja krystalizacji badanych cieczy podczas chłodzenia, co wynika z nakładania się krzywych zarodkowania i szybkości wzrostu kryształu.

Zatem analiza przedstawionych w artykule A1 wyników symulacji komputerowych dynamiki molekularnej wykonanych dla 3 modelowych układów dostarczyła cennych informacji pozwalających zrozumieć przyczyny eksperymentalnie obserwowanych różnic pomiędzy stabilnościami termodynamicznymi węgla propylenu i 3-metylocyklopentanonu. W artykule wykazano, że wielkość przyciągania międzycząsteczkowego wpływa na krystalizację cieczy molekularnych poprzez zmianę położenia maksimum tempa zarodkowania i wzrostu kryształu. W konsekwencji można oczekiwać, że ciecz van der Waalsa o silniejszym przyciąganiu są łatwiejsze do przechłodzenia. Wniosek ten jest istotny dla pełnego zrozumienia problemu stabilności termodynamicznej materiałów w temperaturach niższych niż temperatura topnienia, zwłaszcza że dla wielu próbek nie da się wyjaśnić różnic w tendencji do tworzenia szkła, opierając się tylko na dobrze ugruntowanych kryteriach znanych z prac Uhlmanna^{19,20} i Turnbulla.^{21,22}

Otrzymane przeze mnie wyniki symulacyjne, które opisane są w artykule A1 wskazują na przyczynę zaobserwowanych eksperymentalnie trendów substancji typu van der Waalsa do formowania fazy krystalicznej. Należy jednak zauważyć, że nie wyjaśniają one badanego problemu w zupełności. Główną, pozostawioną

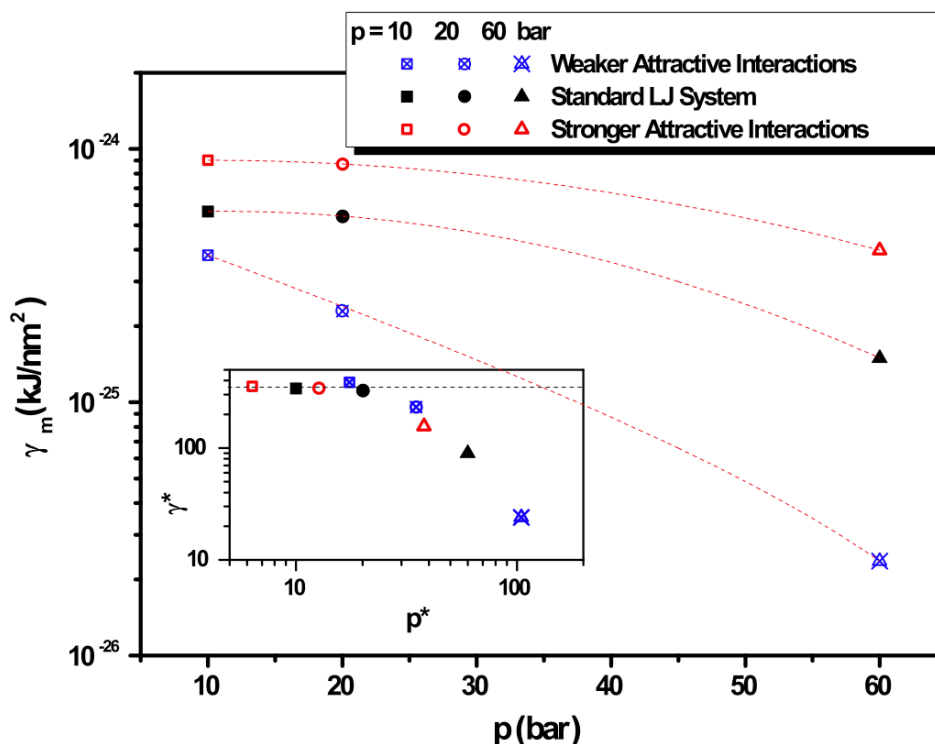
bez odpowiedzi kwestią jest sprecyzowanie, która z kluczowych dla procesu krystalizacji wielkości fizycznych sprawia, że separacja krzywych J i U wzrasta wraz ze wzrostem przyciągania międzycząsteczkowego. Problem ten podjąłem w artykule A2. Kluczowe w tym przypadku jest, aby wielkości fizyczne determinujące proces krystalizacji były precyzyjnie wyznaczone. Dlatego w nowo przeprowadzonych badaniach wartości γ_{int} nie zostały wyliczone na podstawie **Rów. 4** lecz oszacowane przy użyciu symulacji komputerowych dynamiki molekularnej i metody fluktuacji kapilarnych (MFK).^{23–25} W tym miejscu chciałbym zaznaczyć, że eksperymentalne wyznaczenie wartości energii swobodnej interfejsu ciecz-kryształ jest zadaniem niezwykle wymagającym, a wręcz niemożliwym, dlatego w literaturze zaproponowano specjalne metody obliczeniowe mające na celu wyznaczenie jej wartości. Jedną z nich jest metoda fluktuacji kapilarnych, którą zaaplikowałem do badanych układów współpracując z prof. F. Affourdem podczas mojego stażu naukowego na Uniwersytecie w Lille. Poprawne zastosowanie MFK wymaga precyzyjnego określenia T_m , czyli temperatury, w której faza ciekła i krystaliczna znajdują się w równowadze. Aby oszacować odpowiednie wartości T_m wykorzystałem a następnie odpowiednio zmodyfikowałem kryterium zaproponowane przez Raveché’a, Mountaina i Streetta.²⁶ Dodatkowo uzyskane wartości T_m potwierdziłem wykonując symulacje komputerowe układu dwufazowego tzn., układu powstałego w wyniku połączenia fazy krystalicznej z fazą ciekłą (ilość molekuł przynależnych do danej fazy jest stała). Podczas symulacji w warunkach stałego ciśnienia i w T_m układ dwufazowy nie powinien wykazywać tendencji do całkowitej krystalizacji lub topnienia a tym samym jego objętość powinna być zachowana wraz z upływem czasu, co obrazuje panel wewnętrzny (a) **Rys. 4** gdzie przedstawione są wyniki przeprowadzonych trzech różnych warunkach izobarycznych (10, 20 i 60 bar) – w tym miejscu należy wspomnieć o wskazywanym w literaturze wpływie ciśnienia na proces krystalizacji, który również starałem się mieć na uwadze podczas swoich badań.^{27–30}



Rys. 4 (przedruk Rys.3 z artykułu A2)

Wartości siły napędzającej krystalizację wykreślone od wielkości przechłodzenia. Panel (a) przedstawia czasową ewolucję objętości układów dwufazowych symulowanych w badanych warunkach izobarycznych i temperaturach topnienia, których zależność od ciśnienia przedstawiona jest na panelu (b).

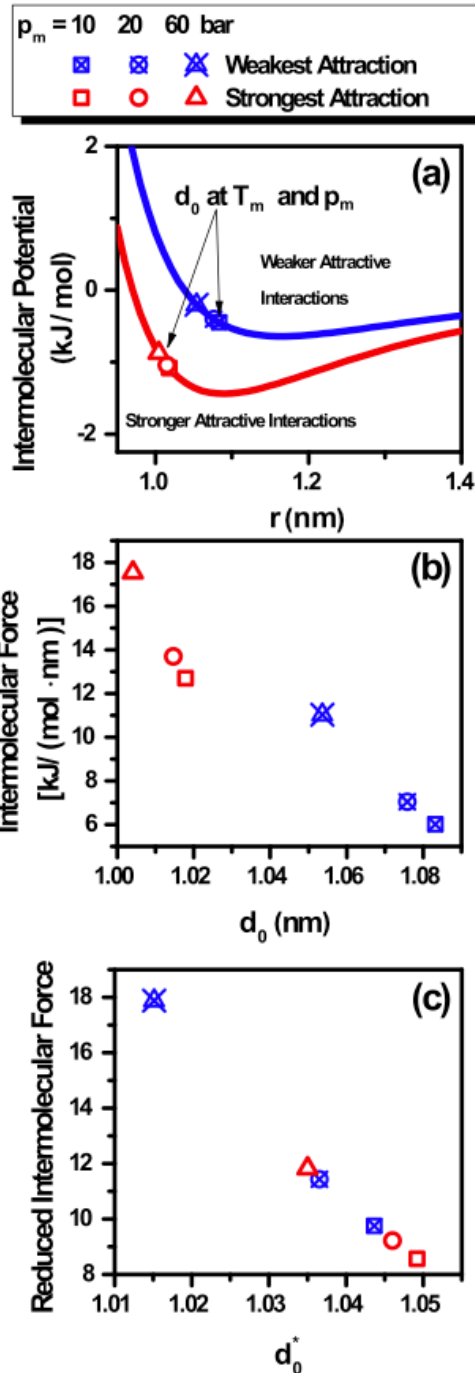
Zależność $T_m(p)$ została przedstawiona na panelu (b) – zgodnie z oczekiwaniami i wynikami przedstawionymi w artykule A1 wzrost przyciągania molekularnego sprawia, że kryształ staje się bardziej odporny na ruchy termiczne cząsteczek a co za tym idzie T_m wzrasta. Warto jednak zwrócić uwagę, że zmiana przyciągania międzycząsteczkowego nie wpływa znacząco na wrażliwość temperatury topnienia układu na zmianę ciśnienia. Dodatkowo przeprowadzone analizy potwierdziły, że sugerowany w artykule A1 wzrost siły napędzającej krystalizację spowodowany wzrostem przyciągania międzycząsteczkowego jest spodziewany niezależnie od badanych warunków izobarycznych, oraz że wzrost ciśnienia implikuje większe maksymalne wartości ΔG_v przy czym funkcja $\Delta G_v(T_m - T)$ w obszarze umiarkowanych przechłdzeń jest praktycznie identyczna (**Rys. 4**). W konsekwencji wyjaśnienia przyczyn badanych trendów w stabilności termodynamicznej modelowych układów nie należy upatrywać w ΔG_v . Drugą kluczową z termodynamicznego punktu widzenia dla procesu krystalizacji wielkością fizyczną jest γ_{int} , której wartości w T_m oszacowałem dzięki zastosowaniu MFK. (γ_m) Jest to specjalna obliczeniowa metoda, które analizuje fluktuacje płaszczyzny ciec-zkryształ dla pseudo-jednowymiarowego układu i na jej podstawie oszacowuje wartość γ_{int} . W tym celu wysokość przygotowanego układu powinna być znacząco mniejsza jego szerokości i długości, a płaszczyzna rozdzielająca fazę ciekłą i krystaliczną (która w tym przypadku ma kształt wydłużonego prostokąta) ustawiona wzdłuż jego szerokości. Podczas symulacji w warunkach topnienia, płaszczyzna ciec-zkryształ fluktuuje, a jej położenie na danej szerokości można w przybliżeniu opisać za pomocą punktu. Odpowiada to sytuacji, w której przez badany system przeprowadzane są hipotetyczne, równoległe do siebie kapilary ustawione wzdłuż układu. W przypadku kwasi jednowymiarowego interfejsu amplitudy fluktuacji w kapilarach są związane ze sztywnością interfejsu ($\widetilde{\gamma}_{int}$), $\langle |h(q)|^2 \rangle = k_B T_m / S \widetilde{\gamma}_{int} q^2$ gdzie $\langle \rangle$ reprezentuje średnią czasową, S oznacza powierzchnię interfejsu a $h(q)$ to transformata Fouriera funkcji położenia interfejsu $h(y)$ (q to wektor falowy). Należy zaznaczyć, że w ogólności $\widetilde{\gamma}_{int}$ zależy od orientacji kryształu względem płaszczyzny ciec-zkryształ, jednak przeprowadzone badania sugerują, że efekt anizotropii jest zazwyczaj niewielki i wartość γ_{int} można z dobrym przybliżeniem utożsamiać z $\widetilde{\gamma}_{int}$. Oszacowane za pomocą MFK wartości γ_m dla badanych układów przedstawia **Rys. 5**, gdzie łatwo zaobserwować, że układy charakteryzujące się silniejszym przyciąganiem międzycząsteczkowym cechują się większymi wartościami γ_m .



Rys. 5 (przedruk Rys. 4 z artykułu A2)

Obliczone za pomocą MFK wartości energii swobodnej interfejsu ciecz-kryształ dla trzech badanych układów różniących się potencjałem przyciągania międzycząsteczkowego. Wewnątrz panel przedstawia obliczone wartości wyrażone w jednostkach zredukowanych symulacji.

Ponadto, niezależnie od siły przyciągania, wzrost ciśnienia implikuje spadek wartości γ_{int} , przy czym efekt ten jest najsilniejszy dla układu z najsłabszym przyciąganiem międzycząsteczkowym. Warto jednak zaznaczyć, że przedstawione na **Rys. 5** bezwzględne zmiany wartości γ_m mogą w różny sposób wpływać na badane układy. Konsekwentnie wewnątrz panel **Rys. 5** przedstawia γ_m wyrażone w jednostkach zredukowanych symulacji. Na tej podstawie możemy zaobserwować ogólny trend $\gamma_m(p)$ dla układów opisanych potencjałem Lennarda-Jonesa, tzn. dla małych wartości ciśnienia zredukowanego γ_m jest praktycznie stała, jednak, gdy zredukowane ciśnienie przekracza wartość 20, przedstawiona zależność staje się ewidentnie malejąca (wyjaśnienie powodów powyższej zmiany wymaga dalszych prac). W dalszej części artykułu A2 skupiłem się na wyjaśnieniu obserwowanego na **Rys. 5** zachowania γ_m . W tym celu wykorzystałem podejście do energii swobodnej interfejsu ciecz-kryształ zaproponowane przez Spaepena³¹, zgodnie z którym nadmiar energii swobodnej, który pojawia się w wyniku obecności interfejsu ciecz-kryształ, jest spowodowany różnicą w entropii konfiguracyjnej pomiędzy cząsteczkami cieczy należącymi do całkowicie płynnej części systemu, a tymi, które są częścią interfejsu ciecz-kryształ. Entropia konfiguracyjna cząsteczek należących do płynnej części interfejsu jest mniejsza niż dla „swobodnych” cząsteczek cieczy, ponieważ cząsteczki kryształu tworzące interfejs zmniejszają liczbę dostępnych konfiguracji. Z uwagi na fakt, że analogiczna różnica dla cząsteczek kryształu jest niewielka, różnica pomiędzy entropiami konfiguracyjnymi cząsteczek cieczy i kryształu jest mniejsza w przypadku interfejsu, niż w sytuacji, gdy cząsteczki przynależą do dwóch odrębnych faz. Rozbieżność tą kompensuje γ_m . Kluczowa zatem w wyjaśnieniu obserwowanego na **Rys. 5** zachowania γ_m jest entropia konfiguracyjna i związana z nią liczbą dostępnych dla cząsteczek konfiguracji, która jest redukowana przez międzymolekularne oddziaływania odpychające pochodzące od najbliższych sąsiadów (dla badanych układów średnia odległość pomiędzy cząsteczkami $d_0 = \rho_l^{-1/3}$, ρ_l oznacza w tym przypadku gęstość numeryczną cieczy, odpowiada dystansom korespondującym z odpychającą częścią potencjału oddziaływań między-molekularnych).



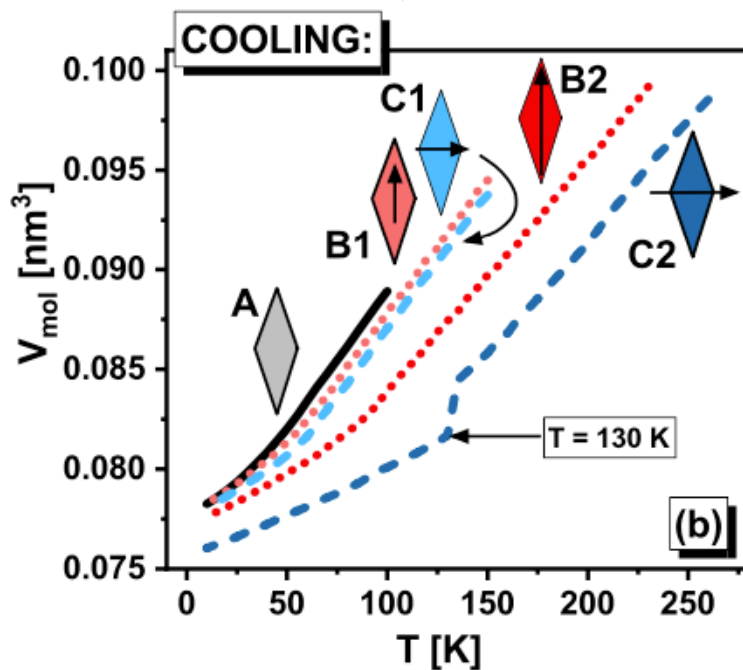
Rys. 6 (przedruk Rys. 5 z artykułu A2)

Panel (a) przedstawia potencjał oddziaływań międzymolekularnych dwóch badanych układów charakteryzujących się największym (czerwony) i najmniejszym (niebieski) przyciąganiem. Punkty wskazują średni dystans jaki dzieli najbliższe cząsteczki (d_0). Wartość siły wywieranej na cząsteczkę znajdującą się w odległości d_0 zaprezentowane są na panelu (b) podczas gdy panel (c) przedstawia wartości siły wyrażone w jednostkach zredukowanych w zależności od zredukowanego dystansu d_0 (d_0^*).

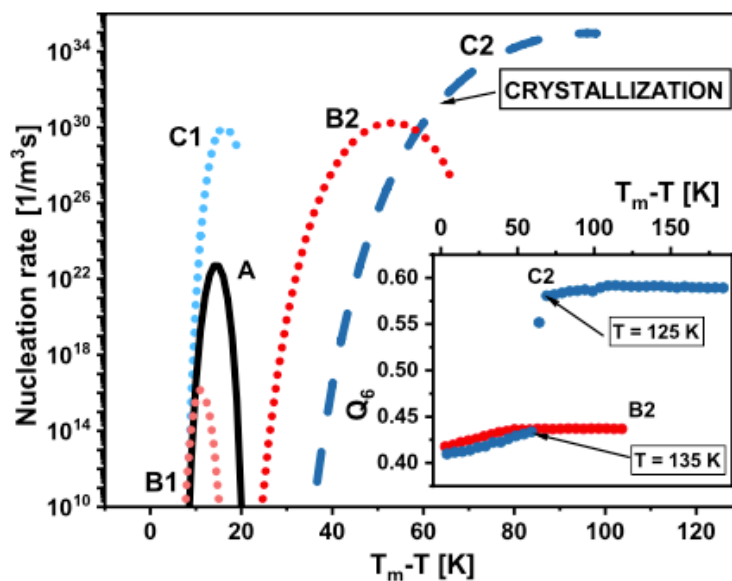
W artykule A2, pokazałem, że w warunkach topnienia omawiana siła odpychająca rośnie wraz z kompresją układu (**Rys. 6**) co sprawia, że redukcja entropii konfiguracyjnej cząsteczek cieczy jest większa w wyższym ciśnieniu. Należy jednak zauważyć, że powyższy efekt nie jest identyczny dla cząsteczek należących od litej cieczy i tych należących do interfejsu. W pierwszym przypadku redukcja entropii konfiguracyjnej jest większa (co wynika

z obecności cząsteczek kryształu w interfejsie, które są mniej podatne na kompresję). Sprawia to, że wzrost ciśnienia zmniejsza różnicę pomiędzy różnicami entropii konfiguracyjne cząsteczek kryształu i cieczy oszacowywanymi dla dwóch odrębnych faz i dla interfejsu. W konsekwencji γ_m maleje wraz ze wzrostem ciśnienia. Kluczowe jest również, że omawiany efekt nie jest identyczny dla systemów różniących się wielkością przyciągania między-molekularnego. Zatem porównanie wartości bezwzględnych wywieranych sił nie jest wystarczające. Panel (c) **Rys. 6** przedstawia wartości siły i średniego dystansu między najbliższymi cząsteczkami wyrażone w jednostkach zredukowanych systemu typu Lennarda-Jonesa, tzn. $F^* = F\sigma/\varepsilon$ podczas gdy $d_0^* = d_0/\sigma$, które obrazują efektywny wpływ kompresji oraz zwiększania przyciągania między-cząsteczkowego na wartości γ_m . Jak można zaobserwować, w stałym ciśnieniu, efektywna siła odpychająca jest większa dla układu z mniejszym przyciąganiem, co koresponduje z wyznaczonymi wartościami γ_m . Warto również zwrócić uwagę na fakt, że ewidentny spadek wartości γ_m podczas kompresji układu z najsłabszym przyciąganiem z 20 do 60 bar (**Rys. 5**) znajduje odzwierciedlenie w wyraźnym wzroście wartości F^* . Zatem różnica w wartościach F^* wyznaczona dla badanych układów rośnie wraz ze wzrostem ciśnienia, co również jest spójne z zachowaniem γ_m przedstawionym na **Rys. 5**. Podsumowując, zarówno tempo nukleacji jak i całkowite tempo krystalizacji badanych systemów wykazują widoczne zmiany spowodowane różną wielkością przyciągania międzycząsteczkowego, podczas gdy tempo wzrostu kryształu, w którym wielkość γ_{int} nie odgrywa żadnej roli, jest znacznie mniej czułe na wzrost przyciągania międzycząsteczkowego, co zostało pokazane w artykule A2.

Należy jednak zaznaczyć, że badane w artykule A2 modelowe układy typu Lennarda-Jonesa są znacznym uproszczeniem rzeczywistych substancji typu van der Waalsa. Główną, przyjętą symplifikacją jest idealna symetria cząsteczek oraz oddziaływań między nimi. Biorąc powyższe pod uwagę, w artykule A4 zaproponowałem modelowy układ cząsteczek charakteryzujących się anizotropią struktury. W takim przypadku badany w artykule A2 problem wpływu przyciągania międzycząsteczkowego na stabilność termodynamiczną układu jest jeszcze bardziej skomplikowany. Należy jednak podkreślić, że omawiana sytuacja nie jest daleka od rzeczywistości, ponieważ jak już zostało wspomniane, jednym z czynników wpływających na oddziaływania przyciągające pomiędzy cząsteczkami jest moment dipolowy molekuł, który może być różnie zorientowany względem wybranej osi molekularnej. Wyniki zaprezentowane w artykule A4 w istocie dowodzą faktu, że stabilność termodynamiczna systemu jest zależna nie tylko od siły oddziaływań dipolowych, lecz również od jego orientacji. Zostały one przeze mnie otrzymane dzięki badaniom modelowych quasi-rzeczywistych molekuł cechujących się kształtem rombu o stosunku jego przekątnych równym 0.5. Aby maksymalnie uprościć liczbę czynników wpływających na otrzymane wyniki badana romboidalna molekula (RM) została zbudowana z czterech identycznych atomów, których masy, odległości między nimi, oraz parametry siłowe oddziaływań wewnątrz- i między-cząsteczkowych zostały ustalone na podstawie parametrów zaproponowanych dla atomów węgla tworzących pierścienie benzenowy przez pole siłowe OPLS-AA³². Jedynie ładunki poszczególnych momentów zostały tak przededefiniowane, aby stworzyć 5 różnych systemów. System A stworzony jest z RM bez momentu dipolowego, systemy B1 i B2 z RM posiadających mniejszy (1.61D) i większy (3.22D) moment dipolowy skierowany wzdłuż dłuższej przekątnej molekuly, podczas gdy systemy C1 i C2 analogiczne momenty dipolowe jednak zorientowane wzdłuż krótszej przekątnej molekuly. Przeprowadzone symulacje izobarycznego chłodzenia wykazały, że z pośród wszystkich badanych systemów wyłącznie jeden wykazuje skokową zmianę objętości, która świadczy o krystalizacji (**Rys. 7**)



Rys. 7 (przedruk panelu (b) Rys. 1 z artykułu A4)
Temperaturowa zależność objętości przypadającej na jedną molekułę podczas chłodzenia. Strzałka wskazuje temperaturę zaobserwowanej krystalizacji. Dodatkowo zaprezentowane są również schematy badanych modelowych molekuł.

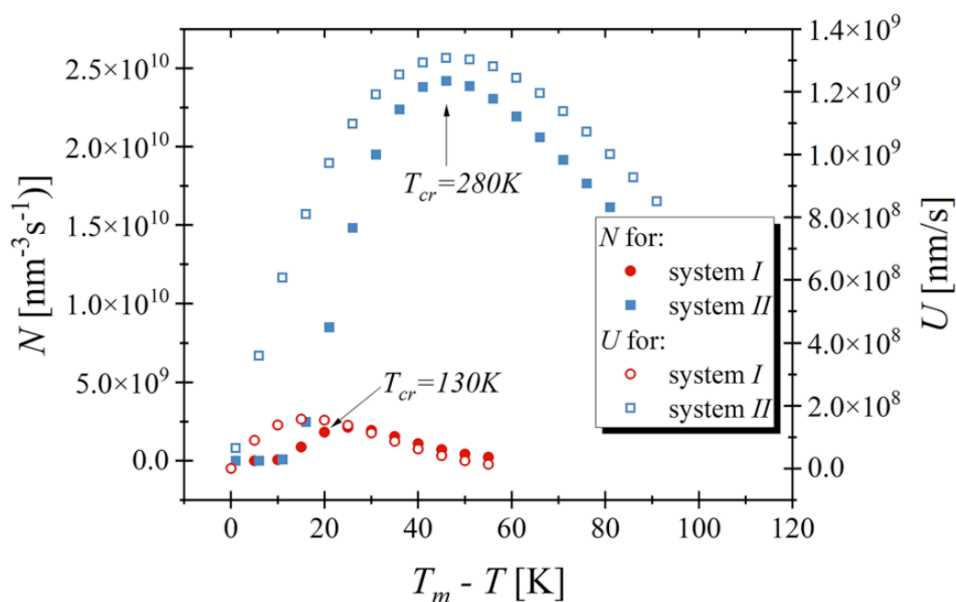


Rys. 8 (przedruk Rys. 3 z artykułu A4)
Temperaturowa zależność tempa nukleacji dla 5 badanych układów złożonych z RM. Panel wewnętrzny przedstawia zachowanie wartości globalnego parametru porządku podczas chłodzenia.

Formowanie fazy krystalicznej w temperaturze 130K przez cząsteczki układu C2 potwierdziłem poprzez analizę funkcji rozkładu radialnego (RFK) jak również globalnego parametru porządku. Te ostatnie są zaprezentowane na *Rys. 8*, gdzie dla układu C2 można zaobserwować ewidentny skokowy wzrost wartości globalnego parametru porządku. Zupełnie inne zachowanie przejawia układ B2. W tym przypadku wzrost wartości parametru porządku

wynikający z ochładzania cieczy zostaje zatrzymany w pewnej temperaturze co świadczy o znacznym zahamowaniu dynamiki molekularnej i koresponduje z przejściem ciecz-szkło. Warto również zwrócić uwagę na fakt, że otrzymane wyniki mogą zostać wyjaśnione przez KTN. **Rys. 8** przedstawia oszacowane na podstawie KTN tempo nukleacji dla poszczególnych systemów. Jak można zaobserwować układ C2 charakteryzuje się największymi wartościami J . Istotne jest również, że wartości tempa nukleacji, które osiąga układ C2 w temperaturze, w której krystalizuje nie są nigdy osiągnięte przez pozostałe modelowe układy. Zatem brak oznak krystalizacji pozostałych układów spowodowany jest niemożliwością uformowania się w nich zarodków krystalizacji.

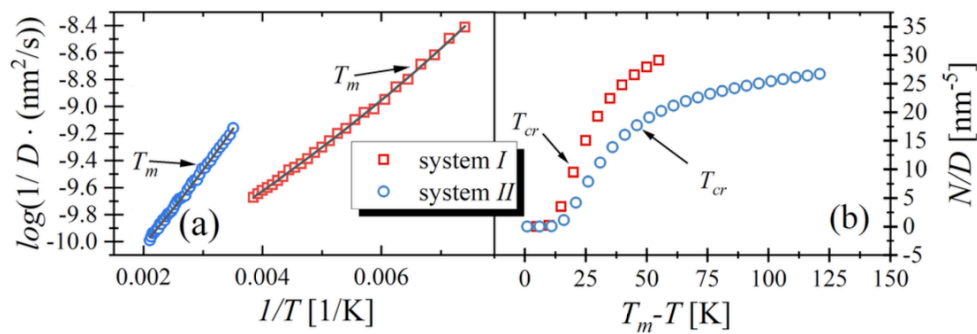
Wyniki moich badań opisanych w artykule A4, dowodzą, że stabilność termodynamiczna cząsteczek może być sterowana poprzez wartość i orientację momentu dipolowego molekuł, tzn., utrudnienie formowania fazy krystalicznej, które spowodowane jest skomplikowaną strukturą cząsteczek, może być zniwelowane poprzez interakcje odpowiednio zorientowanych momentów dipolowych cząstek. Wynik ten jest istotny nie tylko z punktu widzenia prac eksperymentalnych poświęconych substancjom rzeczywistym, lecz również wskazuje na obiecujący kierunek przyszłych prac obliczeniowych nad zjawiskiem krystalizacji. Mianowicie, chcąc badać anizotropowe, modelowe, układy molekularne, które wykazują tendencję do formowania fazy krystalicznej należy skupić się na cząsteczkach, w których moment dipolowy jest prostopadły do najdłuższej osi molekularnej. Takie łatwo krystalizujące układy mogą być dobrymi kandydatami do prac weryfikujących przewidywania teoretycznych opisów przejścia ciecz-kryształ. Temat ten został przeze mnie podjęty w artykule A7, który skupia się na porównaniu przewidywań KTN z wynikami eksperymentu obliczeniowego. Bazując na wynikach opisanych w artykule A4, przeprowadziłem symulacje komputerowe dynamiki molekularnej kolejnego modelowego układu RM charakteryzującego się jeszcze większym momentem dipolowym zorientowanym wzdłuż krótszej przekątnej rombu (ustawienie to sprzyja krystalizacji). Następnie porównałem zachowania układu C2 z artykułu A4, oznaczonym artykule A7 jako system *I*, oraz nowego układu (system *II*, $|\mu_{II}| = 1.5|\mu_I|$). Zgodnie z oczekiwaniami, wyniki eksperymentu izobarycznego chłodzenia potwierdziły, że system *II* krystalizuje w wyższych temperaturach. Na potrzeby dalszych analiz zbadano strukturę krystaliczną obu systemów. Na podstawie otrzymanych rezultatów dla obu systemów stworzono struktury krystaliczne zupełnie pozbawione defektów, które zostały następnie wykorzystane do symulacji układów dwufazowych w celu oszacowania T_m oraz γ_m (wykorzystując metodę fluktuacji kapilarnych). Uzyskane wyniki wykorzystałem do oszacowania J i U zgodnie z KTN, które są przedstawione na **Rys. 9**.



Rys. 9 (przedruk Rys. 3 z artykułu A7)

Temperaturowa zależność tempa nukleacji i wzrostu kryształu dla dwóch modelowych układów typu RM różniących się wartością momentu dipolowego, który zorientowany jest wzdłuż krótszej przekątnej molekuly.

Kluczowym wnioskiem płynącym z porównania przewidywań KTN dla obu układów jest fakt, że w warunkach termodynamicznych, których system *I* krystalizuje, zarówno *J* jak i *U* dla układu *II* są znacznie wyższe. Sprawia to, że zgodnie z przewidywaniami KTN system *II* również powinien krystalizować w omawianych warunkach termodynamicznych. Jednakże krystalizację tego układu obserwujemy dopiero w temperaturze niższej o około 25K. Zastanawiającym jest również fakt, że w temperaturach, w których obserwujemy krystalizację obu omawianych układów, wartości *J* oraz *U* są praktycznie 10 razy większe dla układu *II*, co nie znajduje odzwierciedlenia w całkowitym tempie krystalizacji ponieważ przejście ciecz-kryształ zachodzi w obu układach w podobnym czasie (podczas jednej symulacji trwającej 10ns). Oba powyższe problemy stały się przyczynkiem do dokładniejszego przeanalizowania procesu krystalizacji badanych systemów. W tym celu wykonałem 5 niezależnych symulacji komputerowych dynamiki molekularnej układów *I* i *II* w temperaturach o 5K wyższych i niższych niż temperatury (T_{cr}), w których omawiana przemiana fazowa wystąpiła podczas eksperymentu imitującego izobaryczne chłodzenie. Symulacje układu *II* przeprowadzone w temperaturze $T_{cr} + 5K$, zawsze kończyły się krystalizacją badanego systemu podczas gdy układ *I* skryształizował tylko dwa razy. Wynik ten jakościowo koresponduje z przewidywaniami KTN ponieważ w obu przypadkach czas potrzebny na krystalizację znacznie się wydłużył (symulacje w tym przypadku trwały 200ns). Dodatkowo KTN również przewiduje wyższą tendencję do formowania fazy krystalicznej dla układu *II*. Jednakże, analizując wyniki ilościowo można zauważyć, że w $T_{cr} + 5K$ tempo nukleacji układu *II* jest około 25 razy większe niż systemu *I*. W konsekwencji, zakładając, że czas potrzebny na krystalizację układu *II* wynosi 100ns (połowa symulacji w $T_{cr} + 5K$) można oczekiwać, że system *I* pozostanie w fazie ciekłej przez średnio 2500ns. Jednak jak wykazały przeprowadzone eksperymenty krystalizacja układu *I* jest obserwowana w 2 z 5 przypadków w czasie krótszym niż 200ns, co sprawia, że wyniki symulacji nie korespondują ilościowo z przewidywaniami KTN. Analogiczne symulacje, jednak przeprowadzone w temperaturach $T_{cr} - 5K$ wykazały, że w obu przypadkach czas potrzebny na krystalizację uległ skróceniu – badane układy zawsze wykazywały przejście fazowe w czasie krótszym niż 5ns. Interesujące jest jednak spostrzeżenie, że przewidywania KTN sugerują, że w $T_{cr} - 5K$ zarówno *J* jak i *U* są mniejsze niż w T_{cr} (**Rys. 9**). W konsekwencji czas potrzebny na krystalizację układu *II* powinien ulec wydłużeniu, co nie jest obserwowane. W artykule A7 podjąłem próbę wyjaśnienia zaobserwowanych różnic poprzez zwrócenie szczególnej uwagi na mobilność cząsteczek, która jawnie wpływa na wartości *J* i *U* i w dużej mierze zależy od temperatury, co przedstawia panel (a) **Rys. 10**. Jest to szczególnie istotne w sytuacji, gdy badane układy nie wykazują znaczących różnic w wartości $\Delta G'$



Rys. 10 (przedruk Rys. 5 z artykułu A7)

Temperaturowa zależność współczynnika dyfuzji (panel a) oraz ilorazu tempa nukleacji i oszacowanej wartości współczynnika dyfuzji (panel b) dla dwóch modelowych układów typu RM różniących się wartością momentu dipolowego.

Warto zauważyć, że wartości $D(T_m)$ dla układu *I* są około 10 razy mniejsze niż $D(T_m)$ dla układu *II*. Jednakże, wykluczając rolę dyfuzji z przewidywań KTN (panel (b) rysunku **Rys. 10**) możemy zaobserwować, że różnice pomiędzy badanymi układami nie są już tak wyraźne. Potwierdza to tezę, że głównym powodem rozbieżności pomiędzy przewidywaniami KTN a wynikami przeprowadzonych symulacji komputerowych dynamiki molekularnej jest znacząca różnica w wartościach *D*. Dodatkowo warto zaznaczyć, że dla układu *II* N/D w rośnie nawet dla $T < T_{cr}$ co jakościowo koresponduje z wynikami przeprowadzonych eksperymentów obliczeniowych.

W konsekwencji uzyskane wyniki sugerują, że przyszłe modyfikacje KTN zmierzające do poprawienia jakości jej przewidywań, powinny skupić się na roli dynamiki molekularnej w procesie formowania kryształu.

SKALOWANIE GĘSTOŚCIOWE DYNAMIKI MOLEKULARNEJ

Wspomniana powyżej, mobilność cząsteczek, która jest ściśle związana z procesem formowania fazy szklistej, jest również przedmiotem moich zainteresowań, ponieważ równoległe z badaniami procesu krystalizacji prowadziłem badania poświęcone zagadnieniu skalowania gęstościowego dynamiki molekularnej. Koncepcja ta jest niezwykle interesująca, ze względu na fakt, że w myśl tej idei dynamiczne (również strukturalne) własności badanej cieczy przechłodzonej są identyczne w konkretnych warunkach termodynamicznych. W konsekwencji, współczynniki dyfuzji (czasy relaksacji strukturalnej czy lepkość) wyznaczone w różnych warunkach temperatury i ciśnienia mogą zostać wykreślone na jednej wspólnej krzywej

$$X = \mathcal{F}(Tv^\gamma), \quad \text{Rów. 5}$$

gdzie X to skalowana wielkość, Tv^γ to argument funkcji skalującej, v oznacza objętość właściwą, podczas gdy γ nosi nazwę wykładnika skalującego. W tym miejscu warto wspomnieć, że przeprowadzone badania eksperymentalne wykazały, że prawo skalowania gęstościowego jest spełnione przez ponad 100 różnych substancji przechłodzonych należących do różnych grup materiałowych.³³ Uzyskane wartości parametru γ , który uważany jest za stałą materiałową, zwykle mieszczą się w przedziale od 2 do 7. Kluczowe jest jednak, że zgodnie z teoretycznymi przewidywaniami parametr γ jest ściśle powiązany z odpychającymi oddziaływaniami międzycząsteczkowymi. Dla modelowego układu miękkich sfer (z ang. soft-spheres), którego potencjał międzycząsteczkowy określony jest poprzez odwrotne prawo potęgowe

$$u_{IPL}(r) = C(1/r)^m + A, \quad \text{Rów. 6}$$

(C to parametr potencjału, A reprezentuje stały człon przyciągający) można wyprowadzić precyzyjny związek pomiędzy γ a wykładnikiem międzycząsteczkowych oddziaływań odpychających m

$$\gamma = m/3. \quad \text{Rów. 7}$$

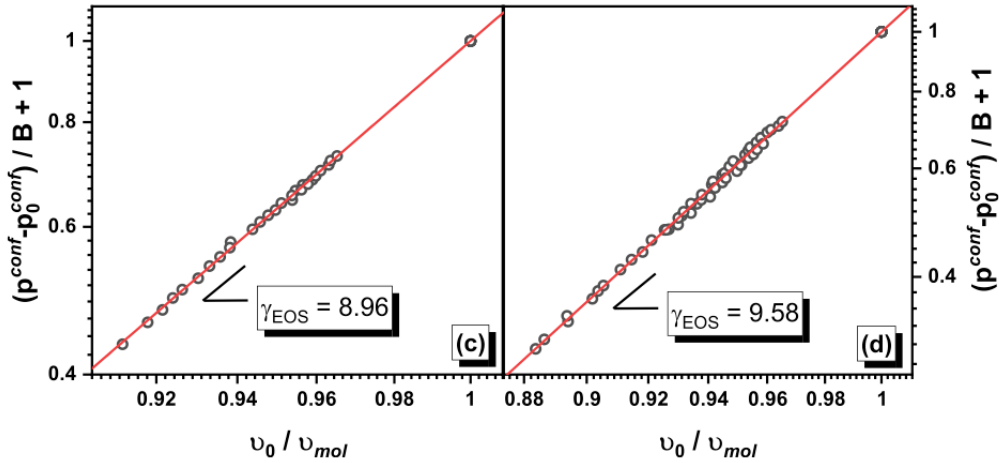
W konsekwencji, uważa się, że wykładnik skalujący dostarcza informacji o charakterze efektywnych oddziaływań między molekułami cieczy przechłodzonej, jednakże precyzyjna interpretacja γ dla rzeczywistych, wieloatomowych substancji jest wciąż nieznana. Problem interpretacji γ dla substancji rzeczywistych jest coraz bardziej ciekawy, gdy weźmiemy pod uwagę, że identyczne informacje dotyczące charakteru oddziaływań międzycząsteczkowych dostarcza parametr γ_{EOS} , który jest częścią równania stanu, wyprowadzonego również dla modelowego układu miękkich sfer

$$p^{conf} - p_0^{conf} = B[(V_0/V)^{\gamma_{EOS}} - 1], \quad \text{Rów. 8}$$

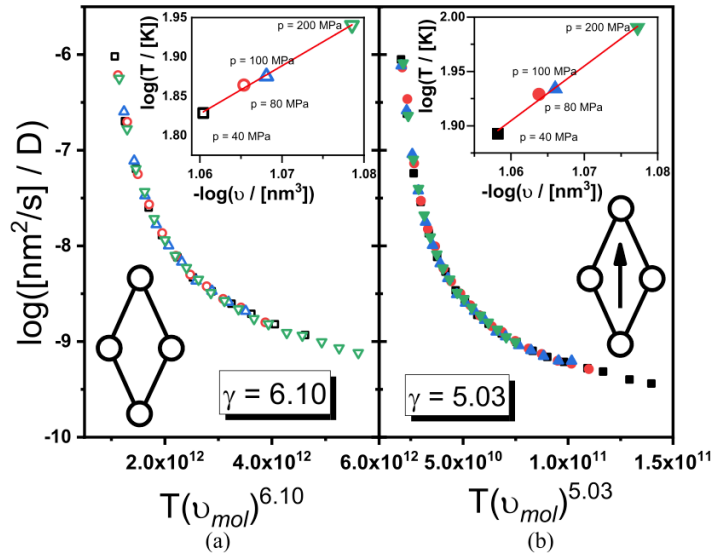
p^{conf} oznacza ciśnienie konfiguracyjne równe $p - Nk_B T/V$ (k_B to stała Boltzmanna a N liczba molekuła w systemie), (p_0^{conf}, V_0) to konfiguracyjne ciśnienie i objętość w wybranym stanie referencyjnym podczas gdy B to parametr zależny od temperatury. W tym przypadku oczekuje się analogicznej **Rów. 7**. W konsekwencji, dla układów, których oddziaływania międzycząsteczkowe można opisać odwrotnym prawem potęgowym, $\gamma_{EOS} = \gamma$ (co zostało potwierdzone dla prostych modelowych systemów³⁴). Problematyczne jest jednak, że w przypadku rzeczywistych substancji typu van der Waalsa obserwujemy, że $\gamma_{EOS} > \gamma$.³⁵⁻³⁷ W konsekwencji, w naturalny sposób nasuwają się fundamentalne pytania dotyczące: powodów dla których relacja pomiędzy γ_{EOS} i γ jest inna w przypadku modelowych i rzeczywistych układów, oraz przyczyn dla których niezależne analizy dynamiki i termodynamiki substancji prowadzą do różnych wartości parametru m , a co za tym idzie która wartość m (wynikająca z γ_{EOS} czy z γ) jest rzeczywiście powiązana z wykładnikiem części odpychającej potencjału międzycząsteczkowego.

Próbie odpowiedzi na powyższe pytania podjąłem w artykule A3. Biorąc pod uwagę, że anizotropia oddziaływań jest jedną z podstawowych różnic pomiędzy prostymi modelowymi cząsteczkami a molekułami substancji rzeczywistych do opisywanych badań wykorzystałem zaproponowane anizotropowe RM. Dodatkowo (w drugim analizowanym układzie) anizotropia oddziaływań pomiędzy RM została zwiększona dzięki wprowadzaniu molekularnego momentu dipolowego, który realizowany jest poprzez zaimplementowanie różnoimiennych ładunków elektrostatycznych do dwóch przeciwległych atomów RM. Warto przypomnieć, że wyniki opisane w artykule A4 sugerują, że wprowadzanie momentu dipolowego wzdłuż najdłuższej osi molekularnej utrudnia krystalizację co jest istotne dla planowanych badań. Analizując **Rów. 8**, można zauważyć,

że implikuje ono skalowanie wielkości $\log\left(\frac{(p^{conf}-p_0^{conf})}{B} + 1\right)$ gdy są one wykreślone od $\log(V_0/V)$. Wtedy, wartość γ_{EOS} można uzyskać poprzez dopasowanie funkcji liniowej do skalowanych danych - γ_{EOS} jest współczynnikiem prostej skalującej. Opisane skalowanie wraz z wyznaczonymi wartościami γ_{EOS} dla badanych układów RM przedstawione jest na **Rys. 11** – warto zwrócić uwagę, że otrzymane wartości γ_{EOS} są zbliżone do wartości uzyskiwanych dla cieczy rzeczywistych, co sugeruje, że układy RM (w przeciwieństwie do prostych układów modelowych) mogą charakteryzować się oczekiwaną rozbieżnością pomiędzy γ_{EOS} i γ , co zostało potwierdzone w dalszych analizach.

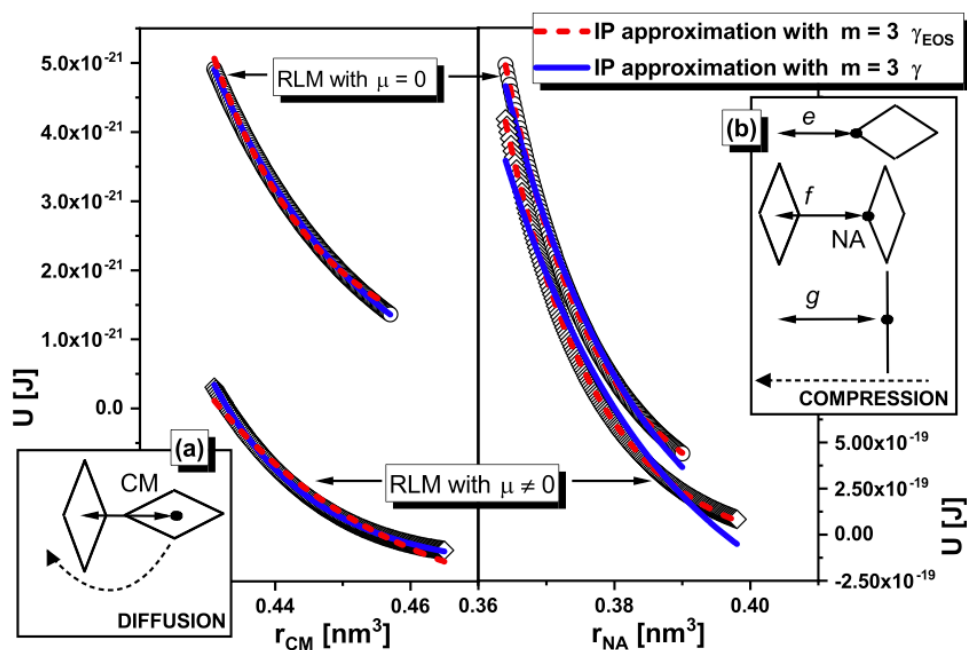


Rys. 11 (przedruk fragmentu Rys. 1 z artykułu zamieszczonego w serwisie arXiv: 1806.09400v1, który jest pierwszą (nierecenzowaną) wersją artykułu A3) Skalowanie danych wolumetrycznych zgodnie z **Rów. 8**. Wykres przedstawia wyniki uzyskane dla systemu RM bez momentu dipolowego podczas gdy wyniki dla systemu RM z momentem dipolowym przedstawione są na wykresie prawym.



Rys. 12 (przedruk Rys. 2 z artykułu zamieszczonego w serwisie arXiv: 1806.09400v1, który jest pierwszą (nierecenzowaną) wersją artykułu A3) Skalowanie gęstości układów RM. Wykładnik skalujący γ został wyznaczony na podstawie analizy danych izochronicznych i wynikającej z **Rów. 5** liniowej zależności $\log v$ od $\log T$ (przedstawiona w panelach wewnętrznych).

Warto zauważyć, że rozpatrywane układy RM, nie tylko spełniają prawo skalowania gęstościowego, lecz również, że (zgodnie z oczekiwaniami) wartości wykładnika skalującego są rzeczywiście mniejsze niż γ_{EOS} (**Rys. 12**). W tym miejscu należy zwrócić uwagę na fakt, że dodanie momentu dipolowego a zatem zwiększenie anizotropii oddziaływań prowadzi do większej rozbieżności pomiędzy wartościami γ_{EOS} i γ . Wynik ten sugeruje, że anizotropia molekuł cieczy rzeczywistych jest odpowiedzialna za obserwowaną relację $\gamma_{EOS} > \gamma$. Niemniej jednak, wynik ten nie wyjaśnia, który ze współczynników, γ_{EOS} czy γ , jest bliżej związany z potencjałem oddziaływań międzycząsteczkowych. Jednakże, w artykule A3 zapostulowałem możliwe wyjaśnienie tego zagadnienia. Kluczowy w tym przypadku jest fakt, że oba skalowania odnoszą się do różnych obserwacji, tzn. skalowanie danych wolumentrycznych jest ściśle związane z kompresją układu w stałej temperaturze, natomiast skalowanie gęstościowe odnosi się do dyfuzji, czyli procesu, w którym molekuly wzajemnie się przemieszczają opuszczając kolejne strefy koordynacyjne. Sprawia to, że efektywne potencjały opisujące oddziaływania pomiędzy cząsteczkami mogą być inne w obu przypadkach. Z punktu widzenia procesu dyfuzji kluczowe są oddziaływania pomiędzy całymi molekułami. Zatem istotny wydaje się być średni potencjał pochodzący od jednej molekuly, który można wyrazić w funkcji odległości od jej środka mas/geometrii. W przypadku kompresji kluczowe wydają się jednak oddziaływania pomiędzy najbliższymi atomami, ponieważ proces ten wiąże się ze zbliżaniem molekuł do siebie. Bardziej zasadne wydaje się zatem obliczenie potencjału pochodzącego od jednej molekuly w punkcie, w którym znajduje najbliższy atom innej molekuly. Bazując na przedstawionej koncepcji oszacowałem efektywne potencjały zarządzające procesem dyfuzji oraz kompresji a następnie dopasowałem do nich funkcje zgodną z odwrotnym prawem potęgowym i wykładnikiem korespondującym z γ_{EOS} i γ . **Rys. 13** przedstawia otrzymane dla wyniki. W przypadku procesu dyfuzji zdecydowanie lepsze dopasowanie otrzymujemy przy użyciu $m = 3\gamma$, podczas gdy w efektywny potencjał odpowiedzialny za kompresję układu jest znacznie bardziej stromy co z kolei przekłada się na większą wartość wykładnika m , która koresponduje z γ_{EOS} .

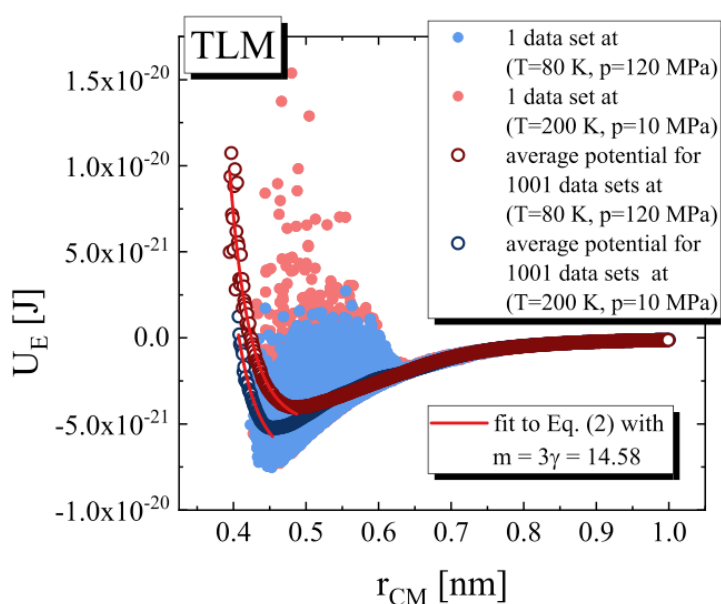


Rys. 13 (przedruk Rys. 3 z artykułu zamieszczonego w serwisie arXive: 1806.09400v1, który jest pierwszą (nierecenzowaną) wersją artykułu A3)

Efektywne potencjały międzycząsteczkowe odpowiedzialne za proces dyfuzji (lewy panel) oraz kompresji (prawy panel) dla badanych układów RM. Niebieskie ciągłe i czerwone przerywane linie przedstawiają dopasowanie funkcji zgodnej z **Rów. 6** lecz a wartościami wykładnika członu odpychającego korespondującymi odpowiednio z γ i γ_{EOS} wyznaczonymi dla poszczególnych układów.

Reasumując wyniki badań opisanych w artykule A3 nie tylko dowodzą, że anizotropia molekuł a w konsekwencji anizotropia oddziaływań pomiędzy nimi sprawia, że układy rzeczywiste charakteryzują się różnymi wartościami γ_{EOS} i γ , lecz również wskazują potencjalną przyczynę owej rozbieżności.

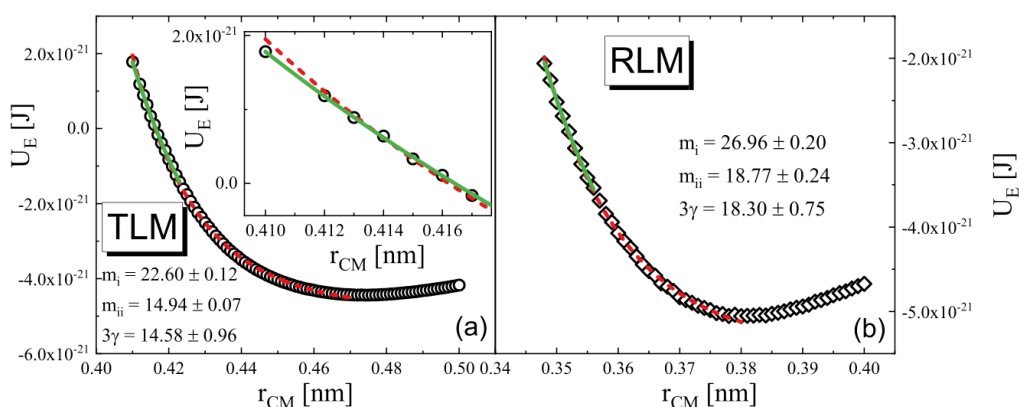
Związek pomiędzy efektywnym potencjałem międzycząsteczkowym a wykładnikiem skalowania gęstościowego jest również tematem artykułu A5, w którym podjąłem próbę znalezienia dokładnego przepisu na wyznaczenie wartości γ bazując wyłącznie na potencjale międzyatomowym molekuł. Podejście to jest znacznie ogólniejsze niż przedstawiony w artykule A3 sposób oszacowania przybliżonego efektywnego potencjału międzymolekularnego bazujący na architekturze cząsteczek. W tym przypadku różnice wynikające z różnych kształtów cząsteczek są odzwierciedlone w preferowanych wzajemnych ustawieniach molekuł wynikających z oddziaływań atom-atom. W konsekwencji efektywny potencjał międzycząsteczkowy może być oszacowany na podstawie analizy struktury cieczy i potencjałów oddziaływań międzyatomowych. W artykule A5 zbadalem nie tylko RM, lecz również nową modelową molekułę, której atomy ułożone są w kształt tetraedru (TM). TM charakteryzuje się praktycznie sferyczną strukturą, składają się z 5 identycznych atomów, z których jeden znajduje się w jej środku a pozostałe 4 rozłożone są symetrycznie wokół niego. Aby układ TM jak najbardziej korespondował z układami molekuł RM, parametry atomów tworzące TM są i identyczne z tymi dla RM. W tym miejscu należy zaznaczyć, że już sama różnica w architekturze molekuł sprawia, że wykładniki skalujące γ są różne dla obu układów (Rys. 1 w artykule A5). Układ TM spełnia prawo skalowania gęstościowego z $\gamma = 4.86$, podczas gdy γ dla układu RM wynosi 6.10. Moje podejście do oszacowania efektywnego potencjału międzycząsteczkowego, które opisane jest w artykule A5, zakłada, aby dla wszystkich atomów wybranej cząsteczki wyznaczyć potencjał pochodzący od wszystkich atomów innej molekuly, zsumować otrzymane potencjały i wykreślić je w funkcji odległości pomiędzy środkami mas/geometrii analizowanych molekuł. Tak obliczony potencjał ($U_E(r_{CM})$) dla wszystkich par molekuł znajdujących się w układzie i bazujący na jednej konfiguracji zaprezentowany jest na **Rys. 14**, gdzie niebieskie punkty odpowiadają warunkom termodynamicznym charakteryzującym się najmniejszą wartością D , podczas gdy czerwone największą.



Rys. 14 (przedruk Rys. 2 z artykułu A5)

Efektywny potencjał oddziaływań dwóch TM wyrażony w funkcji odległości pomiędzy ich środkami mas. Punkty niebieskie odpowiadają warunkom termodynamicznym dla których współczynnik dyfuzji jest najmniejszy ($\log(\frac{1}{D}) = -6.1 \text{nm}^2/\text{s}$), natomiast punkty czerwone warunkom charakteryzującym się największą dyfuzją ($\log(\frac{1}{D}) = -9.9 \text{nm}^2/\text{s}$). Średnie wartości dla danej odległości oznaczone są „otwartymi” symbolami. Czerwone linie przedstawiają dopasowanie funkcji zgodnej z odwrotnym prawem potęgowym (Rów. 6), której wykładnik jest równy 3γ .

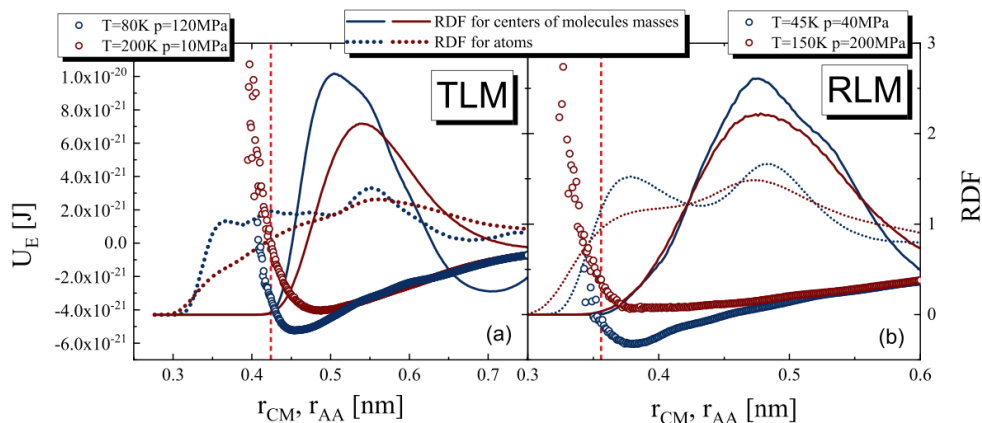
Wartości U_E osiągnięte przez molekuly w warunkach charakteryzujących się większą dyfuzją są większe oraz rejestrowane są na mniejszych odległościach r_{CM} , co wynika z wyższej temperatury a zatem i większej energii kinetycznej molekuł. Sprawia to, że uśrednione efektywne potencjały międzycząsteczkowe różnią się od siebie – oznaczone są symbolami „otwartymi”. Dalsza analiza przedstawiona w artykule A5 wykazała, że temperatura układu ma największy wpływ na kształt i położenie uśrednionego efektywnego potencjału międzycząsteczkowego. Niemniej jednak, jeżeli każdy z potencjałów można opisać za pomocą funkcji zgodnych z odwrotnym prawem potęgowym charakteryzujących się tą samą wartością parametru m ($m = 3\gamma$, a wartość γ jest stała w całym zakresie skalowanych warunków termodynamicznych) efektywny potencjał międzycząsteczkowy wspólny dla wszystkich warunków termodynamicznych może być również opisany przez funkcję zgodną **Rów. 6** i posiadającą identyczną wartość parametru m , wynika to z wyprowadzonej przez mnie relacji – równanie 4 w artykule A5. W konsekwencji **Rys. 15** przedstawia uzyskane efektywne potencjały międzycząsteczkowe wyznaczone dla badanych układów przy uwzględnieniu wszystkich badanych warunków termodynamicznych oraz ich dopasowania za pomocą funkcji zgodnych z **Rów. 6**.



Rys. 15 (przedruk Rys. 2 z artykułu A5)

Efektywny potencjał międzycząsteczkowy uśredniony dla wszystkich analizowanych warunków termodynamicznych obliczony dla układu TM (lewy wykres) i układu RM (prawy wykres). Linie czerwone przedstawiają najlepsze dopasowanie funkcji zgodnej z odwrotnym prawem potęgowym w zakresie do minimum badanego potencjału. Linie zielone obrazują analogiczne dopasowanie wykonane wyłącznie w ograniczonym zakresie wartości U_E . Panel wewnętrzny rysunku (a) przedstawia powiększenie fragmentu efektywnego potencjału międzycząsteczkowego, wyznaczonego dla najmniejszych odległości międzymolekularnych.

Przerywana czerwona linia opisuje dane w zakresie do minimum analizowanego potencjału. Jak można zauważyć wartość parametru m jest w obu przypadkach znacznie większa niż przewidywana wartość 3γ . Warto jednak zauważyć, że analizując fragment potencjału właściwy dla oddziaływań pomiędzy wyłącznie najbliższymi sąsiadami (zielona linia) uzyskana z dopasowania wartość parametru m jest praktycznie identyczna z 3γ . Z **Rys. 16** wynika, że omawiane dystanse odpowiadają odległościom korespondującym z pierwszym pikiem Radialnej Funkcji Korelacji (RFK) wyznaczonej dla atomów należących do różnych cząsteczek.



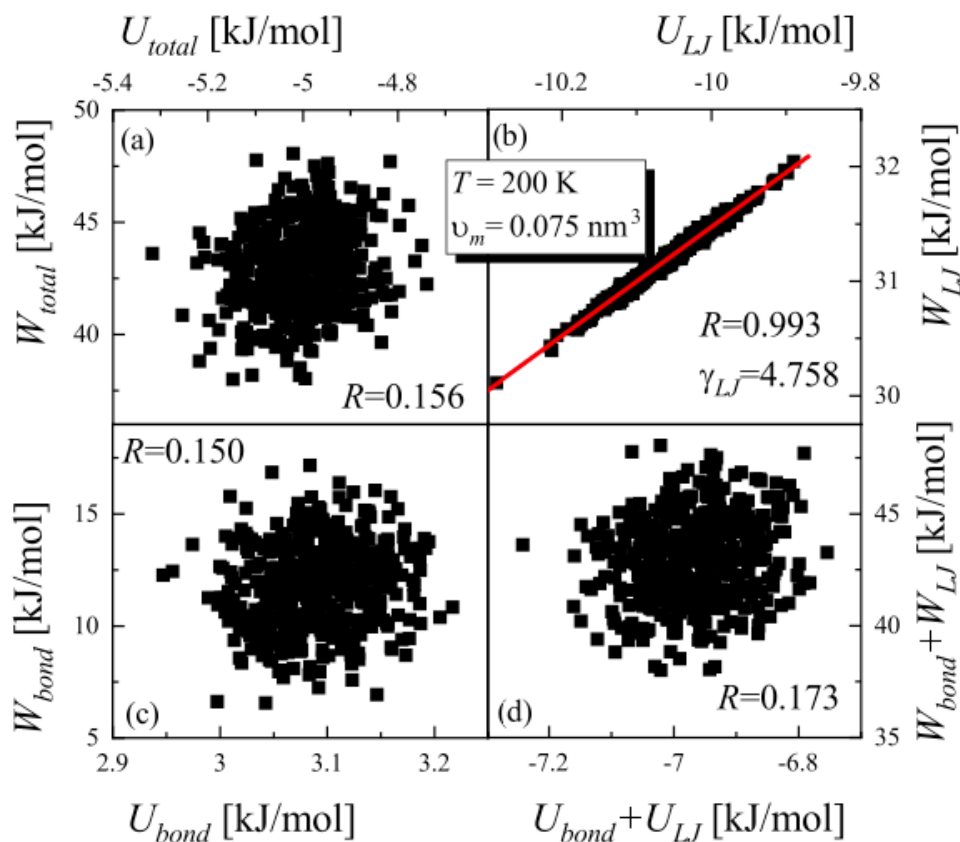
Rys. 16 (przedruk Rys. 2 z artykułu A5)

Efektywny potencjał międzycząsteczkowy wyznaczony w warunkach temperatury i ciśnienia charakteryzujących się największą i najmniejszą wartością stałej dyfuzji oraz radialne funkcje korelacji obliczone dla atomów i środków mas molekuł w analizowanych warunkach termodynamicznych. Czerwone, pionowe przerywane linie zaznaczają odległości międzycząsteczkowe dla których dopasowanie krzywej opisanej odwrotnym prawem potęgowym zwraca wartość parametry m w przybliżeniu równą 3γ (zielona krzywa na Rys. 15)

Obserwacja ta sugeruje, że oddziaływania zachodzące pomiędzy najbliższymi sąsiadami są niezwykle istotne z punktu widzenia skalowania gęstościowego, wartości wykładnika γ , a w konsekwencji związku pomiędzy dynamiką i termodynamiką. W tym miejscu warto wspomnieć o innej pracy mojego współautorstwa (Ref. ³⁸), w której wykazano, że najbliższe odległości międzymolekularne mogą zostać wykorzystane do oszacowania wartości objętości wykluczonej. Objętość wykluczona jest ściśle związana z koncepcją objętości swobodnej, która z kolei jest jedną z podstawowych koncepcji wykorzystywanych do wytłumaczenia nagłego spowolnienia dynamiki molekularnej cieczy przechłodzonych. Zgodnie z tą ideą w układzie można wyróżnić dwie przestrzenie: przestrzeń wykluczona, która jest ściśle związana z daną cząsteczką i nie jest dostępna dla innych molekuł, oraz przestrzeń swobodną – przestrzeń, w której cząsteczki mogą się dowolnie przemieszczać. Podczas ochładzania układu objętość swobodna drastycznie maleje, co w konsekwencji znacznie spowalnia dynamikę cząsteczek. We wspomnianej pracy pokazano, że stosunek przestrzeni wykluczonej do przestrzeni swobodnej jest identyczny w warunkach termodynamicznych charakteryzujących się stałą dynamiką, co z kolei można wytłumaczyć za pomocą identyczności zredukowanej funkcji radialnej korelacji w omawianych warunkach termodynamicznych. Kluczowe w tym przypadku jest, że identyczność struktury (a zatem RFK) jest fundamentem idei skalowania gęstościowego.

Aktualnie, prezentowane w literaturze i powszechnie akceptowane wyjaśnienie powodów skalowania gęstościowego dla bardziej skomplikowanych układów niż modelowe układy miękkich sfer dostarczone jest przez teorię izomorfów.^{39–43} Wiąże ona wykładnik skalujący ze współczynnikiem liniowej zależności wiriału (W) układu od jego energii potencjalnej (U). Zatem zgodnie z teorią izomorfów skalowanie gęstościowe może zachodzić wyłącznie w układach charakteryzujące się silną liniową korelacją WU . Współczynnik nachylenia prostej opisującej ową korelację jest równy γ – wartość ta skaluje dane dynamiczne wyrażone w jednostkach zredukowanych⁴², co zostało potwierdzone dla modelowych układów, w szczególności takich, których oddziaływania opisane są potencjałem Lennarda-Jonesa. Należy jednak zaznaczyć, że dotychczasowe badania skupiały się głównie na jednoatomowych molekułach, traktując potencjał międzycząsteczkowy jako efektywny potencjał oddziaływania pomiędzy dwiema molekułami. Takie podejście całkowicie ignoruje strukturalną anizotropię molekuł. Mając powyższe na uwadze w artykule A6 opisałem badania poświęcone korelacji WU dla zaproponowanych quasi-rzeczywistych układów RM i TM, które z uwagi na obecność wielu atomów połączonych wiązaniami zdecydowanie dokładniej odwzorowują rzeczywiste molekuły. Analiza wyników przeprowadzonych przeze mnie symulacji komputerowych dynamiki molekularnej wykazała, że zredukowane czasy relaksacji oraz współczynniki dyfuzji wyznaczone dla układu RM, którego potencjał oddziaływań międzyatomowych opisany jest potencjałem Lennarda-Jonesa spełniają prawo skalowania gęstościowego z wykładnikiem $\gamma = 6.173$. Zatem

zgodnie z przewidywaniami teorii izomorfów układ ten powinien cechować się silną korelacją WU . Jednakże, jak można zobaczyć na rysunku **Rys. 17** badana korelacja nie jest obserwowana – dane nie układają się w oczekiwaną liniową zależność, a współczynnik korelacji Pearsona wynosi zaledwie 0.156 (teoria izomorfów zakłada, że dla układów silnie skorelowanych wartość współczynnika korelacji Pearsona jest większa niż 0.9).

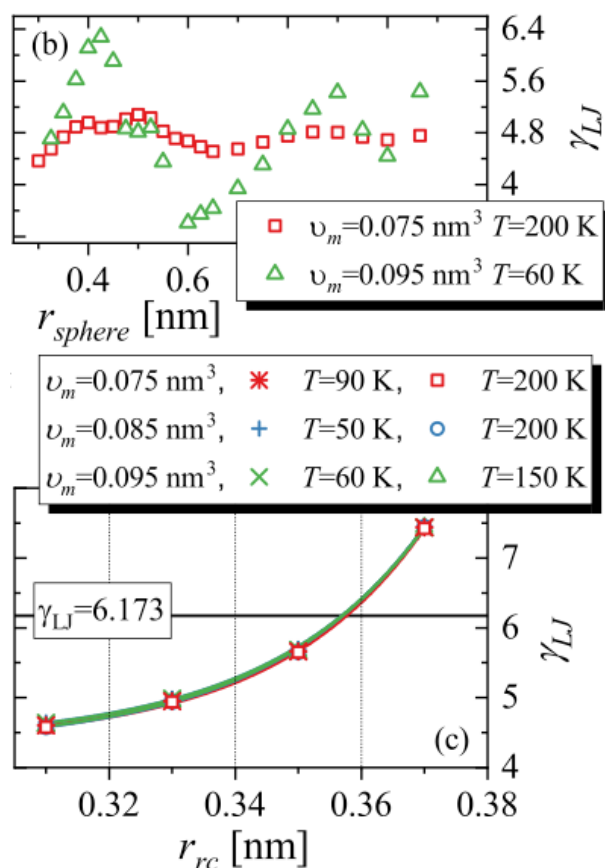


Rys. 17 (przedruk Rys. 2 z artykułu A6)

Zależność całkowitego wiriału systemu RM od jego całkowitej energii potencjalnej (panel (a)) wyznaczona dla wybranych warunków termodynamicznych. Wkłady do obu wielkości pochodzące od interakcji międzycząsteczkowych oraz wiązań przedstawione są na panelu (b) i (c). Czerwona linia na panelu (b) reprezentuje dopasowanie funkcji liniowej. Panel (d) przedstawia zależność wyznaczoną dla sumy wkładów z panelu (b) i (c).

W artykule A6 wyjaśniłem, że w przypadku wieloatomowych cząsteczek korelacja WU nie ma prawa występować, co jest spowodowane obecnością oddziaływań wewnątrzcząsteczkowych dających wkład zarówno do całkowitego wiriału jak i całkowitej energii potencjalnej. Jednakże, badana korelacja w dalszym ciągu jest obserwowana dla wkładów pochodzących od oddziaływań międzyatomowych, wartość współczynnika korelacji Pearsona wynosi 0.993. Można zatem podejrzewać, że wyłącznie oddziaływania międzycząsteczkowe są odpowiedzialne za skalowanie gęstościowe substancji rzeczywistych. Jednakże, w rozważanych warunkach termodynamicznych dopasowanie funkcji liniowej zwraca wartość $\gamma_{UW} = 4.758$, która jest wyraźnie mniejsza niż wartość pozwalająca skalować zredukowane czasy relaksacji strukturalnej oraz współczynniki dyfuzji. Co ciekawe dokładniejsza analiza korelacji UW ujawniła, że wartości γ_{UW} dla żadnego z symulowanych warunków termodynamicznych nie są większe niż 6 a co za tym idzie nigdy nie zbliżają się do oczekiwanej wartości 6.173. Zatem, wyniki przeprowadzonych symulacji komputerowych dynamiki molekularnej quasi-realnego układu RM sugerują, że w przypadku substancji rzeczywistych wykładnik skalujący nie powinien być utożsamiany ze współczynnikiem nachylenia zależności wiriału od energii potencjalnej. Jest to kluczowy wniosek przeczący funkcjonującej do tej pory w literaturze interpretacji parametru γ . W tym miejscu należy wspomnieć, że identyczne konkluzje otrzymano w innej pracy mojego współautorstwa C7, gdzie analizowano modelowe cząsteczki oddziaływujące

ze sobą zgodnie z anizotropowym potencjałem Gaya-Berna. Mając na uwadze wyniki mojej wcześniejszej pracy (artykuł A5) wskazujące, że oddziaływania pomiędzy molekułami znajdującymi się w specyficznych odległościach są kluczowe dla skalowania gęstościowego przeprowadziłem analizę korelacji UW w zależności od odległości międzycząsteczkowych. Otrzymane wyniki przedstawia górny panel **Rys. 18**, na którym można zaobserwować, że γ_{UW} (oznaczona na rysunku jako γ_{LJ}) nie jest stała, gdy analizowana jest korelacja UW dla molekuł znajdujących się w sferach o coraz to większym promieniu.



Rys. 18 (przedruk Rys. 3 z artykułu A6)

Wartości współczynnika nachylenia liniowej zależności wirialu od energii potencjalnej (dla oddziaływań międzycząsteczkowych) wyznaczone dla molekuł znajdujących się w obrębie sfery o promieniu r_{sphere} (górny panel) oraz dla molekuł znajdujących wewnątrz powłoki o szerokości 0.02nm której środek znajduje się w odległości r_{rc} od badanej molekuły (dolny panel).

Niemonotoniczna zmienność γ_{UW} (która jest największa na bliskich odległościach międzymolekularnych) wynika najprawdopodobniej z faktu, że anizotropowe molekuły dążą do pewnych preferowanych wzajemnych orientacji. W przypadku wieloatomowych molekuł, różne ustawienia oddziałujących cząsteczek implikują różne odległości pomiędzy konkretnymi atomami, a co za tym idzie różne wkłady do korelacji UW (w przypadku potencjału miękkich sfer orientacja nie jest istotna, ponieważ niezależnie od odległości oddziaływanie pomiędzy parą wybranych molekuł zawsze charakteryzuje się $\gamma_{UW} = m/3$, jednak gdy interakcje międzymolekularne opisane są poprzez potencjał Lennarda-Jonesa wykładnik m opisujący jego część odpychającą zależy od odległości między atomami). W tym miejscu należy zwrócić uwagę, że dla niektórych odległości międzycząsteczkowych i warunków termodynamicznych wyznaczone wartości (górny panel **Rys. 18**) przekraczają oczekiwaną wartość 6.173. W związku z tym uznałem, że korelacja UW oszacowana wyłącznie dla molekuł znajdujących się na konkretnych dystansach może charakteryzować się liniową zależnością o współczynniku nachylenia równym 6.173. Dolny panel **Rys. 18**, przedstawia zmianę γ_{UW} wyznaczoną dla atomów znajdujących się w kolejnych powłokach o szerokości 0.02nm. Jak, można zaobserwować, wyniki otrzymane dla trzech różnych warunków

termodynamicznych są praktycznie identyczne – jest to spójne z obserwacją, że jedna wartość γ pozwala skalować dane dynamiczne zebrane w różnych warunkach temperatury i ciśnienia. Kluczowe jest jednak, że istnieje przedział odległości międzycząsteczkowych dla którego $\gamma_{UV} = 6.173$. Należy w tym miejscu podkreślić, że precyzyjne określenie szerokości tego zakresu oraz jego środka wymaga dalszych badań. Niemniej jednak przeprowadzone analizy sugerują, że przedział ten koresponduje z pierwszym pikiem RFK obliczonej dla atomów.

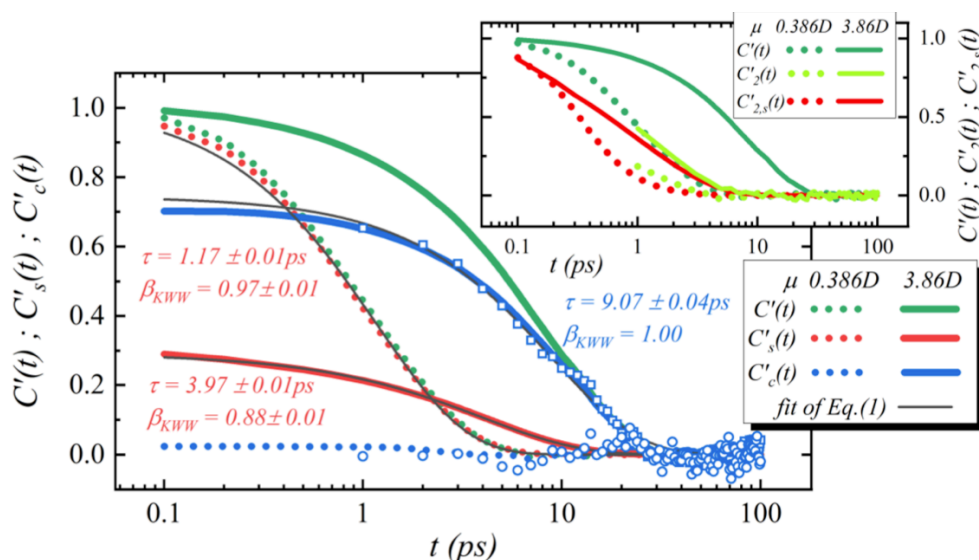
KSZTAŁ FUNKCJI ODPOWIEDZI

Podczas chłodzenia dynamika molekularna rzeczywistych substancji typu van der Waalsa drastycznie zwalnia - czas relaksacji strukturalnej układu zwiększa się o kilka lub nawet kilkanaście rzędów wielkości. W konsekwencji, nie każda technika eksperymentalna jest w stanie w pełni monitorować zmiany w dynamice molekularnej układów rzeczywistych. Jedną z metod, która jest w stanie przewyciężyć ten problem jest szerokopasmowa jest spektroskopia dielektryczna (BDS z ang. Broadband Dynamic Spectroscopy) ponieważ jest ona w stanie mierzyć zakres czasów relaksacji strukturalnej sięgający nawet 18 dekad. Ogromna ilość danych eksperymentalnych lat dzięki BDS wskazuje na pewne wspólne cechy stanu przechłodzonego.^{44,45} Jedną z nich jest niewykładniczy charakter piku relaksacji strukturalnej, widma BDS charakteryzują się różną szerokością α -piku (parametr kształtu β_{KWW} zmienia się od 0.5 do 0.9).⁴⁶ Poszerzeni widm dielektrycznych interpretowane jest jako objaw dynamicznej niejednorodności stanu przechłodzonego.⁴⁷ Problematyczny jest jednak fakt, że kształty pików relaksacji strukturalnej otrzymane za pomocą innych metod spektroskopowych np. eksperymentu dynamicznego rozpraszania światła zdepolaryzowanego (DDLs z ang. dynamic depolarized light scattering) dostarczają zupełnie innych wyników. Szerokość głównego piku (α -pik) widma DDLs jest praktycznie identyczna dla różnych materiałów (parametr kształtu $\beta_{KWW} = 0.5$).⁴⁸ Należy w tym miejscu zaznaczyć, że oba eksperymenty monitorują dynamikę rotacyjną molekuł, co sprawia, że bezpośrednie zestawienie otrzymanych widm jest uzasadnione a otrzymane z obu metod wyniki powinny ze sobą korespondować.

Interesująca koncepcja wyjaśniająca przyczyny obserwowanych różnic została zaproponowana przez grupę prof. Blochowicza.^{49,50} Autorzy zapostulowali, że różnica w kształcie i położeniu widm BDS i DDLs jest wynikiem różnej czułości obu metod na korelacje pomiędzy polarnymi molekułami. Eksperyment DDLs jest czuły wyłącznie na jeden typ korelacji, które opisują jak długo dana molekula „pamięta” swoje początkowe położenie (korelacja-*self*). W przeciwieństwie do eksperymentu DDLs, widmo BDS jest wynikiem nie tylko korelacji-*self*, lecz również korelacji-*cross*, które związane są z czasową ewolucją systemu względem położenia początkowego wybranej molekuly. Zgodnie z sugestią zaproponowaną przez autorów korelacje-*cross* dominują nad korelacjami-*self* dla silnie polarnych molekuł, zanikają one wolniej oraz charakteryzują się one Debye’owskim zachowaniem. W konsekwencji, widmo BDS dla silnie polarnych molekuł jest znacznie węższe i przesunięte w kierunku niższych częstotliwości niż analogiczne widmo otrzymane w wyniku eksperymentu DDLs. Warto zaznaczyć, że koncepcja ta wyjaśnia fenomenologiczną relację pomiędzy kształtem widm BDS a wartością momentu dipolowego molekuly.⁴⁶ Z drugiej strony, widma pochodzące z obu metod mogą korespondować ze sobą wyłącznie dla słabo polarnych cieczy, które charakteryzują się zaniedbywalną rolą korelacji-*cross*.

W tym miejscu należy zaznaczyć, że zaproponowane przez grupę Prof. Blochowicza wyjaśnienie różnic w pochodzeniu widm BDS i DDLs stoi w sprzeczności z aktualnie przyjętymi teoriami stwierdzającymi, że obie metody eksperymentalne próbują jeden kolektywny proces. W konsekwencji artykuł A8 poświęciłem zbadaniu głównych postulatów grupy prof. Blochowicza zaproponowanych dla eksperymentu BDS, to jest, sprawdzeniu czy korelacje-*cross* są rzeczywiście marginalne dla słabo polarnych molekuł, a ich rola rośnie wraz ze wzrostem μ cząsteczki oraz czy rzeczywiście zanikają one wyraźnie wolniej niż korelacje-*self*. W tym celu przygotowałem dwa układy RM różniące się wyłącznie wielkością momentu dipolowego cząsteczki ($\mu = 0.386D$ oraz $= 3.86D$). W pierwszej fazie przeprowadzonego eksperymentu komputerowego odwzorowałem eksperyment BDS przeprowadzony w domenie czasowej, tzn. do zrównoważonego modelowego układu przyłożyłem zewnętrzne pole elektryczne powodujące polaryzację układu. Następnie (po osiągnięciu stanu równowagi), zewnętrzne pole elektryczne zostało natychmiast wyłączone, a zmianę polaryzacji monitorowałem poprzez zanik składowej całkowitego momentu dipolowego układu zorientowanej wzdłuż wcześniej przyłożonego zewnętrznego pola elektrycznego. Z uwagi na fakt, że tak zaprojektowany eksperyment dostarcza wyłącznie jednej funkcji zaniku (korelacji) polaryzacji, która jest wielkością makroskopową, przebieg otrzymanej funkcji korelacji nie był zadowolająco gładki. Aby poprawić statystykę otrzymanych wyników, wykorzystałem twierdzenie fluktuacyjno-

dysypacyjne, zgodnie z którym funkcja zaniku powinna być równa funkcji korelacji całkowitego momentu dipolowego układu symulowanych w stanie równowagowym - co zostało przeze mnie potwierdzone w artykule A8 (Rys. 2). W konsekwencji korelacje-*self* i -*cross*, które widzi eksperyment BDS, mogą być wyznaczone z symulacji przeprowadzonych w stanie równowagowym, w którym podczas jednej symulacji można wyznaczyć wiele funkcji korelacji. Jest to kluczowe szczególnie dla korelacji-*cross*, które znacząco fluktuują i ich uśrednienie jest wymagające (wyniki zebrane w artykule A8 pochodzą z 50 niezależnych symulacji). Przeprowadzone analizy dobitnie wykazały, że w przypadku układu słabo polarnego monitorowana w eksperymencie BDS funkcja korelacji całkowitego momentu dipolowego układu jest praktycznie w całości zdominowana poprzez wkład pochodzący od fluktuacji-*self*.



Rys. 19 (przedruk Rys. 3 z artykułu A8)

Unormowana funkcja korelacji całkowitego momentu dipolowego układu wraz z wkładami pochodzącymi od fluktuacji *self* i *cross*. Linie kropkowane przedstawiają wyniki dla układu słabo polarnego podczas gdy wyniki dla układu silnie polarnego oznaczone są przez linie ciągłe. Wkład pochodzący od korelacji *cross* jest obliczony poprzez odjęcie wkładu *self* od funkcji korelacji całkowitego momentu dipolowego układu. Otwarte symbole przedstawiają wartości funkcji korelacji *cross* obliczone bezpośrednio z jej definicji. Czarne linie ciągłe obrazują dopasowanie rozciągniętej funkcji wykładniczej. Panel wewnątrz przedstawia funkcje korelacji monitorowaną w eksperymencie BDS oraz DDLs (wraz z jej członem *self*).

Jednakże, wraz ze wzrostem wartości momentu dipolowego cząsteczki człon-*cross* rośnie. Wyniki uzyskane dla polarnego układu RM sugerują, że może on nawet dominować nad członem-*self*. Ponadto na **Rys. 19** można również zauważyć, korelacje-*cross* zanikają wolniej niż korelacje-*self*. Powyższe obserwacje są zgodne z interpretacją pochodzenia kształtu widma BDS zaproponowaną przez grupę prof. Blochowicza. W dalszej części artykułu zbadałem wpływ warunków termodynamicznych na separację skali czasowych korelacji-*self* i -*cross*. Opierając się na wynikach symulacji polarnego układu RM można ewidentnie zaobserwować, że kompresja układu zwiększa separację skali czasowych obu korelacji.

Fakt, że widmo BDS w ogólności składa się z dwóch typów korelacji implikuje to naturalne pytanie dotyczące możliwości wyznaczenia korelacji-*self* bazując wyłącznie na eksperymencie dielektrycznym. Rozwiązanie tego problemu zostało przedstawione w artykule A9, w którym wykonane przeze mnie symulacje komputerowe układów TM potwierdziły istnienie korelacji-*cross* również pomiędzy praktycznie idealnie symetrycznymi molekułami, jakimi są TM. Zatem, uzyskany dla anizotropowych układów RM wynik można uznać za ogólny. Dodatkowo w artykule A9 przedstawiono wyniki przeprowadzonych przeze mnie symulacji komputerowych odwzorowujących eksperyment przeprowadzony przez grupę prof. Blochowicza, na podstawie którego postawili oni tezę dotyczącą niewrażliwości eksperymentu DDLs na korelacje-*cross*. Mianowicie, odpowiednio zmieniając ładunki wybranych TM, przeprowadziłem badania rozcieńczonego układu, w którym

stężenie cząsteczek polarnych do niepolarnych wynosiło 0.2. Zgodnie z oczekiwaniami, w omawianym przypadku wkład korelacji-*cross* do funkcji korelacji całkowitego momentu dipolowego jest ewidentnie mniejszy niż w przypadku czysto polarnego układu, co sugeruje, że obserwowane eksperymentalnie zachowanie widm BDS może zostać wytłumaczone za pomocą koncepcji korelacji-*self* i -*cross*. Należy w tym miejscu zaznaczyć, że w wykonanym przeze mnie eksperymencie komputerowym molekuly polarne i niepolarne cechowały się identycznym kształtem i strukturą chemiczną - różniły się wyłącznie obecnością momentu dipolowego (zaprojektowanie analogicznego eksperymentu jest praktycznie niemożliwe). Sprawia, to że uzyskane przeze mnie wyniki nie wynikają z oddziaływań pomiędzy polarną molekułą a niepolarnym rozpuszczalnikiem.

Panel wewnętrznym **Rys. 19** przedstawia m.in funkcję korelacji monitorowaną w eksperymencie DDLS wraz z jej członem-*self*. W tym przypadku całkowita funkcja korelacji koresponduje z członem-*self* niezależnie od wielkości momentu dipolowego cząsteczki. W tym miejscu chciałbym jednak zaznaczyć, że postulat całkowitej niewrażliwości eksperymentu DDLS na korelacje-*cross*, jest aktualnie przeze mnie badany. Rozpoczęta dyskusja otwiera nowe perspektywy badawcze a uzyskane do tej pory wyniki wskazują, że problem wrażliwości funkcji korelacji wyznaczanych w eksperymentach BDS i DDLS jest skomplikowany, a na wielkość wkładu-*cross* widzianego przez DDLS wpływa nie tylko wartość momentu dipolowego, lecz również kształt cząsteczki.

PODSUMOWANIE

Przeprowadzone przeze mnie badania nad modelowymi substancjami, których najważniejsze wyniki zostały powyżej opisane, doprowadziły do określenia znaczenia oddziaływań międzycząsteczkowych dla dynamiki molekularnej i stabilności termodynamicznej cieczy van der Waalsa. W szczególności sprecyzowałem wpływ takich aspektów architektury molekularnej jak wielkość przyciągania międzymolekularnego, wartość momentu dipolowego oraz jego orientacja na tendencję cieczy przechłodzonych do krystalizacji, wartość wykładnika argumentu funkcji skaloowania gęstościowego, czy kształt funkcji korelacji całkowitego momentu dipolowego. Należy jednak zaznaczyć, że wiele innych aspektów architektury cząsteczek może również odgrywać ważną rolę w zachowaniu układów, kompensować lub wzmacniać obserwowane efekty badanych przeze mnie własności molekularnych. Jednym z takich aspektów jest sztywność cząsteczki, a w konsekwencji umiejscowienie momentu dipolowego na mobilnej grupie bocznej. Uważam, że pełne zrozumienie roli oddziaływań dipol-dipol w dynamice molekularnej oraz w wynikach otrzymywanych za pomocą spektroskopii dielektrycznej jest niemożliwe bez zbadania tego problemu, co planuję zrobić podczas swojej dalszej pracy badawczej. Prace te będą kluczowe z punktu widzenia opisanego wyżej wyniku sugerującego, że korelacje-*cross* wyznaczane w BDS są bardzo słabo wrażliwe na kształt cząsteczek. Ponadto w swoich przyszłych badaniach nie chciałbym również tracić z pola widzenia innych niż cieczy van der Waalsa grup materiałowych. Jednymi z nich, które ze względu na swoje zastosowania aplikacyjne zasługują na szczególną uwagę są cieczy jonowe, których budowa sprawia, że bezpośrednie przełożenie otrzymanych do tej pory wyników jest niemożliwe. Zatem badania cieczy przechłodzonych, w kontekście wpływu architektury molekuł (a w szczególności oddziaływań międzycząsteczkowych) na wielkości makroskopowe układu, wydają się w dalszym ciągu być intrygującym i ekscytującym tematem badawczym.

4.2. POZOSTAŁE OSIĄGNIĘCIA NAUKOWE

4.2.1. WYJAŚNIENIE WPLYWU WARUNKÓW TERMODYNAMICZNYCH ORAZ OGRANICZENIA PRZESTRZENNEGO NA TEMPO PROCESU KRYSZALIZACJI

- B1. Adrjanowicz K., **Koperwas K.**, Tarnacka M., Grzybowska K., Niss K., Pionteck J., Paluch M., Changing the Tendency of Glass-Forming Liquid To Crystallize by Moving Along Different Isolines in the T – p Phase Diagram, *Cryst. Growth Des.* 2016, 16 (11), 6263–6268,
- B2. Adrjanowicz K. **Koperwas K.**, Szklarz G., Tarnacka M., Paluch M., Exploring the Crystallization Tendency of Glass-Forming Liquid Indomethacin in the T – p Plane by Finding Different Iso-Invariant Points, *Cryst. Growth Des.* 2016, 16 (12), 7000–7010,

- B3. Adrjanowicz K., **Koperwas K.**, Paluch M.,
Isobaric Cooling or Isothermal Compression? Unveiling the Effect of Path Dependence on Crystallization,
Cryst. Growth Des. 2017, 17 (6), 2950–2954,
- B4. Adrjanowicz K., Szklarz G., **Koperwas K.**, Paluch M.,
Comparison of High Pressure and Nanoscale Confinement Effects on Crystallization of the Molecular
Glass-Forming Liquid, Dimethyl Phthalate,
Phys. Chem. Chem. Phys. 2017, 19 (22), 14366–14375.

Badania opisane w powyższych pracach poświęcone są poznaniu wpływu sposobu doprowadzania cieczy przychłodzonej do konkretnych warunków termodynamicznych na jej tendencję do krystalizacji. Przeprowadzone przeze mnie obliczenia teoretyczne pozwoliły wykazać, że w warunkach stałego czasu relaksacji strukturalnej, ΔG_v jest praktycznie stała, co uzasadnia eksperymentalnie obserwowane zachowanie tempa krystalizacji (artykuł B1). W pracy B2 oszacowałem teoretyczne wartości tempa nukleacji oraz wzrostu kryształu jak również całkowitego tempa krystalizacji dla indometacyny, wyróżniając ich zmianę wzdłuż „ścieżek termodynamicznych” charakteryzujących się stałą objętością, czasem relaksacji strukturalnej i ΔG_v . W pracy pokazano, że pomimo iż wzrost ciśnienia sprawia, że proces krystalizacji zachodzi szybciej, możliwe jest poruszanie się po „ścieżkach termodynamicznych”, charakteryzujących się stałą szybkością krystalizacji. Wyniki wykonanych przeze mnie obliczeń oraz symulacji komputerowych dynamiki molekularnej pozwoliły uzasadnić, dlaczego proces krystalizacji zachodzi szybciej podczas izobarycznego chłodzenia niż podczas izotermicznej kompresji, jak również wykazać, że uzyskanie jednorodnie uformowanego materiału o większej gęstości jest statystycznie bardziej prawdopodobne gdy materiał ten jest kompresowany w stałej temperaturze (artykuł B3). Problem ograniczenia przestrzennego podjęty został w pracy B4, gdzie wykazano, że ograniczenie przestrzenne wpływa negatywnie na tempo krystalizacji, jak również, że krystalizacja układu ograniczonego przebiega dwuetapowo (mój wkład do powstania pracy polegał na analizie wybranych danych eksperymentalnych i dyskusji wyników).

4.2.2. WYJAŚNIENIE POCHODZENIE WYKŁADNIKA SKALUJĄCEGO DLA MATERIAŁÓW RZECZYWISTYCH

- C1. Grzybowski A., Grzybowska K., Paluch M., Swiety A., **Koperwas K.**,
Density Scaling in Viscous Systems near the Glass Transition,
Phys. Rev. E 2011, 83 (4), 041505 (praca opublikowana przed nadaniem stopnia doktora),
- C2. Grzybowski A., **Koperwas K.**, Paluch M.,
Scaling of Volumetric Data in Model Systems Based on the Lennard-Jones Potential,
Phys. Rev. E 2012, 86 (3), 031501 (praca opublikowana przed nadaniem stopnia doktora),
- C3. Grzybowski A., **Koperwas K.**, Swiety-Pospiech A., Grzybowska K., Paluch M.,
Activation Volume in the Density Scaling Regime: Equation of State and Its Test by Using Experimental and Simulation Data,
Phys. Rev. B 2013, 87 (5), 054105 (praca opublikowana przed nadaniem stopnia doktora)
- C4. Grzybowski A., **Koperwas K.**, Paluch M.,
Equation of State in the Generalized Density Scaling Regime Studied from Ambient to Ultra-High Pressure Conditions,
J. Chem. Phys. 2014, 140 (4), 044502 (praca opublikowana przed nadaniem stopnia doktora),
- C5. Kaśkosz F., **Koperwas K.**, Paluch M.,
The Role of the Excluded Volume in the Molecular Dynamics for Molecular Systems Revealed by the Direct Computational Approach,
J. Mol. Liq. 2022, 366, 120321,
- C6. Kaśkosz, F., **Koperwas K.**, Grzybowski A., Paluch M.,
The Origin of the Density Scaling Exponent for Polyatomic Molecules and the Estimation of Its Value from the Liquid Structure,
J. Chem. Phys. 2023, 158 (14),

- C7. Liszka K., Grzybowski A., **Koperwas K.**, Paluch M.,
Density Scaling of Translational and Rotational Molecular Dynamics in a Simple Ellipsoidal Model near the Glass Transition,
Int. J. Mol. Sci. 2022, 23 (9),
- C8. Liszka K., Grzybowski A., Grzybowska K., **Koperwas K.**, Paluch M.,
Entropy Scaling of Molecular Dynamics in a Prototypical Anisotropic Model near the Glass Transition,
J. Phys. Chem. B **2023**.

Prowadzone przy moim udziale badania skalowania gęstościowego przyczyniły się do zweryfikowania równania stanu wyprowadzonego z potencjału miękkich sfer – uogólnienie **Rów. 8**. Jego poprawność potwierdziły wyniki przeprowadzonej przeze mnie analizy danych eksperymentalnych i symulacyjnych (prace: C1,C2,C4). W omawianych pracach wykazano ponadto, że dla układów opisanych potencjałem miękkich-sfer oraz potencjałem Lennarda-Jonesa wykładniki skalujące γ oraz γ_{EOS} są sobie równe. W tym miejscu należy podkreślić, że wynik ten jest prawdziwy wyłącznie dla modelowych układów opisanych sferycznie symetrycznym potencjałem, ponieważ jak pokazano w artykule C7, użycie asymetrycznego potencjału sprawia, że γ skalująca czasy relaksacji (translacyjne oraz rotacyjne) różni się od γ_{EOS} jak również γ_{UW} wynikającego z korelacji wiriału i energii potencjalnej (moja rola polegała na dyskusji wyników). Ciekawym jest jednak fakt, że bazując na korelacji WU , można wyprowadzić precyzyjną relację definiującą γ , która jest poprawna dla wieloatomowych asymetrycznych molekuł (RM), których potencjał międzyatomowy jest opisany odwrotnym prawem potęgowym (nawet z różnymi wykładnikami m) – artykuł C6, w którym mój wkład polegał na nadzorowaniu wykonanych prac badawczych (jestem promotorem pomocniczym doktoranta F. Kaśkosza, oraz byłem promotorem jego pracy magisterskiej). W artykule C5, opisano badania poświęcone objętości swobodnej w modelowych układach RM i TM. Przeprowadzona analiza ujawniła, że stosunek wielkości objętości wykluczonej do objętości swobodnej jest stały w warunkach stałego czasu relaksacji strukturalnej (i dyfuzji) - co jest konsekwencją skalowania gęstościowego i idei izomorfów. Wynik ten sprawia, że połączenie dwóch fundamentalnych koncepcji (skalowania entropi nadmiarowej i objętości swobodnej) wyjaśniających zachowanie dynamiki cieczy przechłodzonych jest możliwe (nadzorowałem opisane badania). W tym kontekście należy zaznaczyć, że w pracy C8 zostało wykazane, że dla modelowych układów anizotropowych entropia nadmiarowa skaluje dane dynamiczne a zatem spełnia prawo skalowania gęstościowego (moja rola polegała na dyskusji otrzymanych wyników). Warto również zauważyć, że wyprowadzone uogólnienie **Rów. 8** jest prawdziwe również dla objętości aktywacji (artykuł C3, przy powstaniu, którego brałem czynny udział analizując eksperymentalne oraz obliczeniowe dane dynamiczne).

4.2.3. POZOSTAŁE ARTYKUŁY POWSTAŁE PO OTRZYMANIU STOPNIA DOKTORA

- D1. Jedrzejowska A., Hensel-Bielowka S., Koperwas K., Jurkiewicz K., Chmiel K., Jacquemin J., Kruk, D., Paluch M.,
Peculiar Relaxation Dynamics of Propylene Carbonate Derivatives,
J. Chem. Phys. 2019, 150 (4),
- D2. Heczko D., Kamińska E., Tarnacka M., Koperwas K., Dzienia A., Chorążewski M. A., Kamiński K., Paluch, M.,
The Impact of Liquid Crystalline Phase Ordering on the Thermodynamic Scaling of Itraconazole,
J. Phys. Chem. C 2019, 123 (7), 4558–4566,
- D3. Dzienia A., Koperwas K., Tarnacka M., Chorążewski M., Postnikov E. B., Lowe A. R., Kamiński K., Paluch M.,
Direct Insight into the Kinetics of the High-Pressure Step-Growth Polymerization of DGEBA/Aniline Model System,
Polymer (Guildf). 2019, 172, 322–329,
- D4. Phan A. D., Koperwas K., Paluch M., Wakabayashi K.,
Coupling between Structural Relaxation and Diffusion in Glass-Forming Liquids under Pressure Variation,
Phys. Chem. Chem. Phys. 2020, 22 (42), 24365–24371,

- D5. Dzieńcia A., Tarnacka M., Koperwas K., Maksym P., Zięba A., Feder-Kubis J., Kamiński K., Paluch M., Impact of Imidazolium-Based Ionic Liquids on the Curing Kinetics and Physicochemical Properties of Nascent Epoxy Resins, *Macromolecules* 2020, 53 (15), 6341–6352,
- D6. Bernat R., Maksym P., Tarnacka M., Koperwas K., Knapik-Kowalczyk J., Malarz K., Mrozek-Wilczkiewicz A., Dzieńcia A., Biela T., Turczyn R., Orszulak L., Hachuła B., Paluch M., Kamiński K., The Effect of High-Pressure on Organocatalyzed ROP of γ -Butyrolactone *Polymer (Guildf)*. 2021, 124166,
- D7. Koperwas K., Tu W., Affouard F., Adrjanowicz K., Kaskosz F., Paluch, M., Pressure Dependence of the Crystallization Rate for the S-Enantiomer and a Racemic Mixture of Ibuprofen, *Cryst. Growth Des.* 2021, 21 (12), 7075–7086,
- D8. Minecka A., Chmiel K., Jurkiewicz K., Hachuła B., Łunio R., Żakowiecki D., Hyla K., Milanowski B., Koperwas K., Kamiński K., Paluch M., Kamińska E., Studies on the Vitrified and Cryomilled Bosentan *Mol. Pharm.* 2022, 19 (1), 80–90,
- D9. Paturej J., Koperwas K., Tarnacka M., Jurkiewicz, K., Maksym P., Grelska J., Paluch M., Kamiński K., Supramolecular Structures of Self-Assembled Oligomers under Confinement, *Soft Matter* 2022, 18 (26), 4930–4936,
- D10. Hachuła B., Kamińska E., Koperwas K., Wrzaliak R., Jurkiewicz K., Tarnacka M., Scelta D., Fanetti S., Pawlus S., Paluch M., Kamiński K., A Study of OH \cdots O Hydrogen Bonds along Various Isolines in 2-Ethyl-1-Hexanol. Temperature or Pressure - Which Parameter Controls Their Behavior? *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 2022, 283, 121726,

4.3. OŚWIADCZENIE O PRAWACH AUTORSKICH

- 4.3.1. Rysunki z artykułów A1, A7 i A9 zostały przedrukowane z podaniem referencji - artykuły te są opublikowane w otwartym dostępie,
- 4.3.2. Rysunki z artykułów A2, A5, A6, A7 i A8 zostały wykorzystane zgodnie z polityką wydawcy tzn. American Physical Society (APS),

Statement of Copyright

Copyright © 2011 by American Physical Society. All rights reserved.

Individual articles are copyrighted by the APS, as indicated on each article.

Individual articles may be downloaded for personal use; users are forbidden to reproduce, republish, redistribute, or resell any materials from this journal in either machine-readable form or any other form without permission of the APS or payment of the appropriate royalty for reuse.

For permissions and other copyright-related questions, please email your question to: customercare@aps.org

- 4.3.3. Rysunki służące do opisu badań, których wyniki przedstawione są w artykule A3 pochodzą z nierecenzowanej wersji artykułu zamieszczonej na serwisie *arXiv*: 1806.09400v1.

4.4. BIBLIOGRAFIA

1. Rahman, A. Correlations in the Motions of Atoms in Liquid Argon. *Phys. Rev.* **136**, A405--A411 (1964).
2. Morris, J. R., Dahlborg, U. & Calvo-Dahlborg, M. Recent developments and outstanding challenges in theory and modeling of liquid metals. *J. Non. Cryst. Solids* **353**, 3444–3453 (2007).
3. Berthier, L. & Tarjus, G. Nonperturbative effect of attractive forces in viscous liquids. *Phys. Rev. Lett.* **103**, (2009).

4. Banerjee, A., Sengupta, S., Sastry, S. & Bhattacharyya, S. M. Role of Structure and Entropy in Determining Differences in Dynamics for Glass Formers with Different Interaction Potentials. *Phys. Rev. Lett.* **113**, 225701 (2014).
5. Coslovich, D. & Roland, C. M. Heterogeneous slow dynamics and the interaction potential of glass-forming liquids. *J. Non. Cryst. Solids* **357**, 397–400 (2011).
6. Shi, Z., Debenedetti, P. G., Stillinger, F. H. & Ginart, P. Structure, dynamics, and thermodynamics of a family of potentials with tunable softness. *J. Chem. Phys.* **135**, 084513 (2011).
7. Michele, C. De, Sciortino, F. & Coniglio, A. Scaling in soft spheres: fragility invariance on the repulsive potential softness. *J. Phys. Condens. Matter* **16**, L489–L494 (2004).
8. Sengupta, S., Vasconcelos, F., Affouard, F. & Sastry, S. Dependence of the fragility of a glass former on the softness of interparticle interactions. *J. Chem. Phys.* **135**, 194503 (2011).
9. Gerges, J. Numerical study of the physical factors responsible for the ability to vitrify / crystallize of model materials of pharmaceutical interest. (University of Lille, 2016).
10. Volmer, M. & Weber, A. Keimbildung in übersättigten Gebilden. *Zeitschrift für Phys. Chemie* **119U**, (1926).
11. Becker, R. & Döring, W. Kinetische Behandlung der Keimbildung in übersättigten Dämpfen. *Ann. Phys.* **416**, (1935).
12. Frenkel, J. A general theory of heterophase fluctuations and pretransition phenomena. *J. Chem. Phys.* **7**, (1939).
13. Debenedetti, P. G. *Metastable Liquids Concepts and Principles*. Book (Princeton University Press, 1996). doi:10.1088/0953-8984/15/1/308.
14. Gutzow, I. S. & Schmelzer, J. W. P. *The Vitreous State. The Vitreous State* (2013). doi:10.1007/978-3-642-34633-0.
15. Markov, I. V. *Crystal Growth for Beginners. Crystal Growth for Beginners* (2003). doi:10.1142/5172.
16. Luo, S. N., Strachan, A. & Swift, D. C. Nonequilibrium melting and crystallization of a model Lennard-Jones system. *J. Chem. Phys.* **120**, (2004).
17. Gutzow, I., Durschang, B. & Rüssel, C. Crystallization of glassforming melts under hydrostatic pressure and shear stress: Part I Crystallization catalysis under hydrostatic pressure: Possibilities and limitations. *J. Mater. Sci.* **32**, 5389–5403 (1997).
18. Adrjanowicz, K., Grzybowski, A., Grzybowska, K., Pionteck, J. & Paluch, M. Effect of High Pressure on Crystallization Kinetics of van der Waals Liquid: An Experimental and Theoretical Study. *Cryst. Growth Des.* **14**, 2097–2104 (2014).
19. Uhlmann, D. R. Crystallization and Melting in Glass-Forming Systems. in *Kinetics of Reactions in Ionic Systems* 172–197 (Springer US, 1969). doi:10.1007/978-1-4899-6461-8_9.
20. Uhlmann, D. R. A kinetic treatment of glass formation. *J. Non. Cryst. Solids* **7**, (1972).
21. Turnbull, D. & Cohen, M. H. Concerning Reconstructive Transformation and Formation of Glass. *J. Chem. Phys.* **29**, 1049–1054 (1958).
22. Turnbull, D. & Cohen, M. H. Free-Volume Model of the Amorphous Phase: Glass Transition. *J. Chem. Phys.* **34**, 120–125 (1961).
23. Hoyt, J. J., Asta, M. & Karma, A. Method for Computing the Anisotropy of the Solid-Liquid Interfacial Free Energy. *Phys. Rev. Lett.* **86**, 5530–5533 (2001).
24. Morris, J. R. Complete mapping of the anisotropic free energy of the crystal-melt interface in Al. *Phys. Rev. B* **66**, 144104 (2002).
25. Morris, J. R. & Song, X. The anisotropic free energy of the Lennard-Jones crystal-melt interface. *J. Chem. Phys.* **119**, 3920–3925 (2003).
26. Raveché, H. J., Mountain, R. D. & Streett, W. B. Freezing and melting properties of the Lennard-Jones system. *J. Chem. Phys.* **61**, 1970–1984 (1974).
27. Uhlmann, D. R., Hays, J. F. & Turnbull, D. Effect of high pressure on crystallisation kinetics with special reference to fused silica. *Phys. Chem. Glas.* **7**, 159 (1966).
28. Chason, E. & Aziz, M. J. Effect of pressure on crystallization kinetics of cordierite glass. *J. Non. Cryst. Solids* **130**, 204–210 (1991).
29. Aziz, M. J., Nygren, E., Hays, J. F. & Turnbull, D. Crystal growth kinetics of boron oxide under pressure. *J. Appl. Phys.* **57**, 2233–2242 (1985).
30. Devaud, G., Aziz, M. J. & Turnbull, D. High-pressure crystallization kinetics of As₂S₃. *J. Non. Cryst. Solids* **109**, 121–128 (1989).
31. Spaepen, F. A structural model for the solid-liquid interface in monatomic systems. *Acta Metall.* **23**, 729–743 (1975).
32. Jorgensen, W. L., Maxwell, D. S. & Tirado-Rives, J. Development and Testing of the OPLS All-Atom Force Field on Conformational Energetics and Properties of Organic Liquids. *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 11225–11236 (1996).

33. Casalini, R. & Roland, C. M. Determination of the Thermodynamic Scaling Exponent for Relaxation in Liquids from Static Ambient-Pressure Quantities. *Phys. Rev. Lett.* **113**, 085701 (2014).
34. Grzybowski, A., Koperwas, K. & Paluch, M. Scaling of volumetric data in model systems based on the Lennard-Jones potential. *Phys. Rev. E* **86**, 031501 (2012).
35. Grzybowski, A., Paluch, M. & Grzybowska, K. Consequences of an equation of state in the thermodynamic scaling regime. *J. Phys. Chem. B* **113**, 7419–7422 (2009).
36. Grzybowski, A., Paluch, M., Grzybowska, K. & Haracz, S. Communication: Relationships between Intermolecular potential, thermodynamics, and dynamic scaling in viscous systems. *J. Chem. Phys.* **133**, 161101 (2010).
37. Grzybowski, A., Haracz, S., Paluch, M. & Grzybowska, K. Density Scaling of Supercooled Simple Liquids Near the Glass Transition. *J. Phys. Chem. B* **114**, 11544–11551 (2010).
38. Kaśkosz, F., Koperwas, K. & Paluch, M. The role of the excluded volume in the molecular dynamics for molecular systems revealed by the direct computational approach. *J. Mol. Liq.* **366**, 120321 (2022).
39. Bailey, N. P., Pedersen, U. R., Gnan, N., Schröder, T. B. & Dyre, J. C. Pressure-energy correlations in liquids. I. Results from computer simulations. *J. Chem. Phys.* **129**, 184507 (2008).
40. Bailey, N. P., Pedersen, U. R., Gnan, N., Schröder, T. B. & Dyre, J. C. Pressure-energy correlations in liquids. II. Analysis and consequences. *J. Chem. Phys.* **129**, 184508 (2008).
41. Schröder, T. B., Bailey, N. P., Pedersen, U. R., Gnan, N. & Dyre, J. C. Pressure-energy correlations in liquids. III. Statistical mechanics and thermodynamics of liquids with hidden scale invariance. *J. Chem. Phys.* **131**, 234503 (2009).
42. Gnan, N., Schröder, T. B., Pedersen, U. R., Bailey, N. P. & Dyre, J. C. Pressure-energy correlations in liquids. IV. “Isomorphs” in liquid phase diagrams. *J. Chem. Phys.* **131**, 234504 (2009).
43. Schröder, T. B., Gnan, N., Pedersen, U. R., Bailey, N. P. & Dyre, J. C. Pressure-energy correlations in liquids. V. Isomorphs in generalized Lennard-Jones systems. *J. Chem. Phys.* **134**, 164505 (2011).
44. Angell, C. A., Ngai, K. L., McKenna, G. B., McMillan, P. F. & Martin, S. W. Relaxation in glassforming liquids and amorphous solids. *J. Appl. Phys.* **88**, 3113–3157 (2000).
45. Richert, R. Supercooled Liquids and Glasses by Dielectric Relaxation Spectroscopy. in *Advances in Chemical Physics* 101–195 (John Wiley & Sons, Ltd, 2014).
doi:<https://doi.org/10.1002/9781118949702.ch4>.
46. Paluch, M., Knapik, J., Wojnarowska, Z., Grzybowski, A. & Ngai, K. L. Universal Behavior of Dielectric Responses of Glass Formers: Role of Dipole-Dipole Interactions. *Phys. Rev. Lett.* **116**, 025702 (2016).
47. Sillescu, H. Heterogeneity at the glass transition: A review. *J. Non. Cryst. Solids* **243**, 81–108 (1999).
48. Pabst, F. *et al.* Generic Structural Relaxation in Supercooled Liquids. *J. Phys. Chem. Lett.* **12**, 3685–3690 (2021).
49. Gabriel, J. P. *et al.* Intermolecular cross-correlations in the dielectric response of glycerol. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **22**, 11644–11651 (2020).
50. Pabst, F., Helbling, A., Gabriel, J., Weigl, P. & Blochowicz, T. Dipole-dipole correlations and the Debye process in the dielectric response of nonassociating glass forming liquids. *Phys. Rev. E* **102**, 010606 (2020).

5. INFORMACJA O WYKAZYWANIU SIĘ ISTOTNĄ AKTYWNOŚCIĄ NAUKOWĄ ALBO ARTYSTYCZNĄ REALIZOWANĄ W WIECEJ NIŻ JEDNEJ UCZELNI, INSTYTUCJI NAUKOWEJ LUB INSTYTUCJI KULTURY, W SZCZEGÓLNOŚCI ZAGRANICZNEJ

Podczas swojej kariery naukowej odbyłem dwa staże na Uniwersytecie w Lille, gdzie współpracowałem z prof. F. Affouardem przy wyznaczaniu wartości energii swobodnej interfejsu ciecz-kryształ dla modelowych i rzeczywistych układów.

- 5.1. 12.06.2016 – 31.07.2016 Uniwersytet w Lille
Wyjazd poświęcony był obliczeniu wartości γ_{int} przy wykorzystaniu metody fluktuacji kapilarnych. Badanymi układami były systemy typu Lennarda-Jonesa różniące się wyłącznie przyciąganiem międzycząsteczkowym. Otrzymane wyniki znacznie przyczyniły się do powstania artykułu A2.
- 5.2. 10.09.2017 – 7.10.2017 Uniwersytet w Lille
Celem wyjazdu było zbadanie różnic pomiędzy wielkościami γ_{int} dla enancjomeru S- oraz mieszaniny racemicznej popularnego leku – ibuprofenu. Otrzymane rezultaty zostały wykorzystane w pracy D7.
Głównym wynikiem przedstawionym w artykule jest, że wartość energii swobodnej interfejsu ciecz-kryształ jest głównym czynnikiem odpowiedzialnym za obserwowane różnice w stabilności

termodynamicznej S- i RS-ibuprofenu. Wyniki otrzymane dzięki użyciu metody fluktuacji kapilarnych pokazują, że dla obu substancji, wzrost ciśnienia wpływa na wartość energii swobodnej interfejsu cieczo-kryształ w zupełnie odmienny sposób. Podczas kompresji γ_{int} S-enancjomeru wzrasta utrudniając tym samym krystalizację, podczas gdy w przypadku mieszaniny racemicznej wzrost ciśnienie powoduje obniżenie wartości γ_{int} .

Wyjazd odbył się w ramach projektu POLONIUM 2017 ułatwiającego współpracę pomiędzy polskimi i francuskimi naukowcami.

6. INFORMACJA O OSIĄGNIĘCIACH DYDAKTYCZNYCH, ORGANIZACYJNYCH ORAZ POPULARYZUJĄCYCH NAUKĘ LUB SZTUKĘ.

6.1. OSIĄGNIĘCIA ORGANIZACYJNE

- 6.1.1. Członek komitetu organizacyjnego konferencji
8th International Conference on Broadband Dielectric Spectroscopy and its Applications,
14-19.09.2014 Wisła, Polska
- 6.1.2. Członek komitetu organizacyjnego konferencji
8th International Discussion Meeting on Relaxations in Complex Systems,
23-28.07.2017 Wisła, Polska
- 6.1.3. Członek komitetu organizacyjnego konferencji
The 1st International Conference on Contemporary Pharmacy Challenges: Amorphous Pharmaceuticals
and Biopharmaceuticals,
9-11.09.2018, Wisła, Polska

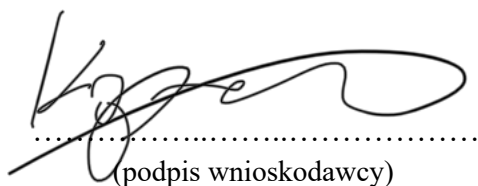
6.2. OSIĄGNIĘCIA POPULARYZUJĄCE NAUKĘ

- 6.2.1. Wygłoszenie popularnonaukowego wykładu pt. “Symulacje komputerowe dynamiki molekularnej – nowoczesna i niezastąpiona metoda badania materii skondensowanej” 7.12.2017. Wykład był jednym z serii „Wykładów Mistrzowskich”, wygłaszanych z okazji 50-lecia Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach,
- 6.2.2. Udział w projekcie „Uniwersytet Młodego Odkrywcę” – prowadzenie zajęć pt. „Twój własny robot – to nie takie trudne” w wymiarze 30 godzin lekcyjnych dedykowanych młodzieży szkolnej, 1.10.2018-29.02.2020. Zajęcia odbywały się w Uniwersytecie Śląski w Katowicach,
- 6.2.3. Udział w projekcie “Akcja Popularyzacja” – prowadzenie zajęć pt. „Ja, Robot – podstawy automatyki i robotyki” w wymiarze 18 godzin lekcyjnych dedykowanych uczniom klas VII – VIII szkół podstawowych, 1.01.2021-31.12.2022. Zajęcia odbywały się w Uniwersytecie Śląski w Katowicach,
- 6.2.4. Udział w projekcie „First step in Science“- w ramach projektu prowadziłem indywidualne zajęcia z uczniem 4 klasy liceum, których celem było zapoznanie studenta z metodą symulacji komputerowych dynamiki molekularnej. Pod moim nadzorem student samodzielnie napisał prosty program umożliwiający symulację dynamiki molekularnej prostych, modelowych układów typu Lennarda-Jonesa, następnie przeprowadził eksperyment izochorycznego chłodzenia cieczy i przeanalizował otrzymane wyniki (obliczył funkcje rozkładu radialnego oraz średniokwadratowe przesunięcie). Współpraca została podsumowana przedstawioną przez ucznia prezentacją. Zajęcia odbywały się w Uniwersytecie Śląski w Katowicach w semestrze zimowym roku akademickiego 2019-2020,
- 6.2.5. Udział w projekcie Szkoła letnia VINCI – prowadzenie indywidualnych zajęć pt. „Automatics and Robotics”. 30-to godzinny kurs, ukierunkowany był na zapoznanie zagranicznego studenta studiów magisterskich z podstawami programowania robotów, Lipiec 2023. Zajęcia odbywały się w Uniwersytecie Śląski w Katowicach.

7. OPRÓCZ KWESTII WYMIENIONYCH W PKT. 1-6, WNIOSKODAWCA MOŻE PODAĆ INNE INFORMACJE, WAŻNE Z JEGO PUNKTU WIDZENIA, DOTYCZĄCE JEGO KARIERY ZAWODOWEJ.

7.1. WYGŁOSZONE WYKŁADANY NA KRAJOWYCH I MIĘDZYNARODOWYCH KONFERENCJACH NAUKOWYCH

- 7.1.1. Wykład pt. „Zależność temperatury przejścia szklistego od ciśnienia w ramach koncepcji skalowania termodynamicznego”, „Pomiędzy naukami – zjazd fizyków i chemików”, 5.10.2012 Chorzów, Polska,
- 7.1.2. Wykład pt. „Dynamiczne i termodynamiczne aspekty przejścia szklistego”, seminarium oddziału Fizyki Materii Skondensowanej Instytutu Fizyki Jądrowej im Henryka Niewodniczańskiego PAN, 12. 01. 2016 Kraków, Polska,
- 7.1.3. Wykład pt. “Can the concept of thermodynamic heterogeneity and the thermodynamic scaling idea improve the Prigogine-Defay ratio?”, 8th International Conference on Broadband Dielectric Spectroscopy and its Applications, 14-19.09.2014 Wisła, Polska,
- 7.1.4. Wykład pt. “The attractive intermolecular forces and the crystallization of van der Waals liquids”, Viscous liquids and the glass transition (XIV), 16-18.07.2016 Holbek, Dania,
- 7.1.5. Wykład pt. “The attractive intermolecular forces and the crystallization of van der Waals liquids”, 8th International Discussion Meeting on Relaxations in Complex Systems, 23-28.07.2017 Wisła, Polska,
- 7.1.6. Wykład pt. “The Pressure Influence on Crystallization Tendency for Amorphous Pharmaceutical – Ibuprofen”, The 1st International Conference on Contemporary Pharmacy Challenges: Amorphous Pharmaceuticals and Biopharmaceuticals, 9-11.09.2018, Wisła, Polska,
- 7.1.7. Wykład pt. “The Impact of the Dipole Moment on the Crystallization Tendency of the Van Der Waals Liquids”, Complex Systems, 17-20.03.2019, Andalo, Włochy,
- 7.1.8. Wykład pt. “Computational Evidence for the Crucial Role of Dipole Cross-Correlations in Polar Glass-Forming Liquids”, APS March Meeting 2023, 5-10.03.2023, Las Vegas, USA,
- 7.1.9. Wykład pt. Computational Evidence for the Crucial Role of Dipole Cross-Correlations in Polar Glass-Forming Liquids”, 9th International Discussion Meeting on Relaxation in Complex Systems, 12-18.08.2023, Chiba, Japonia.



.....
(podpis wnioskodawcy)