AUTOREFERAT

Panagiotis Theodorakis

Załącznik 3 Warszawa, 22.03.2021

~ Przekład z języka angielskiego – Dorota Niedziałek ~

Spis treści

Spis treści	2
1. Imię i nazwisko	
2. Wykształcenie i stopnie naukowe	
3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych	
4. Bibliometryczne podsumowanie dorobku naukowego	
5. Osiągnięcie będące podstawą ubiegania się o stopień doktora habilitowanego	
5.1 Tytuł osiągnięcia naukowego	4
5.2 Lista publikacji osiągnięcia naukowego	4
5.3 Omówienie celu naukowego ww. prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ew zastosowania	ventualnego 4
5.3.1 Superrozlewanie (H1–H3)	
5.3.2 Durotaksja (H4) 5.3.3 Powierzchniowe Nanonecherzyki (H5)	
5.3.4 Podsumowanie znaczenia publikacji H1–H5	
5.3.5 Bibliografia	16
6. Omówienie innych osiągnięć naukowych	
6.1 Badania niezwiązane z tematem osiągnięcia naukowego	
6.2 Referaty	
6.3 Kierownik projektów badawczych realizowanych w IFPAN	
6.4 Stypendia i nagrody	
6.5 Wizyty naukowe (dłuższe niż miesiąc)	
6.6 Badacz wizytujący	
7. Działalność na rzecz społeczności naukowej	29
7.1 Działalność recenzencka	
7.2 Członkostwa	
7.3 Działalność dydaktyczna	
7.4 Uczestnictwo w komisjach egzaminacyjnych	
7.5 Działalność edytorska	
7.6 Działalność popularyzatorska	

1. Imię i nazwisko

Panagiotis Theodorakis

2. Wykształcenie i stopnie naukowe

- Doktorat z Nauk i Inżynierii Materiałowej
 Zakład Nauk i Inżynierii Materiałowej, Uniwersytet w Janinie, Grecja (2008)
 Tytuł rozprawy: Symulacje Monte Carlo stopów polimerówych o różnorodnej architekturze
 Promotor: Prof. Apostolos Avgeropoulos
 Promotor Pomocniczy: Prof. Constantinos Vlahos
- Magisterium z Nauk i Inżynierii Materiałowej
 Zakład Nauk i Inżynierii Materiałowej, Uniwersytet w Janinie, Grecja (2004)
 Tytuł rozprawy: Badania teoretyczne nanorurek węglowych z zastosowaniem symulacji kompuetrowych
 Promotor: Prof. Efthimios Kaxiras

3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych

o Październik 2015 – teraz:	Adiunkt, Instytut Fizyki Polskiej Akademii Nauk, Warszawa, Polska
o Styczeń 2013 – Październik 2015:	<i>Pracownik naukowo-badawczy</i> (post-doc), Imperial College London, Londyn, Wielka Brytania (we współpracy z Prof. Omarem Matarem, Prof. Richardem Crasterem, and Prof. Erichem Müllerem)
○ Listopad 2010 – Październik 2012:	<i>Pracownik naukowo-badawczy</i> (post-doc), Uniwersytet w Wiedniu oraz Uniwersytet Techniczny w Wiedniu, Wiedeń, Austria (we współpracy z Prof. Christophem Dellago and Prof. Gerhardem Kahlem)
o Marzec 2008 – Październik 2010:	<i>Pracownik naukowo-badawczy</i> (stypendysta Towarzystwa Maxa Plancka), Instytut Maxa Plancka Badań Polimerów oraz Uniwersytet Johana Gutenberga w Moguncji, Moguncja, Niemcy (we współpracy z Prof. Kurtem Binderem and Prof. Wolfgangiem Paulem)

4. Bibliometryczne podsumowanie dorobku naukowego

Open Researcher and Contributor ID (ORCID): **0000-0002-0433-9461** Dane bibliometryczne:

- Web of Science (22 Marca 2021r.):
 - Researcher ID: **B-4019-2011**
 - Opublikowane artykuły w czasopismach: 64
 - Całkowita liczba cytowań: 789 (639 bez autocytowań)
 - Wskaźnik Hirscha: 16
 - Google Scholar (22 Marca 2021r.):
 - Całkowita liczba cytowań: 1039
 - Wskaźnik Hirscha: 20
 - Wskaźnik i-10: 35

5. Osiągnięcie będące podstawą ubiegania się o stopień doktora habilitowanego

5.1 Tytuł osiągnięcia naukowego

Nanokropelki i Nanopęcherzyki na Stałych Podłożach: Symulacje Dynamiki Molekularnej Zjawisk Zachodzących na Granicach Faz.

5.2 Lista publikacji osiągnięcia naukowego

H1. P. E. Theodorakis, E. A. Müller, R. V. Craster, O. K. Matar, "Modelling the superspreading of surfactant-laden droplets with computer simulation", *Soft Matter* 11, 9254 (2015)

H2. P. E. Theodorakis, E. A. Müller, R. V. Craster, O. K. Matar, "Superspreading: Mechanisms and molecular design", *Langmuir* 31, 2304 (2015)

H3. **P. E. Theodorakis**, E. R. Smith, E. A. Müller, "Spreading of aqueous droplets with common and superspreading surfactants. A molecular dynamics study", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 581, 123810 (2019)

H4. P. E. Theodorakis, S. A. Egorov, A. Milchev, "Stiffness-guided motion of a droplet on a solid substrate", *Journal of Chemical Physics* 146, 244705 (2017)

H5. Z. Che, P. E. Theodorakis, "Formation, dissolution, and properties of surface nanobubbles", *Journal of Colloid* and Interface Science 487, 123 (2017)

5.3 Omówienie celu naukowego ww. prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego zastosowania

Fascynujące zjawiska, zachodzące na styku faz między stałym podłożem a znajdującymi się na nich nanokropelkami (ciecz) lub nanopęcherzykami (gaz), mają szerokie zastosowanie w technologiach powlekania, katalizy i elektrolizy, przy redukcji siły dociskowej powietrza, w systemach intensywnego wydobycia ropy naftowej oraz w transporcie leków i herbicydów [1-3]. Przykładami takich zjawisk są: niezwykle szybkie rozlewanie się (tzw. superrozlewanie) na hydrofobowej powierzchni kropli wody zawierającej związki powierzchniowo czynne (tzw. surfaktanty) [H1-H3] oraz swobodny ruch kropli płynu po powierzchni podłoża o zmiennej twardości (tzw. durotaksja) [H4]. Zachowanie materii na styku faz bywa niekiedy sprzeczne z teoretycznymi przewidywaniami, czego przykładem jest kilkugodzinna (a nawet kilkudniowa!) stabilność na stałym podłożu nanopęcherzyków, które według teorii Rayleigh-Plesset powinny ulec rozpuszczeniu w czasie poniżej sekundy od powstania [H5]. To pokazuje złożoność mechanizmów zjawisk na granicy faz, których wiele aspektów, pomimo szeroko zakrojonych badań, wciaż pozostaje niepoznanych. Wysoka rozdzielczość (nawet w skali atomowej) metod dynamiki molekularnej (ang. molecular dynamics, MD) pozwala budować modele układów molekularnych złożonych z dowolnych substancji, a następnie z dużą dokładnością śledzić przebieg zachodzacych w nich procesów, co jest nieosiągalne ani w przypadku badań eksperymentalnych, ani symulacji z zastosowaniem mechaniki ośrodków ciągłych [4-7]. W niniejszej rozprawie habilitacyjnej przedstawie i omówie wyniki badań, z zastosowaniem symulacji dynamiki molekularnej, przeprowadzonych dla modeli w submolekularnej (tzw. gruboziarnistej) i pełno-atomowej rozdzielczości nanokropelek i nanopęcherzyków na stałych podłożach. Ich analiza pozwoliła na poznanie i lepsze zrozumienie mechanizmów szeregu zjawisk na granicy ich faz oraz wskazanie determinujących je czynników na poziomie submolekularnym [H1-H5].

Symulacje dynamiki molekularnej pozwoliły nam jako pierwszym zaobserwować mechanizm superrozlewania się kropli wody zawierającej cząsteczki surfaktantu na hydrofobowym podłożu [H1–H3], który od ponad sześćdziesięciu lat pozostawał naukową zagadką [8,9]. Co więcej, dzięki dogłębnej analizie wyników badań dla różnych typów związków powierzchniowo czynnych, zidentyfikowaliśmy kluczowe właściwości surfaktantów, mające wpływ na wydajność procesu rozlewania się kropli wody. Ta nowa wiedza pozwala na racjonalne projektowanie surfaktantów o właściwościach rozlewających krople wody, optymalnych dla konkretnych zastosowań w przemyśle [1].

Stosując gruboziarniste modele dynamiki molekularnej do badań nad ruchem kropli na podłożu o zmiennej twardości, byliśmy w stanie wskazać na poziomie mikroskopowym mechanizm ruchu durotaktycznego oraz kluczowe parametry (tj. gradient twardości i poziom zwilżalności podłoża oraz wielkość i lepkość kropli), których kalibracja jest niezbędna

do optymalizacji tego procesu [H4]. Otrzymane wyniki mogą posłużyć do budowania algorytmów optymalizujących szereg procesów przemysłowych w skali mikro, m.in. do kontrolowania ruchu kropli w urządzeniach mikrofluidycznych i mikroreaktorach [10]. Nasze badania wpłynęły również na lepsze zrozumienie procesu durotaksji, zachodzącego w układach biologicznych, na przykład w trakcie ruchu komórek po powierzchni tkanek [11].

Z kolei stosując pełno-atomowe modele dynamiki molekularnej do badania procesów tworzenia się na stałym podłożu i rozpuszczania powierzchniowych nanopęcherzyków, zidentyfikowaliśmy szereg parametrów kluczowych dla ich wydajnego tworzenia i stabilności [H5]. Poza wskazaniem mechanizmów zjawisk z udziałem nanopęcherzyków, wysoka rozdzielczość przeprowadzonych symulacji pozwoliła nam wyznaczyć ich właściwości fizyczne (m.in. napięcie powierzchniowe), będące nie do uchwycenia w badaniach eksperymentalnych [R1]. Otrzymane wyniki znacząco poszerzyły wiedzę na temat zachowania powierzchniowych nanopęcherzyków, niezbędną do precyzyjnej kalibracji procesów przemysłowych przy produkcji piankowych nanokompozytów, plazmonicznych nanocząstek i nanoporowatych filmów oraz urządzeń odprowadzających ciepło podczas wrzenia i redukujących siłę dociskową powietrza [12–19].

5.3.1 Superrozlewanie (H1-H3)

Superrozlewanie obserwujemy, kiedy kropla wody, zawierająca związki powierzchniowo czynne, w zaskakująco szybkim tempie (stad przedrostek "super") rozlewa się na powierzchni hydrofobowego podłoża [1,20,R2]. Surfaktanty o takich właściwościach (nazywane superrozlewaczami) zbudowane są zwykle z trisiloksanowej hydrofobowej "głowy" oraz hydrofilowego "ogona" bedacego eterem alkilowym, obecnym w strukturze wielu standardowych (tj. nie superrozlewających), zazwyczaj liniowych surfaktantów (Ilustracja 1) [21]. Superrozlewające surfaktanty bazujące na trisiloksanie posiadają charakterystyczny kształt litery T. Zgodnie z prawem Tannera, promień kropli (R) w czasie (t) jej rozlewania skaluje się jak $R \sim t^a$, gdzie wykładnik potęgowy rozlewania (a) w przypadku standardowych surfaktantów wynosi zaledwie ~0,1. W przypadku superrozlewaczy wartość a sięga jedności (Ilustracja 2), co potwierdziły badania eksperymentalne [22,23] i teoretyczne oraz nasze symulacje molekularne [5,H2]. Pomimo szeroko zakrojonych badań eksperymentalnych, dzięki którym określono wpływ szeregu czynników na superrozlewanie, takich jak: prędkość parowania kropli [24], wilgotność otoczenia [25], pH [26], wpływ struktury i stężenia surfaktantu [27, 28], efekt jego starzenia się [29], zachowanie mieszanin różnych surfaktantów [30, 31], hydrofobowość podłoża [25, 32] i temperatury otoczenia [27, 38], mechanizm superrozlewania ani właściwości surfaktantów kluczowych dla tego procesu nie zostały odkryte. Jednym z pytań, na które szukaliśmy odpowiedzi było, dlaczego charakterystyczne parametry opisujące rozlewanie się kropli (tj. prędkość procesu oraz kąt zwilżania kropli) w przypadku superrozlewania najpierw rosną, a następnie maleją ze wzrostem stężenia surfaktantu [22]?



Ilustracja 1 Lewy panel: Struktura superrozlewającego krople wody surfaktantu T3E7.5 (nazwa handlowa: Silwet-L77) w kształcie litery T, składającego się z trzech grup siloksanowych (hydrofobowa "głowa") oraz średnio siedmiu i pół grup etoksylowych (hydrofilowy "ogon"); **Prawy panel**: Struktura zwykłego liniowego surfaktantu C10E3 składającego się z dziesięcioczłonowego łańcucha alkilowego (hydrofobowy "ogon") oraz trzech grup etoksylowych (hydrofilowa "głowa"). W naszych badaniach wzięliśmy również pod uwagę T-kształtny surfaktant o krótszym ogonie: T3E3 oraz kombinacje liniowych surfaktantów: C10E8, C12E5 i C12E6. Ilustracja pochodzi z publikacji H3.

Zdając sobie sprawę z potencjału i szerokiej gamy zastosowań zjawiska superrozlewania, postanowiliśmy się przyjrzeć temu procesowi W skali cząsteczkowej, przy pomocy symulacji dynamiki molekularnej. Wybraliśmy model gruboziarnisty, w którym każda czasteczka (w naszym wypadku: wody i badanego surfaktantu) reprezentowana była przez zbiór centrów reakcji (kulek) odpowiadających konkretnym grupom chemicznym. Dzięki temu mogliśmy przeprowadzić symulacie dla wystarczajaco dużych kropli w skalach czasowych zdolnych uchwycić proces transportu cząsteczek surfaktantu w ich wnętrzu, na którym jak się później okazało, opiera się mechanizm superrozlewania.

W odróżnieniu od dotychczas stosowanych do badań nad rozlewaniem symulacji z zastosowaniem mechaniki ośrodków ciągłych



Ilustracja 2 Schematyczny rysunek kropli wody zawierających cząsteczki zwykłego (**lewy panel**) i superrozlewającego (**prawy panel**) surfaktantu w trakcie procesu rozlewania się na powierzchni stałego podłoża. Zgodnie z prawem *Tannera*, promień kropli (*R*) w czasie jej rozlewania się (*t*) skaluje się jak $R \sim t^{\alpha}$, gdzie wykładnik potęgowy rozlewania (α) w przypadku zwykłych i superrozlewających surfaktantów wynosi odpowiednio ~0,1 i 1. Ilustracja pochodzi z publikacji R4.

[5], symulacje dynamiki molekularnej pozwalają na bardziej szczegółowe śledzenie ewolucji modelowanego układu, tj. śledzić ruch poszczególnych cząsteczek w trakcie całego przebiegu (tj. wzdłuż tzw. trajektorii) symulacji, kontrolując jednocześnie jej warunki (np. parametry termodynamiczne).

Dzięki zastosowaniu odpowiedniego pola siłowego i dostępowi do wystarczających zasobów komputerowych byliśmy w stanie po raz pierwszy zaobserwować zarówno mechanizm superrozlewania jak i wskazać główne czynniki wpływające na wydajność tego procesu [H1–H3].

Zastosowane potencjały pola siłowego oparte zostały na metodzie SAFT (*ang.* Statistical Associating Fluid Theory), w której analitycznie sparametryzowane na podstawie danych eksperymentalnych (tj. diagramów fazowych czystych składników) równanie stanu opisuje niekowalencyjne oddziaływania międzycząsteczkowe przy pomocy potencjału *Mie* [34, 35], zaś wiązania i kąty pomiędzy kulkami tworzącymi daną cząsteczkę, opisane są potencjałami harmonicznymi. Tak sparametryzowane pole siłowe z dużą dokładnością odtwarzało oddziaływania ciecz–ciecz oraz ciecz–ciało stałe (tj. pomiędzy cząsteczkami wody, surfaktantu i podłoża) z uwzględnieniem szeregu niekowalencyjnych oddziaływań uchwyconych przez SAFT [36–44]. Potencjały oddziaływań otrzymane w ten sposób dla różnorodnych grup chemicznych, pozwoliły nam symulować różne rodziny surfaktantów i ich mieszaniny. Uważnie monitorując zgodność makroskopowych właściwości symulowanych układów z odpowiednimi parametrami, otrzymanymi eksperymentalnie dla czystych składników badanych substancji [39], potwierdziliśmy wiarygodność zastosowanego pola siłowego [H1,H2].

Dzięki tak dokładnie sparametryzowanemu polu siłowemu byliśmy w stanie zaobserwować przebieg rozlewania się kropli i tworzenia się w jej wnętrzu agregatów cząsteczek surfaktantów oraz wyznaczyć jej napięcie powierzchniowe (**Ilustracje 3** i **4**) [H1–H3].

Jedna kulka wody w zastosowanym modelu gruboziarnistym reprezentowała jej dwie cząsteczki. Model trisiloksanu składał się z dwóch obwodowych kulek reprezentujących grupę ((CH₃)₃–Si–O_{1/2}) oraz centralną kulkę grupy (O_{1/2}– (CH₃)–Si–O_{1/2}), zaś modele hydrofobowych łańcuchów alkilowych i hydrofilowych eterów alkilowych zbudowane były z kulek reprezentujących odpowiednio grupy (–CH₂–CH₂–CH₂–) i (–CH₂–O–CH₂–). Model uwzględniał również masę każdej kulki, na którą składały się masy atomowe budujących ją atomów. Podłoże, na którym rozlewać się miały krople wody pod wpływem surfaktantu, zostało wbudowane do symulacji w sposób domyślny (*ang.* implicit representation) poprzez integrację potencjału *Mie* dla podłoża o nieskończonej grubości. Szczegóły dotyczące formuły i kluczowych parametrów użytego pola siłowego znajdują się w publikacjach H1–H3.

Kulki, ułożone w różnorodnych konfiguracjach i liczbie, pozwoliły nam na zbudowanie i zbadanie właściwości pokaźnej biblioteki klasycznych i superrozlewających surfaktantów, których przykłady znajdują się na **Ilustracjach 3** i **4**.



llustracja **3** (a) Gruboziarnisty (każda kulka w danym kolorze reprezentuje konkretną grupę chemiczną) model SAFT cząsteczki wody (z jedną lub dwiema cząsteczkami wody przypisanymi jednej kulce) oraz standardowego liniowego surfaktantu. Ilustracja z publikacji 38; (b) Diagram fazowy pochodzący z eksperymentu z udziałem czystego surfaktantu C10E4 z naniesionymi odpowiednimi wycinkami z trajektorii symulacji dynamiki molekularnej modelu SAFT zbudowanego dla tego surfaktantu. Ilustracja z publikacji 38; (c) Diagram fazowy pochodzący z eksperymentu z udziałem czystego surfaktantu Silwet-L77 z naniesionymi odpowiednimi wycinkami z trajektorii symulacji dynamiki molekularnej modelu SAFT zbudowanego dla tego surfaktantu. Silwet-L77 z naniesionymi odpowiednimi wycinkami z trajektorii symulacji dynamiki molekularnej modelu SAFT zbudowanego dla tego surfaktantu. Ilustracja z publikacji H1; (d) Napięcie powierzchniowe (γ) w funkcji stężenia surfaktantu na powierzchni kropli (Γ) w przypadku klasycznego surfaktantu C10E4. Niezamalowane symbole wskazują na dane eksperymentalne, a zamalowane pochodzą z naszych symulacji. Ilustracja pochodzi z publikacji 38 i R4.

Zastosowanie gruboziarnistego pola siłowego SAFT umożliwiło nam symulacje odpowiednio dużych (tj. o średniej wielkości 8×10^4 kulek) kropli wody i dzięki temu zaobserwowanie adsorpcji cząsteczek surfaktantu na powierzchni styku faz, kluczowej w mechanizmie superrozlewania. Wysymulowanie całkowitego rozlania się kropli wody wymagało dwumiesięcznych obliczeń na karcie graficznej K40 GPGPU (*ang.* General Purpose Graphics Processing Unit). W toku pracy nad tym projektem pokazaliśmy, że połączenie symulacji z zastosowaniem mechaniki ośrodków ciągłych i dynamiki molekularnej jest rozwiązaniem znacznie zmniejszającym potrzeby mocy obliczeniowej symulacji procesu rozlewania i pozwala na badania nawet makroskopowych kropli. Wyniki tych symulacji, choć nie zostały uwzględnione w niniejszej rozprawie habilitacyjnej, są opublikowane w artykule R3.

Zastosowany w symulacjach układ składał się z kropli wody, z zawartymi w niej cząsteczkami surfaktantu, znajdującej się na gładkiej powierzchni podłoża. Pozwalało to uniknąć wpływu struktury podłoża (np. efektu przypinania) na przebieg procesu rozlewania się kropli (**Ilustracja 4**). Tak zbudowany system poddany został serii symulacji dynamiki molekularnej w zespole kanonicznym o temperaturze pokojowej.

Zanim przejdę do omówienia wyników badań superrozlewania, chciałbym zaznaczyć, że według przeprowadzonej przez nas analizy skalowania, niektóre wartości charakteryzujące badany układ (np. kąt zwilżania) od pewnego progu wartości nie zmieniają się ze wzrostem wielkości kropli. Wartość takiego progu zależy od użytego modelu i w naszym przypadku (pola siłowego opartego na metodzie SAFT) wynosiła ona 65 000 kulek [H1]. Co więcej, w przypadku kropli zawierających cząsteczki surfaktantu należy pamiętać, że krytyczne stężenie agregacji surfaktantu (*ang.* Critical Aggregation Concentration, CAC) liczone masowo (*wt%*) jest odwrotnie proporcjonalne do promienia kropli wody (*R*) [H2]. Skalowanie *wt%* ~ 1/R jest szczególnie istotne przy badaniu nanokropelek, ale ma również znaczenie w przypadku mililitrowych kropli i mogło wpływać na wcześniej odnotowane rozbieżności pomiędzy wynikami pochodzącymi z symulacji i eksperymentów. Znając tę zależność, mogliśmy porównywać wyniki otrzymane dla kropli różnych



llustracja 4 Podsumowanie wyników otrzymanych z symulacji dynamiki molekularnej superrozlewania z użyciem modelu SAFT. (a) Przebieg procesu superrozlewania (a \rightarrow b \rightarrow c) z udziałem (T-kształtnego) surfaktantu Silwet-L77 i powolniejszego rozlewania z udziałem zwykłych surfaktantów: T-kształtnego, zbudowanego z alkilowej "głowy" i etoksylowego "ogona" (d \rightarrow e \rightarrow f), zlinearyzowanego Silwetu-L77 (g \rightarrow h \rightarrow i) oraz linearnego zbudowanego z alkilowej "głowy" i etoksylowego "ogona" (d \rightarrow e \rightarrow f), zlinearyzowanego wycinki trajektorii symulacji dynamiki molekularnej zostały uchwycone w czasie 0τ (a, d, g, j), $7 \times 10^4 \tau$ (b, e, h, k) oraz $14 \times 10^4 \tau$ (c, f, i, l), gdzie τ jest zredukowaną jednostką czasu. Pomarańczowe i czerwone kulki odpowiadają hydrofobowym a niebieskie hydrofilowym grupom funkcyjnym, zaś woda reprezentowana jest za pomocą turkusowych kulek. Ilustracja pochodzi z publikacji H2. (b) Schematyczny rysunek mechanizmu procesu superrozlewania się kropli wody pod wpływem surfaktantu Silwet-L77. Dominujący kierunek adsorpcji w kolejnych etapach procesu zaznaczony jest dużymi strzałkami. Superrozlewanie zachodzi, kiedy cząsteczki surfaktantu zaadsorbowane na powierzchni styku faz ciecz-gaz (LV) migrują przez linię styku (CL) do powierzchni styku kropli z podłożem (SL) i na nim adsorbują. W konsekwencji nowe cząsteczki surfaktantu migrują z wnętrza kropli i obsadzają wolne miejsca na powierzchni styku LV. Ilustracja z publikacji H1. (c) Ewolucja wysokości kropli w czasie procesu superrozlewania. Odpowiednie wycinki z trajektorii są oznaczone literami a – h. Stężenie surfaktantu w tej symulacji wynosiło 6.3×CAC, gdzie CAC to krytyczne stężenie agregacji surfaktantu. Ilustracja pochodzi z publikacji H1 i R4.

wielkości i wiarygodnie charakteryzować właściwości symulowanych nanokropelek w odniesieniu do danych eksperymentalnych, otrzymanych dla większych kropli.

Dzięki możliwości śledzenia ruchu poszczególnych cząsteczek wzdłuż całej trajektorii symulacji dynamiki molekularnej, byliśmy w stanie zidentyfikować poszczególne etapy procesu rozlewania się kropli, a następnie wskazać mechanizm, według którego inicjują go cząsteczki surfaktantu (**Ilustracja 4b**). Zgodnie z wynikami wcześniejszych badań [5], pierwszym etapem procesu superrozlewania jest adsorpcja cząsteczek surfaktantu na powierzchni podłoża, po ich uprzednim przemieszczeniu się z powierzchni styku faz ciecz–gaz przez tzw. linię styku (tj. zamkniętą krzywą wyznaczającą granicę pomiędzy fazami gazową, ciekłą i stałą) [H2].

Zaobserwowaliśmy wzmożoną migrację superrozlewaczy poprzez linię styku w porównaniu ze zwykłymi surfaktantami [H3], czego konsekwencją jest drugi etap, charakteryzujący się niedoborem cząsteczek surfaktantu zarówno na powierzchniach styku faz ciecz–gaz (*ang.* liquid–vapour, LV) jak i ciało stałe–ciecz (*ang.* solid–liquid, SL). Trzecim etapem jest spontaniczne uzupełnianie powierzchni kropli LV i SL nowymi cząsteczkami surfaktantu z wnętrza kropli aż do osiągnięcia stanu równowagi. To właśnie zdolność do wydajnego uzupełniania powierzchni styku faz cząsteczkami surfaktantu z wnętrza kropli, wynikająca ze zmniejszonej tendencji do agregacji superrozlewaczy (w porównaniu do zwykłych surfaktantów), jest odpowiedzialna za ich zdolność do superrozlewania kropli wody na hydrofobowych powierzchniach (**Ilustracja 4**) [H3]. Klasyczne surfaktanty silniej oddziałują hydrofobowo, przez co chętniej tworzą agregaty (np. micele) wewnątrz kropli, aniżeli migrują ku jej powierzchni.

Dodatkowym sukcesem przeprowadzonych symulacji, było uchwycenie formowania się dwuwarstw w procesie superrozlewania [H1–H3], których obecność odnotowano już wcześniej w badaniach eksperymentalnych [22, 46]. Dzięki łatwości, z jaką można zmieniać skład i kształt cząsteczek w symulacjach komputerowych, mogliśmy przeanalizować właściwości różnorodnych surfaktantów. Wszystkie zbadane przez nas surfaktanty (klasyczne i te superrozlewające) były zdolne tworzyć dwuwarstwy przy linii styku [H2]. Surfaktanty w kształcie litery T znacznie łatwiej rozlewały krople wody, pomimo luźniejszego upakowania na powierzchniach styku faz LV i SL, w porównaniu z klasycznymi, liniowymi surfaktantami [H3]. Z kolei, skrócenie łańcuchów surfaktantu przyspieszało dyfuzję jego cząsteczek i wpływało na zmniejszenie kąta zwilżania kropli, ale miało marginalny wpływ na proces rozlewania. Finalnie okazało się, że główną determinantą superrozlewania kropli wody jest nie kształt a odpowiedni skład chemiczny surfaktantu, który jest do niej dodany [H2].



llustracja 5 Pole powierzchni kropli w funkcji czasu obliczony dla szeregu surfaktantów z **llustracji 4**. Niebieskie okienko przedstawia charakterystyczny pik o wartości 1 funkcji potęgowego wykładnika rozlewania (α) dla surfaktantu Silwet-L77. Ilustracja pochodzi z publikacji H2.

[H3].

Dużym sukcesem modelu SAFT użytego w tych badaniach było odtworzenie charakterystycznego piku o wartości 1 potęgowego wykładnika rozlewania kropli (a) w funkcji stężenia surfaktantu dla superrozlewaczy oraz wartości zbiegajacych do 0,1 dla zwykłych surfaktantów, zgodnie z prawem Tannera ($R(kropli) \sim t^{\alpha}$) (**Hustracja 5**). W superrozlewających przypadku surfaktantów, zaobserwowaliśmy (uchwycony również w badaniach eksperymentalnych) gwałtowny wzrost predkości rozlewania (superrozlewanie) wraz ze wzrostem stężenia surfaktantu aż do osiągnięcia maksymalnej wartości krytycznego stężenia agregacji (CAC), po którym następuje stopniowe spowolnienie procesu [H2]. Przeprowadzone symulacje pozwoliły ustalić, że powodem spowolnienia dla wysokich steżeń surfaktantu jest nadmierne zagęszczenie jego cząsteczek wewnątrz kropli, które utrudnia dyfuzję cząsteczek surfaktantu na powierzchnie styku faz, powodując opóźnienia w uzupełnianiu powierzchni kropli nowymi cząsteczkami

Podsumowując, wykonaliśmy szereg symulacji dynamiki molekularnej z polem siłowym SAFT modelu gruboziarnistego kropli wody, rozlewającej się w różnym stopniu na hydrofobowym podłożu w obecności różnorodnych surfaktantów. W oparciu o analizę wyników tych badań, wskazaliśmy właściwości badanych surfaktantów o kluczowym znaczeniu dla mechanizmu rozlewania się kropli wody, a następnie na ich podstawie przedstawiliśmy szereg zasad projektowania surfaktantów o pożądanych właściwościach (np. superrozlewających), zawartych w publikacjach H1–H3. Ponadto, przy okazji badań nad superrozlewaniem, udało nam się opracować bardziej precyzyjną metodę wyznaczania kąta zwilżania kropli, opartą na analizie krzywizny jej powierzchni styku. Opracowaliśmy też nowy protokół symulacyjny, łączący obliczenia z zastosowaniem mechaniki ośrodków ciągłych i dynamiki molekularnej, który znacznie zmniejszając potrzeby mocy obliczeniowej symulacji, pozwala badać proces rozlewania się nawet makroskopowych kropli [R3]. Wyniki powyższych badań zostały opisane m.in. w przeglądowej publikacji [R4] (gościnny artykuł w wydaniu specjalnym czasopisma *Fluids*), oraz znalazły się na okładkach czasopism *Soft Matter* [H1] i *Langmuir* [R3].

5.3.2 Durotaksja (H4)

Innowacyjne technologie, stosujące konwersję energii albo bazujące na nanonapędach, znacząco skorzystałaby z możliwości sterowania nanokropelkami spływającymi po powierzchni urządzeń [7,11,47–52]. Kontrolowany ruch kropli mógłby odbywać się w kierunku gradientu jakiejś właściwości powierzchni, na przykład napięcia elektrycznego, temperatury, składu chemicznego [48, 53–56] lub topografii podłoża [57–61]. Jednym z rozwiązań jest *durotaksja*, pod której nazwą kryje się zlepek słów pochodzenia łacińskiego [*lac. durus* – twardy] i greckiego [*gr. taxis* – ukierunkowany

ruch], oznaczający reakcję ruchową swobodnie poruszających się obiektów, na przykład komórek, zachodzącą pod wpływem różnic w twardości podłoża. W przypadku ludzkich komórek mięśni gładkich i fibroblastów, jest to ruch w kierunku obszaru podłoża o większej twardości, przy czym wraz ze wzrostem twardości zdolność do migracji komórek, maleje [62]. Uważa się, że tak w przypadku komórek jak i nanokropelek oraz innych nanoobiektów (np. nanopłatków), za zjawisko durotaksji odpowiedzialne są oddziaływania *van der Waalsa* [11,63]. W niniejszej rozprawie habilitacyjnej skupię się na omówieniu migracji durotaktycznej nanokropelek [H4], której natura i mechanizm ruchu zostały zbadane przy pomocy serii wielkoskalowych symulacji dynamiki molekularnej w zespole kanonicznym z zastosowaniem pola siłowego modelu gruboziarnistego.



Ilustracia 6 Górny panel: Kształt kropli na twardym podłożu o rosnącej (od wartości ε_{sp} 0,3 do 0,7) sile przyciągających oddziaływań potencjału Lennarda-Jonesa na powierzchni styku między kroplą a podłożem. Środkowy panel: Wpływ twardości podłoża rosnącej wzdłuż osi x, z punku A (o najniższej twardości - kolor czerwony) do B (o najwyższej twardości kolor niebieski) na kształt "siedzącej" na nim kropli. W obu przypadkach (A i B) oddziaływania między kropla a podłożem są takie same. Dolny panel: Przykład konfiguracji początkowej układu do badań migracji durotaktycznej nanokropelki. kolorów od Gradient czerwonego do niebieskiego odzwierciedla wzrost twardości podłoża wzdłuż osi x. Ilustracja pochodzi z publikacji H4.

Ilustracja 6 przedstawia zbudowany przez nas układ do badań nad durotaksją nanokropelki, składający się z liczby (N_p) łańcuchów polimerowych o długości (N) oraz z podłoża, którego gradient twardości zmieniał się wzdłuż osi x. Wybrane do badań pole siłowe FENE–LJ opierało się na potencjale *Lennarda-Jonesa* (LJ), według którego oddziaływały wszystkie kulki modelu gruboziarnistego oraz na skończenie rozszerzalnym nieliniowo elastycznym (*ang.* finitely extensible nonlinear elastic, **FENE**) potencjale trzymającym razem kulki budujące poszczególne łańcuchy polimerowe [64]. Ponieważ lepkość kropli w użytym modelu była proporcjonalna do długości łańcuchów tworzących ją polimerów, kalibrowanie lepkości odbywało się poprzez zmianę wartości *N*. Podłoże stanowiła warstwa kulek,



Ilustracja 7 (a) Średnia prędkość kropli *versus* gradient twardości podłoża dla wartości sił przyciągających oddziaływań potencjału *Lennarda-Jonesa* na powierzchni styku między kroplą a podłożem (ε_{sp}) w przedziale 0,3–0,7. Kolorowy pasek po prawej stronie wskazuje prawdopodobieństwo durotaksji (tj. przemieszczenia się kropli z punktu A do B na środkowym panelu Ilustracji 6) w trakcie symulacji. (b) Średnia prędkość kropli *versus* siła przyciągających oddziaływań potencjału *Lennarda-Jonesa* na powierzchni styku między kroplą a podłożem dla trzech stopni (1,0, 2,0 i 2,7) twardości podłoża. Kolorowy pasek – patrz punkt (a). (c) Średnia prędkość kropli *versus* siła przyciągających oddziaływań potencjału *Lennarda-Jonesa* na powierzchni styku między kroplą a podłożem dla trzech stopni (1,0, 2,0 i 2,7) twardości podłoża. Kolorowy pasek – patrz punkt (a). (c) Średnia prędkość kropli *versus* siła przyciągających oddziaływań potencjału *Lennarda-Jonesa* na powierzchni styku między kroplą a podłożem dla trzech stopni (1,0, 2,0 i 2,7) twardości podłoża. Kolorowy pasek – patrz punkt (a). (c) Średnia prędkość kropli *versus* siła przyciągających oddziaływań potencjału *Lennarda-Jonesa* na powierzchni styku między kroplą a podłożem tła trzech rozmiarów kropli. Małe, średnie i duże krople składają się z odpowiednio 100, 600 i 4800 łańcuchów, z których każdy zbudowany jest z dziesięciu kulek. Ilustracja pochodzi z publikacji H4.

których gradient twardości osiągnięto poprzez zmianę stałej siłowej potencjału harmonicznego tak, aby utrzymywał on kulki na ich równowagowych pozycjach (**Ilustracja 6**, środkowy panel). Szczegółowe informacje techniczne dotyczące powyższego modelu są dostępne w publikacji H4.



Ilustracja 8 Zależność średniej prędkości kropli w ruchu durotaktycznym (v) od lepkośći kropli. Proszę zwrócić uwagę, że lepkość jest proporcjonalna do długośći łańcuchów (*N*). Wielkość kropelek: 1000, 6000, i 48000 kulek. Niepublikowane dane.

Kierunek ruchu durotaktycznego (z miękkiego do twardego obszaru lub na odwrót), jako że wciąż niezbadany dla wielu układów i przez to pozostający tematem naukowej dysputy, stał się jednym z głównych zagadnień tego projektu. Od paru lat wiadomo, że w przypadku ruchu na miekkich podłożach [7] kropla spontanicznie przemieszcza się w kierunku obszaru o najwyższej miękkości, zaś poruszając się po twardych podłożach kropla migruje do obszaru o najwyższej twardości [11, 62]. Przykładem durotaktycznego reagowania na zmiany twardości jest migracja fibroblastów do sztywniejszych, zwłóknieniowych regionów trzustki, prowadzaca do przerzutów w przebiegu jej nowotworu. Nasze badania potwierdziły tę zależność również dla przypadku nanokropelki poruszającej się po twardym podłożu (Ilustracja 6) oraz pozwoliły na wskazanie szeregu parametrów wpływających na przebieg durotaksji. Analizując średnią prędkość kropli, wykazaliśmy, że jej durotaktyczny ruch jest tym wydajniejszy, im wyższy jest gradient twardości podłoża (Ilustracja 7a), silniejsze

oddziaływanie między kroplą i podłożem (**Ilustracja 7b**), a także, im mniejsza jest sama kropla (**Ilustracja 7c**) oraz jej lepkość (**Ilustracja 8**). Zaobserwowaliśmy też, że wpływ lepkości na ruch durotaktyczny jest większy dla dużych kropli, zaś dla bardzo małych kropelek (tj. składających z 1000 kulek), istnieje wartość graniczna wydajności durotaksji. Powyższe wyniki zostały szerzej przedyskutowane w publikacji H4.

Ważnym wynikiem przeprowadzonych symulacji dynamiki molekularnej było wskazanie siły napędowej wprawiającej w durotaktyczny ruch badane nanokropelki. Siła ta nie została do tej pory zidentyfikowana ani w badaniach eksperymentalnych, ani teoretycznych, z symulacjami z zastosowaniem mechaniki ośrodków ciągłych włącznie, z powodu niewystarczającej rozdzielczości tych metod w opisie oddziaływań na styku faz ciało stałe-ciecz. Szczegółowa analiza poszczególnych składowych energii zarejestrowanych w trakcie durotaksji kropli na twardym podłożu wykazała, że proces ten jest wyzwalany i kierowany dążeniem systemu do minimalizacji swojej energii. Ten spadek energii wynika głównie z redukcji energii na styku faz ciało stałe–ciecz z powodu wzrostu liczby oddziaływań na styku



Ilustracja **9** Wartości sił przyciągających oddziaływań potencjału *Lennarda-Jonesa* na powierzchni styku między kroplą a podłożem (ϵ_{sp}) (**Iewy panel**) oraz polem powierzchni przylegania kropli do podłoża (**prawy panel**) w funkcji położenia środka ciężkości (*ang.* centre-of-mass-position, com) kropli w trzech badanych przypadkach. W przypadkach 2 i 3, reprezentujących efektywny proces durotaksji, obserwujemy wzrost energii oddziaływań oraz pola powierzchni przylegania kropli do podłoża w miarę jak kropla przemieszcza się w stronę twardszego obszaru. Kiedy ten zysk energetyczny jest zaniedbywalnie niski – tak jak ma to miejsce w przypadku 1 – durotaksja nie zachodzi. Gradient ϵ_{sp} stanowi siłę napędową dla ruchu kropli w procesie durotaksji. Ilustracja pochodzi z publikacji H4.

kropli i podłoża, w miarę przemieszczania się kropli w stronę coraz twardszego obszaru podłoża (**Ilustracja 9**). Dalsze analizy wykazały, że wydajność durotaksji bezpośrednio zależy od gradientu energii na styku faz między kroplą a podłożem, stanowiąc siłę napędową dla ruchu kropli w tym procesie. Ponadto, jak widać na **Ilustracji 10**, powstawanie nowych oddziaływań na styku faz ciało stałe–ciecz, prowadzi do zmniejszenia się kąta zwilżania kropli w trakcie jej ruchu, w kierunku coraz twardszego obszaru podłoża. Monitorując prędkość poszczególnych kulek modelu gruboziarnistego kropli w trakcie jej durotaktycznego przemieszczania się, doszliśmy do wniosku, że ruch kropli nie jest ani postępowo-obrotowy, ani ślizgowy. Ruch kropli można scharakteryzować, jako posuwisto-zwrotny w sekwencji



llustracja **10** (a) Różnice w wartości kąta zwilżania (θ) kropli o promieniu R "siedzącej" na miękkim (*soft*) lub twardym (*stiff*) podłożu. *N* oznacza (stałą = 10 kulek) długość łańcuchów budujących kroplę, zaś N_p jest liczbą tych łańcuchów dla małych (N_p = 100), średnich (N_p = 600) oraz dużych (N_p = 4800) kropli. (b) Profil gęstości w przekroju przez powierzchnię *x*–*z* dla kropli o różnych rozmiarach (N_p = 100, 600, 4800) "siedzących" na miękkim (*soft*) lub twardym (*stiff*) podłożu. Ilustracja pochodzi z publikacji H4.

"dwa kroki do przodu i jeden do tyłu", co wynika z nałożenia na siebie efektu ruchów termicznych cząsteczek budujących kroplę oraz gradientu sztywności podłoża, kierunkującego ruch durotaktyczny.

Podsumowując, przedstawiona powyżej wnikliwa analiza procesu durotaksji kropli na twardym podłożu, możliwa dzięki wysokiej rozdzielczości symulacji dynamiki molekularnej, pozwoliła nam wskazać zarówno mechanizm jak i siłę napędową tego zjawiska. Tak szczegółowa charakterystyka ruchu durotaktycznego pozwoliła nam zdefiniować kluczowe warunki wpływające na wydajność tego procesu, co może zostać wykorzystane w przemyśle stosującym urządzenia mikrofluidyczne i materiały powlekające oraz w biologii i medycynie, na przykład w nowych terapiach antynowotworowych.

5.3.3 Powierzchniowe Nanopęcherzyki (H5)

Powierzchniowe nanopęcherzyki to gazowe obiekty utrzymujące się na powierzchni cieczy lub stałego podłoża. Już ponad dwadzieścia lat temu w pionierskich pracach *Parkera* [65] i *Lou* [66] oraz ich współpracowników znalazły się, pochodzące z badań mikroskopii sił atomowych, obrazy nanopęcherzyków utrzymujących się kilka godzin na powierzchni podłoża krzemowego. Kilkugodzinna stabilność tych pęcherzyków była o tyle zaskakująca, że sprzeczna z obowiązującą teorią Rayleigh–Plesset, według której powinny one ulec rozpuszczeniu w czasie poniżej sekundy od swego powstania, wskutek wysokiego ciśnienia Laplace'a ($\Delta p = 2\gamma/R$, gdzie γ oznacza napięcie powierzchniowe, a *R* promień pęcherzyka) [67]. W kolejnych badaniach eksperymentalnych, nanopęcherzyki utrzymywały się na powierzchni wysoce uporządkowanego grafitu pirolitycznego (*ang.* highly oriented pyrolytic graphite, **HOPG**) nawet kilka dni [68,69]. Biorąc pod uwagę ich wysoką stabilność oraz zdolność do spontanicznego powstawania na powierzchniach, nanopęcherzyki mają znaczący wpływ na wiele gałęzi przemysłu, na przykład w technologiach wymagających redukcji sił wyporu i oporu powietrza, w procesach rozdziału, katalizy i elektrolizy, przy produkcji nanokompozytowych pianek oraz w regulacji transportu w urządzeniach mikrofluidycznych [12-19]. Dwie dekady badań teoretycznych i eksperymentalnych nie zdołały ani uchwycić mechanizmu formowania się nanopęcherzyków, ani zrozumieć fenomenu ich wysokiej stabilności. Co więcej, nawet podstawowe właściwości powierzchniowych



Ilustracja 11 Widok perspektywiczny na przykładowa początkową konfigurację modelu do symulacji formowania się i rozpuszczania nanopecherzyków na powierzchni wysoce uporządkowanego grafitu pirolitycznego (ang. highly oriented pyrolytic graphite, HOPG) zanurzonego w wodzie. Powiększony obszar uwydatnia cząsteczki gazu (azot, N2 - kolor niebieskozielony oraz tlen, O₂ - kolor zielony) rozproszone w wodnym ośrodku (kolor czerwony). Podłoże HOPG (kolor niebieski) na dole pudełka symulacyjnego składa się z trzech warstw atomów węgla, ułożonych w heksagonalną sieć. Ilustracja pochodzi z publikacji H5.

gęstość), nanopecherzyków wcześniej (np. nie zostały zdobyte Doświadczenie scharakteryzowane. podczas wcześniejszych badań nad dynamicznymi procesami z udziałem nanoobiektów, stało się motywacją do wykorzystania wysokiej rozdzielczości symulacji dynamiki molekularnej, do obserwacji procesów z udziałem nanopęcherzyków [H5] w nadziei, że pozwolą one uchwycić mechanizmy ich powstawania i wyjaśnić powód zaskakujaco wysokiej stabilności.

Tym razem zbudowaliśmy pełnoatomowy model badanego układu (Ilustracia 11) z użyciem dwóch standardowych pól siłowych do opisu oddziaływań trzech typów cząsteczek: SPC/E dla wody oraz TraPPE dla azotu i tlenu, zaś dla podłoża dostroiliśmy potencjał Lennarda-Jonesa tak, aby nasz model dokładnie odtwarzał kat zwilżania kropli czystej wody na podłożu HOPG. Tak układ poddaliśmy symulacjom przygotowany dynamiki molekularnej w zespole kanonicznym o temperaturze pokojowej. przeprowadzanych trajektorie Analizujac symulacji zaobserwowaliśmy, że mechanizmem odpowiedzialnym za powstawanie nanopęcherzyków na powierzchni podłoża jest proces nukleacji cząsteczek gazu (tj. mieszaniny azotu i tlenu w proporcjach występujących w powietrzu), któremu sprzyja przesycenie wody gazem. Cząsteczki gazu najpierw równomiernie rozproszone w wodzie, dyfundując, łączą się w klastry (tzw. zarodki nukleacji), które stopniowo rosną przyłączając kolejne cząsteczki (Ilustracja 12). Pęcherzyki najchętniej powstają na

powierzchni podłoża, ponieważ oddziaływania między cząsteczkami gazu i tym podłożem HOPG oraz oddziaływania między cząsteczkami gazu (mieszaniny N₂ i O₂) są energetycznie korzystniejsze niż oddziaływania cząsteczek wody i gazu (**Ilustracja 12a**). Nanopęcherzyki mogą się zderzać i łączyć ze sobą w większe pęcherzyki, pozostając na powierzchni HOPG (**Ilustracja 12b**) albo oderwawszy się od podłoża, wypływać na powierzchnię styku wody i powietrza (**Ilustracja 12c**). Zmiany rozmiarów pęcherzyków w czasie ich powstawania według trzech zaobserwowanych (**Ilustracja 12a-c**) scenariuszy zostały zestawione na wykresach **Ilustracji 13**. Wynika z nich, że pęcherzyki na powierzchni HOPG pozostają stabilne, pomimo ich stopniowego i bardzo powolnego (nieuchwytnego w skalach czasowych naszych symulacji) rozpuszczania (**Ilustracja 14a**). Prędkość rozpuszczania pęcherzyków zależy od osiagniętej przez nie maksymalnej wielkości, a pęcherzyki tych samych rozmiarów rozpuszczają się w tym samym



Ilustracja 12 Trzy scenariusze formowania się powierzchniowych nanopęcherzyków. Poszczególne etapy procesów przedstawione w odcinkach czasu oznaczonych małymi literami od **a** do **h**. (**a**) Nanopęcherzyki formujące się na powierzchni podłoża HOPG. (**b**) Połączenie dwóch nanopęcherzyków w jeden większy, a następnie jego "rozlanie się" na powierzchni podłoża HOPG. (**c**) Oderwanie się nanopęcherzyka od powierzchni podłoża HOPG i jego migracja na powierzchnię styku wody i powietrza. Ilustracja pochodzi z publikacji H5.



Ilustracja 13 Zmiany rozmiarów nanopęcherzyków w czasie ich powstawania według trzech scenariuszy przedstawionych na *Ilustracji* 12 (*formation*, tj. formowanie – scenariusz 12a; *coalescence*, tj. połączenie – scenariusz 12b; *pop*, tj. wyskok – scenariusz 12c). Małe litery od *a* do *h* na górnej osi *x* wskazują kolejne etapy formowania się nanopęcherzyków na *Ilustracji* 12. Ilustracja pochodzi z publikacji H5.

tempie. Nasze symulacje potwierdziły zaobserwowaną wcześniej eksperymentalnie wyższa stabilność nanopecherzyków powietrza powstałych na powierzchni podłoża. Na ich podstawie wywnioskowaliśmy, że powodem zwiększonej stabilności tych pęcherzyków jest ich przyczepienie (ang. pinning) do powierzchni podłoża o heterogenicznej strukturze (np. na skutek pęknięć międzykrystalicznych) [R1].

Wykazaliśmy również, że gęstość badanych nanopęcherzyków (~400 kg/m³) jest aż stukrotnie wyższa niż rejestrowana dla powietrza (**Ilustracja 14b**) tj. rzędu wielkości gęstości notowanej dla ciekłego powietrza. Wnioskiem z analizy odległości między cząsteczkami w nanopęcherzykach jest to, że tworząca je mieszanina gazów jest skondensowana na skutek oddziaływań międzycząsteczkowych *van der Waalsa*. Konsekwencją tak bardzo gęstego upakowania cząsteczek powietrza w nanopęcherzykach jest przewaga w nich energii potencjalnej nad kinetyczną, przekładająca się na ich wyższą, od oczekiwanej, stabilność. Eksperymentalne dane potwierdzające postulowane przez nas istnienie nanopęcherzyków powietrza oraz obliczenia wysokiej gęstości skondensowanego w nich gazu, zostały opublikowane dopiero dwa lata po naszych badaniach [70].

Kolejnym parametrem nanopęcherzyków, który poddaliśmy analizie był kąt zwilżania, którego wartość, zgodnie z poprzednimi badaniami eksperymentalnymi [71], okazała się o 10° wyższa niż w przypadku nanokropelki o tej samej wielkości, znajdującej się na identycznym podłożu. Potwierdziliśmy w ten sposób, że kąt zwilżania nie zależy od właściwości podłoża, ale zależy od składu badanego systemu (np.

proporcji poszczególnych cząsteczek cieczy i gazu w układzie). Na koniec zmierzyliśmy napięcie powierzchniowe badanych nanopęcherzyków, które okazało się około 10% mniejsze w porównaniu z występującym na styku wody i powietrza w warunkach normalnych. Ten znaczący wpływ gazu o wysokiej gęstości wewnątrz nanopęcherzyka na jego

napięcie powierzchniowe wynika z powstania wyższej siły wypadkowej pochodzącej od silnie oddziałujących cząsteczek wody i powietrza, obniżającej koszt energetyczny powstawania powierzchni styku między wodą i powietrzem.

Powyższe badania z zastosowaniem symulacji klasycznej pełnoatomowej dynamiki molekularnej pozwoliły rozwiazać kilka ważnych kwestii dotyczących nanopęcherzyków powietrza w wodzie, które od ponad dwóch dekad nurtowały naukowców. Nasze wyniki pozwoliły na ustalenie mechanizmów powstawania i rozpuszczania się nanopęcherzyków powietrza na powierzchni podłoża HOPG w roztworze wodnym. Na podstawie naszych analiz określiliśmy najważniejsze właściwości powierzchniowych potwierdziliśmy ich nanopecherzyków i zgodność z odpowiednimi wynikami pochodzącymi z wcześniejszych badań eksperymentalnych. Nasze wyniki mają znaczący wpływ na zrozumienie szeregu zjawisk, podczas których dochodzi do nukleacji z udziałem powierzchniowych nanopęcherzyków powietrza w wodzie, na przykład podczas wrzenia i kawitacji [72]. Mogą też znaleźć zastosowanie w syntezie materiałów nanostrukturalnych, mikro- i nanofluidyce oraz badaniach nad nowymi metodami diagnostycznymi i systemami nośnikowych leków. Badania opisane w tym rozdziale rozprawy zostały



Ilustracja 14 Kluczowe właściwości powierzchniowych nanopęcherzyków "siedzących" na powierzchni podłoża HOPG w funkcji czasu. (a) Wielkość nanopęcherzyka definiowana liczbą budujących ją cząsteczek gazu (N). Pęcherzyki powoli maleją, stopniowo rozpuszczając się w wodzie. (b) Gęstość (ρ) nanopęcherzyków. Wysoka gęstość nanopęcherzyków jest porównywalna z rejestrowaną dla ciekłego powietrza. (c) Kąt zwilżania (θ) nanopęcherzyków. Ilustracja pochodzi z publikacji H5.

szczegółowo omówione w publikacji przeglądowej R1 (artykuł w wydaniu specjalnym czasopisma Advances in Colloid and Interface Science).

5.3.4 Podsumowanie znaczenia publikacji H1–H5

Seria trzech projektów badawczych, wybranych do niniejszej rozprawy habilitacyjnej, była skupiona na poszukiwaniu odpowiedzi na ważne pytania z zakresu zjawisk na granicy faz w układach zawierających nanoobiekty (kropelki i pęcherzyki) na powierzchniach stałych podłoży. W tym celu zbudowano wiarygodne (tj. o parametrach zgodnych z odpowiednimi danymi eksperymentalnymi) modele badanych układów molekularnych, a następnie przeprowadzono szereg symulacji dynamiki molekularnej. Wysoka (atomowa lub bliska atomowej) rozdzielczość zastosowanej metody pozwala śledzić ruch każdej składowej cząsteczki badanego obiektu w trakcie jego dynamicznej ewolucji w czasie symulacji. Dzięki temu możliwe było zaobserwowanie molekularnych mechanizmów procesów fizycznych na granicy faz, zachodzących z udziałem wybranych nanoobiektów oraz wskazanie niezbędnych do ich zajścia właściwości badanych układów molekularnych.

Motywacją pierwszego projektu było poznanie mechanizmu superrozlewania się na hydrofobowym podłożu kropli wody zawierających czasteczki pewnych surfaktantów [H1–H3]. Wykazaliśmy, że proces ten jest inicjowany przez adsorpcje cząsteczek odpowiedniego (superrozlewającego) surfaktantu na powierzchni podłoża, po ich uprzednim przemieszczeniu się z powierzchni styku faz ciecz-gaz przez tzw. linię styku, a następnie szybkie uzupełnianie powstałego braku surfaktantu na tej powierzchni czasteczkami z wnetrza kropli. Wykorzystana w tych badaniach metoda SAFT, na której oparte były potencjały pola siłowego gruboziarnistego modelu tego układu, była w stanie odtworzyć dla badanych superrozlewających wodę surfaktantów, charakterystyczny pik wartości potęgowego wykładnika rozlewania się kropli w funkcji stężenia surfaktantu, formowanie się dwuwarstw oraz wyznaczyć z duża dokładnościa optymalne zakresy wartości szeregu parametrów mających wpływ na stopień rozlania się kropli. Z wcześniejszych badań wiadomo było, że kształt litery T surfaktantu sprzyja superrozlewaniu kropli wody. Nasze badania wykazały, że odpowiedni skład chemiczny surfaktantu ma w tym względzie jeszcze większe znaczenie. Ponadto, zdolność tworzenia agregatów wewnątrz kropli, choć jest zjawiskiem właściwym wszystkim surfaktantom, okazała się dominująca w przypadku klasycznych, liniowych surfaktantów, co znacznie ogranicza ich zdolność rozlewania kropli w porównaniu z T-kształtnymi superrozlewaczami. Przeanalizowany i opisany przez nas wpływ poszczególnych parametrów surfaktantów na wydajność procesu rozlewania się kropli, może pomóc przy projektowaniu nowych herbicydów oraz optymalizacji systemów intensywnego wydobycia ropy naftowej.

Kolejny projekt obejmował badania nad durotaksją kropli płynu na stałym podłożu, a jego wyniki i wyciągnięte na ich podstawie wnioski zostały opublikowane w artykule H4. Dzięki analizom wyników symulacji dynamiki molekularnej durotaktycznego ruchu gruboziarnistych modeli kropli na podłożu o zmiennej twardości, okazało się, że proces durotaksji odbywa się w przypadku stałego podłoża w kierunku jego obszaru o najwyższej twardości. Zaobserwowaliśmy również, że mały rozmiar kropli i jej mniejsza lepkość, silniejsze oddziaływania na styku kropli i podłoża oraz wyższy gradient twardości są czynnikami zwiększającymi wydajność durotaksji. Wykazaliśmy, że siłą napędową durotaktycznego ruchu kropli jest gradient energii oddziaływań na styku powierzchni kropli i podłoża, który maleje podczas przesuwania się kropli w coraz twardsze rejony podłoża, prowadząc do minimalizacji energii całego układu. Wyniki tych badań mają szansę znaleźć zastosowanie w technologiach, opartych na płynących kroplach, na przykład w urządzeniach mikrofluidycznych i przy produkcji materiałów powlekających, jak również w biologii i medycynie, na przykład w nowych terapiach przeciwdziałających przerzutom nowotworowym.

Wyniki ostatniego projektu wybranego do tej rozprawy habilitacyjnej, który dotyczył nanopęcherzyków na powierzchni stałych podłoży, zostały opublikowane w artykule H5. W badaniach tych skupiliśmy się na obserwacji mechanizmów powstawania i rozpuszczania się powierzchniowych nanopęcherzyków, których wysoka stabilność wymykała się przyjętym do ich opisu prawom fizyki. Okazało się, że pęcherzyki powstają w procesie nukleacji, a powodem ich zaskakującej stabilności jest przyczepienie (*ang.* pinning) do powierzchni podłoża o heterogenicznej strukturze (np. na skutek pęknięć międzykrystalicznych). Ponadto, zbadaliśmy z dużą dokładnością optymalne zakresy wartości szeregu parametrów (np. gęstości, kąta zwilżania, napięcia powierzchniowego) mających wpływ na powstawanie i stabilność powierzchniowych nanopęcherzyków. Wyniki tych badań mogą mieć wpływ między innymi na rozwój technik

diagnostycznych, nowych metod syntezy nanostrukturalnych materiałów oraz optymalizację urządzeń mikro- i nanofluidycznych.

Lista pozostałych publikacji związanych z tematem osiągnięcia naukowego

R1. **P. E. Theodorakis**, Z. Che, "Surface nanobubbles: Theory, Simulation, and Experiment. A review", *Advances in Colloid and Interface Science* 272, 101995 (2019)

R2. **P. E. Theodorakis**, E. A. Müller, R. V. Craster, O. K. Matar, "Insights into surfactant-assisted superspreading", *Current Opinion in Colloid and Interface Science* 19, 283 (2014)

R3. E. R. Smith, **P. E. Theodorakis**, R. V. Craster, O. K. Matar, "Moving contact lines: linking molecular dynamics and continuum-scale modelling", *Langmuir* 34, 12501 (2018)

R4. P. E. Theodorakis, E. R. Smith, R. V. Craster, E. A. Müller, O. K. Matar "Molecular dynamics simulation of the superspreading of surfactant-laden droplets. A review", *Fluids* 4, 176 (2019)

5.3.5 Bibliografia

- [1] A. Nikolov, D. Wasan, Curr. Opin. Colloid Interface Sci. 3, 247 (1998)
- [2] L. Bocquet, E. Charlaix, Chem. Soc. Rev. 39, 1073 (2010)
- [3] J. Luo, J.-H. Im, M.T. Mayer, M. Schreier, M.K. Nazeeruddin, N.-G. Park, S.D. Tilley, H.J. Fan, M. Grätzel, *Science* 345, 1593 (2014)
- [4] T. Stoebe, Z. Lin, R.M. Hill, M.D. Ward, H.T. Davis, Langmuir 12, 337 (1996)
- [5] G. Karapetsas, R.V. Craster, O.K. Matar, J. Fluid Mech. 670, 5 (2011)
- [6] D. Lohse, X. Zhang, Rev. Mod. Phys. 87, 981 (2015)
- [7] R.W. Style, Y. Che, S.J. Park, B.M. Weon, J.H. Je, C. Hyland, G.K. German, M.P. Power, L.A. Wilen, J.S. Wettlaufer,
- E.R. Dufrense, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 110, 12541 (2013)
- [8] J. Venzmer, Curr. Opin. Colloid Interface Sci. 16, 335 (2011)
- [9] E.G. Schwarz, W.G. Reid, Ind. Eng. Chem. 56, 26 (1964)
- [10] T. Chang, H. Zhang, Z. Guo, X. Guo, H. Gao, Phys. Rev. Lett. 114, 015504 (2015)
- [11] C.-M. Lo, H.-B. Wang, M. Dembo, Y.-L. Wang, Biophys. J. 79, 144 (2000)
- [12] S. Calgaroto, K. Wilberg, J. Rubio, Miner. Eng. 60, 33 (2014)
- [13] L. Chen, D. Rende, L.S. Schadler, R. Ozisik, J. Mater. Chem. A 1, 3837 (2013)
- [14] S. Liu, J. Duvigneau, G.J. Vansco, Eur. Polym. J. 65, 33 (2015)

[15] E. Lukianova-Hleb, Y. Hu, L. Latterini, L. Tarpani, S. Lee, R.A. Drezek, J.H. Hafner, D.O. Lapotko, ACS Nano 4, 2109 (2010)

- [16] J. Zou, H. Zhang, Z. Guo, Y. Liu, J. Wei, Y. Huang, X. Zhang, Langmuir 34, 14096 (2018)
- [17] F. Hui, B. Li, P. He, J. Hu, Y. Fang, Electrochem. Commun. 11, 639 (2009)
- [18] D. Lohse, Phys. Rev. Fluids 3, 110504 (2018)
- [19] I. Kumagai, Y. Takahashi, Y. Murai, Ocean Eng. 95, 183 (2015)
- [20] A. Sankaran, S.I. Krakashev, S. Soumyadip, N. Grozev, A.L. Yarin, Adv. Colloid Interface Sci. 263, 1 (2019)
- [21] N.M. Kovalchuk, A. Trybala, O. Arjmandi-Tash, V. Starov, Adv. Colloid Interface Sci. 233, 155 (2016)
- [22] R.M. Hill, Curr. Opin. Colloid Interface Sci. 3, 247 (1998)
- [23] J. Radulovic, K. Sefiane, E.R. Shanahan, J. Phys. Chem. C 114, 13620 (2010)
- [24] [29] S. Semenov, A. Trybala, H. Agogo, N. Kovalchuk, F. Ortega, R.G. Rubio, V.M. Starov, M.G. Velarde, *Langmuir* 29, 10028 (2013)
- [25] N.A. Ivanova, Z.B. Zhantenova, V.M. Starov, Colloids Surf. A 413, 307 (2012)
- [26] J. Radulovic, K. Sefiane, M.E. Shanahan, J. Colloid Interface Sci. 332, 497 (2009)
- [27] N. Ivanova, V. Starov, R. Rubio, , H. Ritacco, N. Hilal, D. Johnson, Colloids Surf. A 354, 143 (2010)
- [28] T. Svitova, R.M. Hill, Y. Smirnova, A. Stuermer, G. Yakubov, Langmuir 14, 5023 (1998)
- [29] J. Radulovic, K. Sefiane, M.E.R. Shanahan, Chem. Eng. Sci. 65, 5251 (2010)
- [30] M.J. Rosen, Y. Wu, Langmuir 17, 7296 (2001)
- [31] M.J. Rosen, Y. Wu, Langmuir 18, 2205 (2002)

- [32] J. Radulovic, K. Sefiane, M.E.R. Shanahan, J. Bionic Eng. 6, 341 (2009)
- [33] N.A. Ivanova, V.M. Starov, Curr. Opin. Colloid Interface Sci. 16, 285 (2011)
- [34] V. Papaioannou, T. Lafitte, C. Avendaño, C.S. Adjiman, G. Jackson, E.A. Müller, A. Galindo, J. Chem. Phys. 140, 054107 (2014)
- [35] T. Lafitte, A. Apostolakou, C. Avendaño, A. Galindo, C.S. Adjiman, E.A. Müller, G. Jackson, J. Chem. Phys. 139, 154504 (2013)
- [36] C. Herdes, E.E. Santis, C. James, J. Eastoe, E.A. Müller, J. Colloid Interface Sci. 445, 16 (2015)
- [37] O. Lobanova, A. Mejía, G. Jackson, E.A. Müller, J. Chem. Thermodyn. 93, 320 (2016)
- [38] O. Lobanova, 'Development of coarse-grained force fields from a molecular based equation of state for thermodynamic
- and structural properties of complex fluids', Ph.D. Thesis, Imperial College London, UK (2014)
- [39] E.A. Müller, G. Jackson, Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng. 5, 405 (2014)
- [40] O. Lobanova, C. Avendaño, T. Lafitte, E.A. Müller, G. Jackson, Mol. Phys. 113, 1228 (2015)
- [41] C. Avendaño, T. Lafitte, A. Galindo, C.S. Adjiman, G. Jackson, E.A. Müller, J. Phys. Chem. B 115, 11154 (2011)
- [42] C. Avendaño, T. Lafitte, A. Galindo, C.S. Adjiman, E.A. Müller, G. Jackson, J. Phys. Chem. B 117, 2717 (2013)
- [43] G. Jiménez-Serranos, C. Hermes, A.J. Haslam, G. Jackson, E.A. Müller, Macromolecules 50, 4840 (2017)
- [44] C. Herdes, A. Ervik, A. Mejía, E.A. Müller, *Fluid Phase Equilibr*. 476, 9 (2017)
- [45] J. Eastoe, J.S. Dalton, P.G.A. Rogueda, E.R. Crooks, A.R. Pitt, E.A. Sinister, J. Colloid Interface Sci. 188, 423 (1997)
- [46] E. Ruckenstein, J. Colloid Interface Sci. 179, 136 (1996)
- [47] M. Srinivasarao, D. Collings, A. Philips, S. Patel, Science 292, 79 (2001)
- [48] M.K. Chaudhury, G.M. Whitesides, Science 256, 1539 (1992)
- [49] T.-S. Wong, S.H. Kang, S.K.Y. Tang, E.J. Smythe, B.D. Hatton, A. Grinthal, J. Aizenberg, Nature 477, 443 (2011)
- [50] J.T. Pham, L. Xue, A. Del Campo, M. Salierno, Acta Biomater. 38, 106 (2016)
- [51] K.A. Lazopoulos, D. Stamenovic, J. Biotech. 41, 1289 (2008)
- [52] M. Becton, X. Wang, RSC Adv. 6, 51205 (2016)
- [53] H. Gau, S. Herminghaus, P. Lenz, R. Lipowsky, Science 283, 46 (1999)
- [54] H. Sirringhaus, T. Kawase, R.H. Friend, T. Shinoda, M. Inbasekaran, W. Wu, E.P. Woo, Science 290, 2123 (2015)
- [55] P.Z. Hanakata, B.A. Pazmiño Betancourt, J.F. Douglas, F.W. Starr, J. Chem. Phys. 142, 234907 (2015)
- [56] A. Darhuber, S. Troian, Annu. Rev. Fluid Mech. 37, 425 (2005)
- [57] A. Lafuma, D. Quéré, Nat. Mater. 2, 457 (2003)
- [58] L. Courbin, E. Denial, E. Dressaire, M. Roper, A. Ajdari, H.A. Stone, Nat. Mater. 6, 661 (2007)
- [59] N. Tretyakov, M. Müller, Soft Matter 10, 4373 (2014)
- [60] N. Tretyakov, M. Müller, Soft Matter 9, 3613 (2013)
- [61] G. Karapetsas, N.T. Chamakos, A.G. Papathanasiou, J. Phys.: Condens. Matter 28, 085101 (2016)
- [62] C.-M. Lo, H.-B. Wang, M. Dembo, Y.-L. Wang, Biophys. J. 79, 144 (2000)
- [63] A.S. Barnard, *Nature* 519, 37 (2015)
- [64] K. Kremer, G.S. Grest, J. Chem. Phys. 92, 5057 (1990)
- [65] J.L. Parker, P.M. Claesson, P. Attard, J. Phys. Chem. 98, 8468 (1994)
- [66] S.-T. Lou, Z.-Q. Ouyang, Y. Zhang, X.-J. Li, J. Hu, M.-Q. Li, F.-J. Yang, J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron.
- Nanometer Struct. Process Meas. Phenom. 18, 2573 (2000)
- [67] P.S. Epstein, M.S. Plesset, J. Chem. Phys. 18, 1505 (1950)
- [68] X.H. Zhang, N. Maeda, J. Hu, J. Chem. Phys. Chem. B 112, 13671 (2008)
- [69] R.P. Berkelaar, H.J.W. Zandvliet, D. Lohse, Langmuir 29, 11337 (2013)
- [70] S. Wang, L. Zhou, X. Wang, C. Wang, Y. Dong, Y. Zhang, Y. Gao, L. Zhang, J. Hu, Langmuir 35, 2498 (2019)
- [71] X.H. Zhang, N. Maeda, V.S.J. Craig, Langmuir 22, 5025 (2006)
- [72] V. Belova, M. Krasowska, D. Wang, J. Ralston, D.G. Shchukin, H. Mohwald, Chem. Sci. 4, 248 (2013)

6. Omówienie innych osiągnięć naukowych

6.1 Badania niezwiązane z tematem osiągnięcia naukowego

6.1.1 Badania prowadzone przed uzyskaniem tytułu doktora

D1. P. E. Theodorakis, A. Avgeropoulos, J. J. Freire, M. Kosmas, C. Vlahos, "Effects of the chain architecture on the miscibility of symmetric linear/linear and star/star polymer blends", *Macromolecules* 39, 4235 (2006)
D2. P. E. Theodorakis, A. Avgeropoulos, J. J. Freire, M. Kosmas, C. Vlahos, "Effective interaction parameter of linear/star polymer blends and comparison with that of linear/linear and star/star blends" *Journal of Chemical Physics* 126, 174904 (2007)

D3. P. E. Theodorakis, A. Avgeropoulos, J. J. Freire, M. Kosmas, C. Vlahos, "Monte Carlo simulation of star/linear and star/star blends with chemically identical monomers", *Journal of Physics: Condensed Matter* 19, 466111 (2007)
D4. S. Rangou, P. E. Theodorakis, L. N. Gergidis, A. Avgeropoulos, P. Efthymiopoulos, D. Smyrnaios, M. Kosmas, C. Vlahos, "Synthesis, molecular characterization and theoretical study of first generation dendritic homopolymers of Butadiene and Isoprene with different microstructures", *Polymer* 48, 652 (2007)

D5. M. I. Papafaklis, C. V. Bourantas, **P. E. Theodorakis**, C. S. Katsouras, D. I. Fotiadis, L. K. Michalis, "Coronary dilatation ten weeks after paclitaxel eluting stent implantation. No role of shear stress in lumen enlargement", *Heart and Vessels* 22, 268 (2007)

D6. M. I. Papafalis, C. V. Bourantas, **P. E. Theodorakis**, C. S. Katsouras, D. I. Fotiadis, L. K. Michalis, "Association of endothelial shear stress with plaque thickness in a real three-dimensional left main coronary artery", *International Journal of Cardiology* 115, 276 (2007)

Podsumowanie publikacji D1-D6:

Publikacje D1–D3 dotyczą projektu realizowanego w ramach mojego doktoratu, zaś artykuły D4–D6 powstawały równolegle, podczas pracy nad pobocznymi projektami. Badania opisane w artykułach D1-D3 dotyczyły symulacji, mieszanin (stopów) homopolimerów o takim samym [D3] lub różnym [D1–D2] składzie chemicznym oraz kształcie (tj. liniowym lub/i rozgałęzionym - tzw. gwiaździstym), do opisu których zastosowaliśmy model "fluktuujących wiązań" (ang. Bond Fluctuation Model, BFM) w symulacjach Monte Carlo. Celem tych badań było określenie wpływu topologii polimerów na ich mieszalność w stopach. Badając mieszaniny homopolimerów różniących się długością i stopniem rozgałęzienia łańcuchów wykazaliśmy, że zwiększenie udziału objętościowego gwiaździstych, względem liniowych homopolimerów o takim samym składzie chemicznym monomerów, zwiększa ich mieszalność w stopie. Z kolei, zwiększenie stopnia rozgałęzienia gwiaździstych lub zwiększenie masy cząsteczkowej (poprzez wydłużenie łańcucha) liniowych homopolimerów, powoduje spadek ich mieszalności w stopach z innymi gwiaździstymi lub liniowymi homopolimerami o tym samym składzie chemicznym monomerów. W przypadku mieszanin różnych (tj. o różnym składzie chemicznym monomerów) homopolimerów zaobserwowaliśmy odwrotny trend. Mieszalność stopów złożonych różnych gwiaździstych homopolimerów była wyższa niż mieszanin różnych liniowych i gwiaździstych, zaś najniższa mieszalność wykazały stopy złożone z liniowych homopolimerów o różnym składzie chemicznym monomerów. Wnioski z naszych symulacji mieszanin homopolimerów zawarte w publikacjach D1-D3 okazały się zgodne ze wcześniejszymi przewidywaniami teoretycznymi oraz wynikami badań eksperymentalnych i opisują one ważne dla przemysłu chemicznego właściwości stopów polimerowych zależnych od ich budowy.

Ponadto, wykorzystując tę samą metodologię symulacji komputerowych, wraz ze współpracownikami z eksperymentalnej grupy badawczej, przeanalizowaliśmy zachowanie szeregu zsyntezowanych przez nich dendrymerów w roztworach rozpuszczalników o różnych właściwościach [D4]. Nasze symulacje pozwoliły scharakteryzować strukturę badanych makrocząsteczek, wykazując między innymi, że przebieg wartości objętości przestrzeni między ramionami dendrymeru, będącej potencjalnym miejscem wiązania jego ligandów, jest niemonotoniczny w funkcji stopnia rozgałęzienia dendrymeru, co jest istotne w kontekście wykorzystania dendrymerów, jako nośników leków.

W trakcie mojego doktoratu byłem również zaangażowany w badania nad skutkami nacisku (tzw. siły ścinania) wywołanego przez przepływ krwi na śródbłonek naczyń lewego pnia tętnicy wieńcowej o zwężonym (na skutek odkładających się blaszek miażdżycowych) świetle. W oparciu o trójwymiarowe projekcje struktur naczyń wieńcowych

pacjentów kardiologicznych otrzymanych dzięki nowoczesnym metodom obrazowania dwupłaszczyznowej angiografii i ultrasonografii wewnątrznaczyniowej, zbudowaliśmy trójwymiarowe modele *in silico* lewej tętnicy wieńcowej (*ang.* left coronary artery, LCA) oraz jej rozwidlenia na gałąź międzykomorową przednią (*ang.* left anterior descending, LAD) i okalającą (*ang.* left circumflex coronary, LCx). Po zmierzeniu grubości warstw blaszek miażdżycowych wzdłuż badanych naczyń, przeprowadziliśmy symulacje komputerowe przepływu krwi przez ich trójwymiarowy model, stosując metodologię mechaniki ośrodków ciągłych [D5–D6]. Nasze badania potwierdziły bezpośredni wpływ siły nacisku przepływającej krwi na odkładanie się blaszek miażdżycowych na ścianach naczyń wieńcowych [D5]. Wykazaliśmy również, że siła ścinania nie jest odpowiedzialna za nawroty zwężeń światła naczyń wieńcowych obserwowane po pewnym czasie od przeprowadzonego zabiegu angioplastyki [D6]. Zaproponowany przez nas model procesów hemodynamicznych okazał się wiarygodny i jest obecnie stosowany do obserwacji drożności naczyń wieńcowych przed i po zabiegach angioplastyki oraz w ocenie ryzyka zawału serca i skuteczności leczenia miażdżycy u pacjentów dotkniętych chorobą wieńcową.

6.1.2 Badania po uzyskaniu tytułu doktora

6.1.2.1 Badania w zakresie medycyny obliczeniowej

A1. M. I. Papafaklis, C. V. Bourantas, **P. E. Theodorakis**, C. S. Katsouras, D. I. Fotiadis, L. K. Michalis, "Relationship of shear stress with in stent restenosis: bare metal stenting and the effect of brachytherapy", *International Journal of Cardiology* 134, 25 (2009)

A2. M. I. Papafaklis, C. V. Bourantas, **P. E. Theodorakis**, C. S. Katsouras, K. K. Naka, D. I. Fotiadis, L. K. Michalis, "The effect of shear stress on neointimal response following sirolimus and paclitaxel-eluting stent implantations compared to bare metal stents in humans", *Journal of American College of Cardiology: Cardiovascular Interventions* 3, 1181 (2010)

Badania opisane w publikacjach D5 i D6 były kontynuowane, a następnie opublikowane w artykułach A1 i A2.

6.1.2.2 Badania w zakresie fizyki polimerów

B1. **P. E. Theodorakis**, W. Paul, K. Binder, "Microphase separation in bottle-brush polymers under poor solvent conditions", *EPL* 88, 63002 (2009)

B2. P. E. Theodorakis, W. Paul, K. Binder, "Pearl-necklace structures of molecular brushes with rigid backbone under poor solvent conditions. A simulation study", *Journal of Chemical Physics* 133, 104901 (2010)
B3. P. E. Theodorakis, H.-P. Hsu, W. Paul, K. Binder, "Computer simulations of bottle-brush polymers with flexible backbones: Good solvent versus theta solvent conditions", *Journal of Chemical Physics* 136, 164903 (2011)
B4. P. E. Theodorakis, N. G. Fytas, "Molecular Dynamics simulations of bottle-brush polymers with a flexible backbone under theta and good solvent conditions", *American Journal of Condensed Matter Physics* 2, 101 (2012)
B5. N. G. Fytas, P. E. Theodorakis, "Molecular dynamics simulations of single-component bottle-brush polymers with a flexible backbone under poor solvent conditions", *Journal of Physics: Condensed Matter* 25, 285105 (2013)
B6. P. E. Theodorakis, W. Paul, K. Binder, "Interplay between chain collapse and microphase separation in bottlebrush polymers with two types of side chains", *Macromolecules* 46, 5137 (2010)

B7. **P. E. Theodorakis**, W. Paul, K. Binder, "Analysis of the cluster formation in two-component cylindrical bottlebrush polymers under poor solvent conditions. A simulation study", *European Physical Journal E* 34, 52 (2011) **B8**. I. Erukhimovich, **P. E. Theodorakis**, W. Paul, K. Binder, "Mesophase formation in two-component cylindrical bottle-brush polymers", *Journal of Chemical Physics* 134, 054906 (2011)

B9. N. G. Fytas, **P. E. Theodorakis**, "Phase behavior of two-component bottle-brush polymers with flexible backbones under poor solvent conditions", *Materials Research Express* 1, 015301 (2014)

B10. H. Maleki, **P. E. Theodorakis**, "Structure of bottle-brush brushes under good solvent conditions: A molecular dynamics study", *Journal of Physics: Condensed Matter* 23, 505104 (2011)

B11. A. Chremos, **P. E. Theodorakis**, "Morphologies of bottle-brush block-copolymers", *ACS Macro Letters* 3, 1096 (2014)

B12. A. Chremos, **P. E. Theodorakis**, "Impact of intrinsic backbone chain stiffness on the morphologies of bottlebrush diblock copolymers", *Polymer* 97, 191 (2016) **B13**. **P. E. Theodorakis**, N. G. Fytas, "Microphase separation in multiblock copolymers under poor solvent conditions", *Soft Matter* 7, 1038 (2011)

B14. **P. E. Theodorakis**, N. G. Fytas, "Phase behavior or linear symmetric multiblock copolymers", *EPL* 93, 43001 (2011)

B15. N. G. Fytas, **P. E. Theodorakis**, "Analysis of the static properties of cluster formations in symmetric linear multiblock copolymers", *Journal of Physics: Condensed Matter* 23, 235106 (2011)

B16. **P. E. Theodorakis**, N. G. Fytas, "A Study of the static properties of symmetric linear multiblock copolymers under poor solvent conditions", *Journal of Chemical Physics* 136, 094902 (2012)

B17. N. G. Fytas, **P. E. Theodorakis**, "Wang-Landau study of a square-well polymer chain", *American Journal of Condensed Matter Physics* 3, 137 (2013)

Podsumowanie publikacji B1-B17:

Po doktoracie kontynuowałem badania nad fizyką polimerów, tym razem wykorzystując metodologię dynamiki molekularnej z zastosowaniem modeli gruboziarnistych. Uczestniczyłem w projektach zajmujących się: właściwościami szeregu układów polimerowych (m.in. cylindrycznych szczotek homo- i kopolimerowych oraz wieloblokowych kopolimerów) zarówno stopionych, jak i w roztworach rozpuszczalników o różnorodnych właściwościach.

i) Cylindryczne szczotki polimerowe w roztworach: Wykorzystując metodologie dynamiki molekularnej przeprowadzaliśmy szereg symulacji gruboziarnistych modeli cylindrycznych szczotek homopolimerowych o sztywnym łańcuchu głównym [B1]. Na podstawie przeprowadzonych symulacji stworzyliśmy dla każdego badanego układu diagramy fazowe w odniesieniu do szeregu parametrów, między innymi długości łańcuchów głównych i gestości szczepienia rozgałęzień (łańcuchów bocznych) oraz otoczenia rozpuszczalników dobrej lub złej jakości, które okazały się zgodne ze wcześniejszymi przewidywaniami teoretycznymi (Sheiko et al. EPJE 13 (2004) 125). W ten sposób opisaliśmy szereg struktur badanych polimerowych powstających na skutek zmian parametrów układu. Wśród nich szczególna uwage zwraca struktura "koralików" zbudowanych z łańcuchów bocznych na "łańcuszku" utworzonym przez łańcuch główny polimeru (ang. pearl-necklace), będąca strukturą przejściowa zaobserwowaną przez nas dla cylindrycznych szczotek polimerowych o średnim zageszczeniu łańcuchów bocznych [B1]. Dalsze badania nad przejściami fazowymi, zachodzącymi w homopolimerach o sztywnym łańcuchu głównym i gesto upakowanych łańcuchach bocznych pod wpływem słabego rozpuszczalnika ze struktury "koralików na łańcuszku" w równomiernie rozgałęzioną cylindryczną szczotkę, zostały opisane w artykule B2. Następnie zbadaliśmy zachowanie szczotkowych polimerów z gietkimi łańcuchami głównymi pod wpływem dobrych i złych rozpuszczalników, korzystając z kombinacji dynamiki molekularnej i Monte Carlo [B3]. Parametrem określającym jakość rozpuszczalnika była temperatura. Dobry rozpuszczalnik (symulowany w wysokiej temperaturze) prowadzi do powstania struktury kłębka. W wyniku obniżenia temperatury do tzw. temperatury *theta* (T_{θ}) łańcuch polimerowy zachowuje się jak idealny (gaussowski), natomiast zły rozpuszczalnik (symulowany w niskiej temperaturze) prowadzi do powstania struktury globularnej. Wykazaliśmy, że łańcuchy główne szczotkowych homopolimerów o giętkich łańcuchach głównych, rozprostowywane są przez napreżenia pochodzace z odpychających sie łańcuchów bocznych, które im geściej upakowane tym bardziej stanowia dla siebie nawzajem zawadę przestrzenną. Naprężenia te, od pewnej gęstości szczepienia łańcuchów bocznych mają większy wpływ na strukturę łańcucha głównego i całego homopolimeru, niż jakość rozpuszczalnika. Istotnym wnioskiem badań opublikowanych w artykule B3 jest to, że tylko w przypadku modelu polimeru gaussowskiego jego tzw. długość trwała ma wartość niezależna od metody wykorzystanej do jej obliczenia i nie jest zależna ani od długości łańcucha głównego, ani od jakości rozpuszczalnika. Analizę zmian strukturalnych szczotkowych homopolimerów w obecności dobrych, theta i złych rozpuszczalników badaliśmy potem również w kontekście utraty przez nie cvlindryczności i sferyczności oraz innych zmian kształtu obserwowanych dla tych makromolekuł [B4–B5]. Badane w analogicznych warunkach szczotkowe kopolimery o sztywnych łańcuchach głównych przy małej gestości

Badane w analogicznych warunkach szczotkowe kopolimery o sztywnych łańcuchach głównych przy małej gęstości szczepienia łańcuchów bocznych przyjmowały kształt hantli, a przy ich wysokiej gęstości formowały się w cylindryczne struktury Janusa o rotujących fragmentach. Odpowiednio dostrajając jakość rozpuszczalnika oraz zwiększając zagęszczenie łańcuchów bocznych udało nam się zaobserwować przejście fazowe ze struktury "koralików na łańcuszku" do gęstych struktur cylindrycznych. Usztywnienie łańcucha głównego w tych kopolimerach nadało ich strukturze jednowymiarowy charakter, dzięki czemu ich przemiany fazowe zachodziły stopniowo, w odróżnieniu od raptownych przemian obserwowanych w przypadku nieustrukturyzowanych mieszanin polimerów oraz w stopionych kopolimerach segmentowych [B6]. W publikacji B7 dokonaliśmy szczegółowego porównania właściwości

cylindrycznych szczotkowych homo- i kopolimerów, zaś w publikacji B8 pokazaliśmy, że struktury szczotkowych kopolimerów o sztywnych łańcuchach głównych i segmentowych kopolimerów moga być podobne, jeżeli te drugie zostana ograniczone cylindrem, na przykład poprzez umieszczenie ich wewnatrz cylindrycznego nanopora. W badaniach nad stopionymi kopolimerami segmentowymi zaobserwowaliśmy ich rozdział na mikrofazy wskutek odpychania molekularnego sąsiadujących segmentów (zgodne z teoria Leiblera). W oparciu o badania korelacji gestości wskazaliśmy warunki rozdziału na mikrofazy wzdłuż osi głównej szczotkowych kopolimerów o sztywnych łańcuchach głównych, a w konsekwencji powstawania cylindrycznych struktur Janusa o rotujących fragmentach. Wykazaliśmy, że zasjeg rozdziału uporzadkowanych fragmentów kopolimeru jest proporcionalny do kwadratu promienia bezwładności (promienia żyracji) jego łańcuchów bocznych. Co więcej, zasięg ten nie zależy od temperatury, gęstości szczepienia łańcuchów bocznych ani innych analizowanych przez nas parametrów [B8]. Z porównań diagramów fazowych cylindrycznych kopolimerów szczotkowych o sztywnych i giętkich łańcuchach głównych wynika, że struktury Janusa z rotującymi fragmentami oraz "koralików na łańcuszku" powstają jedynie pod wpływem rozpuszczalnika słabej jakości i dzieki sztywności łańcucha głównego. W przypadku zamiany sztywnego łańcucha głównego na gietki, struktury te nie powstają [B9]. W dalszych badaniach skomplikowaliśmy strukturę cylindrycznych szczotkowych homopolimerów o sztywnych łańcuchach głównych tak, że ich łańcuchami bocznymi stały się mniejsze cylindryczne szczotkowe homopolimery o gietkich łańcuchach głównych. Badajac właściwości tak zbudowanych szczotek polimerowych wykazaliśmy, że zawada przestrzenna z powodu dużej objętości rozgałęzionych łańcuchów bocznych, generuje tak silne napreženia w kierunku prostopadłym do osi głównej homopolimeru, że uniemożliwia powstanie struktury "koralików na łańcuszku" [B10].

ii) *Stopione cylindryczne szczotki kopolimerowe*: Takie układy mają zdolność tworzenia periodycznych morfologii, o szerokim zastosowaniu w przemyśle związanym z zaawansowanymi materiałami, mikroelektroniką, a nawet w dostarczaniu leków. Stosując symulacje dynamiki molekularnej uzyskaliśmy szereg morfologii szczotkowych kopolimerów o równym składzie dwóch typów monomerów [B11]. Zaobserwowaliśmy, że w odróżnieniu od liniowych kopolimerów segmentowych, badane szczotki kopolimerowe o miękkich łańcuchach głównych, na skutek asymetrii swoich łańcuchów bocznych, organizują się w ułożone heksagonalnie cylindryczne domeny. Co więcej, badane szczotkowe kopolimery organizowały się szybciej niż liniowe i potrafiły tworzyć struktury asymetrycznych lamelli. Publikacja B11 zawiera szczegółowe opisy możliwych morfologii oraz właściwości stopionych szczotek kopolimerowych, przydatne podczas projektowania materiałów nanoporowych i fotonicznych, opartych na tych układach. W dalszych badaniach wykazaliśmy, że ułożone heksagonalnie cylindryczne domeny tworzą wyłącznie giętkie szczotkowe kopolimery, a ich struktura wraz ze wzrostem sztywności łańcucha głównego przechodzi w asymetryczny układ lamelli [B12]. Te obserwacje mają znaczenie i mogą znaleźć zastosowanie przy produkcji półprzewodników oraz w nanowzorcowaniu.

iii) Wielosegmentowe kopolimery w roztworach: Chcac zbadać właściwości liniowych kopolimerów wielosegmentowych w kontekście ich zastosowania w badaniach biologicznych, na przykład jako modeli zwijających się białek, wykonaliśmy dla ich gruboziarnistych modeli szereg symulacji dynamiki molekularnej w warunkach nisko steżonych roztworów. Badane kopolimery składały się z liniowo ułożonych cyklicznie segmentów złożonych z jednego z dwóch typów monomerów, obecnych w równej liczbie w każdym łańcuchu. W wysokich temperaturach badane kopolimery przyjmowały kształt kłębków, zaś w trakcie obniżania temperatury układu (imitującego spadek jakości rozpuszczalnika) obserwowaliśmy ich organizowanie się w klastry, wynikające z rozdziału na mikrofazy segmentów wskutek odpychania się monomerów różnych typów [B13]. Na podstawie uzyskanych wyników zbudowaliśmy szczegółowe diagramy fazowe, w ramach których rozrysowaliśmy mapy możliwych struktur, w zależności od temperatury układu oraz liczby segmentów i długości łańcucha badanych kopolimerów. Zaobserwowaliśmy dla badanych układów trzy możliwe scenariusze: kiedy na pewno dochodzi w nich do zupełnego rozdziału na mikrofazy pomiędzy segmentami różnego typu, kiedy ten rozdział zachodzi z pewnym prawdopodobieństwem i kiedy nie zachodzi w ogóle [B14]. W dalszych badaniach przeanalizowaliśmy struktury poszczególnych mikrofaz pod kątem ich wymiarów, kształtów oraz właściwości segmentów, do których należą w zależności od jakości rozpuszczalnika, co pozwoliło nam na dokładna charakterystyke struktur wielosegmentowych kopolimerów oraz warunków dyktujacych ich przejścia fazowe [B15-B16].

6.1.2.3 Badania nad układami miękkiej materii z koloidami

C1. P. E. Theodorakis, C. Dellago, G. Kahl, "A coarse-grained model for DNA-functionalized spherical colloids, revisited: Effective pair potential from parallel replica simulations", *Journal of Chemical Physics* 138, 025101 (2013)
C2. P. E. Theodorakis, N. G. Fytas, G. Kahl, C. Dellago, "Self-assembly of DNA-functionalized colloids", *Condensed Matter Physics* 18, 22801 (2015)

C3. P. Yatsyshin, N. G. Fytas, **P. E. Theodorakis**, "Mixing–demixing transition in polymer-grafted spherical nanoparticles", *Soft Matter* 16, 703 (2020)

Podsumowanie publikacji C1-C3:

Ta część pracy była poświęcona badaniom nad samoorganizowaniem się koloidów powleczonych łańcuchami polimerów (w tym oligomerami DNA), które wykazują właściwości oraz morfologie znacznie różniące się od tych obserwowanych dla samych koloidów lub polimerów i mogą znaleźć zastosowanie tak w inżynierii materiałowej jak medycynie. W przypadku koloidów powleczonych DNA, po przeprowadzeniu przeglądu literatury pod kątem metod stosowanych dla podobnych układów, chcąc wiarygodnie modelować przejścia z konfiguracji związanych do wolnych makroczasteczek, zdecydowaliśmy się na symulacje ich gruboziarnistych reprezentacji przy pomocy, stworzonego przez nas na potrzeby tego projektu, zrównoleglonego, pozasieciowego algorytmu Monte Carlo. Pozwoliły nam one uchwycić moment przejścia fazowego, które okazało się zachodzić w dużo niższej temperaturze niż wcześniej zakładano [C1-C2]. Przekonaliśmy się również, że zgodnie z wynikami wcześniejszych eksperymentów, wraz ze zwiekszaniem rozmiaru koloidów spada zdolność wiązania się komplementarnych nici powlekających je łańcuchów DNA. Zachowanie fazowe koloidów z powleczonymi łańcuchami polimerowymi opisane w publikacji C3, zostało zbadane przy pomocy symulacji dynamiki molekularnej, przeprowadzonych na gruboziarnistych modelach makrocząsteczek. W badaniach tych szukaliśmy kluczowych czynników determinujących mieszalność stopionych koloidów z powleczonymi polimerami, którymi okazały się rozmiar koloidu oraz gęstość szczepienia łańcuchów polimerowych. Zwiekszenie rozmiaru koloidów zwiekszało mieszalność układu, zaś dla koloidów średniej wielkości zwiększanie gęstości szczepienia łańcuchów najpierw zmniejszało mieszalność, ale od pewnej granicznej gęstości zwiększało ją na skutek względnego powiększenia koloidu przez gęsto upakowane łańcuchy polimeru w pobliżu punktu szczepienia [C3]. Wnioski z tej pracy mogą być pomocne podczas projektowania materiałów opartych na koloidach powlekanych polimerami.

6.1.2.4 Badania nad układami spinów

E1. N. G. Fytas, **P. E. Theodorakis**, "Universality in disordered systems: The case of the d=3 random bond Ising model", *Physical Review E* 82, 062101 (2010)

E2. **P. E. Theodorakis**, N. G. Fytas, "Wang-Landau study of the 3D Ising model with bond disorder", *European Physical Journal B* 81, 245 (2011)

E3. N. G. Fytas, **P. E. Theodorakis**, "Universality aspects of the 2d random-bond Ising and 3d Blume-Capel models", *European Physical Journal B* 86, 30 (2013)

E4. **P. E. Theodorakis**, N. G. Fytas, "Monte Carlo study of the triangular Blume-Capel model under bond randomness", *Physical Review E* 86, 011140 (2012)

E5. N. G. Fytas, J. Zierenberg, **P. E. Theodorakis**, M. Weigel, W. Janke, A. Malakis, "Universality from disorder in the random-bond Blume–Capel model", *Physical Review E* 97, 040102(R) (2018)

E6. N.G. Fytas, A. Mainou, **P. E. Theodorakis**, A. Malakis, "Monte Carlo study of the interfacial adsorption of the Blume–Capel model", *Physical Review E* 99, 012111 (2019)

E7. E. Vatanserver, Z. D. Vatansever, P. E. Theodorakis, N. G. Fytas, "Ising universality in the two-dimensional Blume-Capel model with quenched random crystal field", *Physical Review E* 102, 062138 (2020)

E8. N. G. Fytas, **P. E. Theodorakis**, I. Georgiou, "Universality aspects of the trimodal random-field Ising model" *European Physical Journal B* 85, 349 (2012)

E9. **P. E. Theodorakis**, N. G. Fytas, "Specific heat exponent of random-field Ising magnets", *American Journal of Condensed Matter Physics* 3, 9 (2013)

E10. **P. E. Theodorakis**, I. Georgiou, N. G. Fytas, "Fluctuations and criticality in the random-field Ising model", *Physical Review E* 87, 032119 (2013)

E11. N. G. Fytas, **P. E. Theodorakis**, I. Georgiou, I. Lelidis, "Critical aspects of the random-field Ising model", *European Physical Journal B* 86, 268 (2013)

E12. **P. E. Theodorakis**, N. G. Fytas, "Random-field Ising model: insight from zero-temperature simulations", *Condensed Matter Physics*, 17, 43003 (2014)

E13. N. G. Fytas, **P. E. Theodorakis**, A. K. Hartmann, "Revisiting the scaling of the specific heat of the d=3 random-field Ising model", *European Physical Journal B* 89, 200 (2016)

E14. N. G. Fytas, **P. E. Theodorakis**, "Universality in four-dimensional random-field magnets", *European Physical Journal B* 88, 205 (2015)

E15. N. G. Fytas, **P. E. Theodorakis**, A. Malakis, "Interfacial adsorption in 2D pure and random-bond Potts models", *Physical Review E* 95, 032126 (2017)

Podsumowanie publikacji E1-E15:

Do zbadanych modeli *Isinga* wykazujących nieuporządkowanie należą: model "przypadkowych wiązań" (standardowy i model *Pottsa*), *Blume-Capela* oraz model "przypadkowych pól". Celem przeprowadzonych symulacji było sprawdzenie przynależności powyższych modeli do jednej z klas uniwersalności, wymodelowanie dla nich charakterystycznych zjawisk krytycznych oraz opisanie tych zjawisk przy pomocy wykładników krytycznych i stosunków kluczowych wykładników.

i) *Model Isinga "przpadkowych wiązań":* W przypadku trójwymiarowego (**3D**) modelu *Isinga "przypadkowych wiązań" (ang. random-bond Ising model) wykonaliśmy standardowe symulacje Monte Carlo z użyciem algorytmu Wanga i Landaua* ze skalowaniem o skończonej wielkości, z których wynika, że model ten przynależy do tej samej klasy uniwersalności, co modele "rozcieńczonych wiązań" (*ang.* bond-diluted *Ising* model) oraz "rozcieńczonych miejsc" (*ang.* site-diluted *Ising* model), które też występują w nieuporządkowanych układach. Jest to inna klasa uniwersalności niż ta, do której należy standardowy model *Isinga* [E1–E2]. Dla porównania, takie same symulacje zostały przeprowadzone również dla dwuwymiarowego (**2D**) modelu *Isinga "*przypadkowych wiązań" oraz dla trójwymiarowego modelu *Blume–Capela* z zerowym parametrem "sprzężenia kryształu i pola zewnętrznego" (*ang.* crystal-field coupling) diagonalizowanego hamiltonianu. Dla 2D modelu *Isinga "*przypadkowych wiązań", dla którego klasa okazała się ta sama, co dla 3D modelu *Blume–Capela* w pobliżu przejścia drugiego rodzaju, potwierdziliśmy hipotezę o silnej uniwersalności [E3].

ii) Model Blume-Capela: Do analizy trójkatnej sieci 2D modelu Blume-Capela w warunkach "przypadkowości wiązań" w pobliżu jego przejść pierwszego i drugiego rodzaju, przeprowadziliśmy symulacje Monte Carlo ze skalowaniem o skończonej wartości [E4]. Zaobserwowaliśmy, że przejście drugiego rodzaju badanego układu wywodzi się z analogicznego przejścia modelu "przypadkowych wiązań" i podlega jego klasie uniwersalności, wspierając hipotezę o silnej uniwersalności dla dwuwymiarowego modelu Isinga z wytłumionym nieuporządkowaniem. To samo zaobserwowaliśmy, kiedy przejście drugiego rodzaju wywodziło się z obszaru przejścia pierwszego rodzaju modelu "przypadkowych wiązań", a wyniki te okazały się zgodne z obliczeniami techniką grupy reorganizacji [E4]. Wpływ wytłumionego nieuporzadkowania na sprzegnięcie wymiany spinów w modelu Blume-Capela, na dwuwymiarowej sieci symulowaliśmy również metodą Monte Carlo ze skalowaniem o skończonej wartości. Wnioskiem z badań nad tym układem jest to, że jego przemiana pierwszego rodzaju ma bardziej ciągły charakter, w rozbieżności z parametrem długości korelacji [E5]. Dalsze badania nad tym modelem wykazały, że należy on do tej samej klasy uniwersalności standardowego modelu Isinga z zastosowaniem korekty logarytmicznej lub ze sprzężeniem ze słabym nieuporzadkowaniem [E5]. Kontynuacja badań nad modelem *Blume-Capela*, w kontekście oddziaływań (adsorpcji) spinów z powierzchnia ściany w warunkach przemian pierwszego i drugiego rodzaju oraz punktu potrójnego, potwierdziła wcześniejsze przewidywania teoretyczne oparte na obliczeniach energii swobodnej [E6]. Badania te brały pod uwagę adsorpcję spinów w warunkach przemiany pierwszego rodzaju i z wytłumioną "przypadkowością wiązań", analizując samouśredniające się właściwości układu, tj. niezależne od jego wielkości. Otrzymane wyniki potwierdziły, że skalowanie w tym przypadku jest nierozbieżne, tak jak ma to miejsce dla przejść drugiego rodzaju w standardowym modelu Isinga [E6]. Ostatnio wykonaliśmy badania nad wytłumionym nieuporządkowaniem dwuwymiarowej sieci modelu Blume-Capela, z niezerowym parametrem "sprzężenia kryształu i pola zewnętrznego" diagonalizowanego hamiltonianu, przy użyciu symulacji Monte Carlo ze zrównolegloną wersją algorytmu Wanga i Landaua [E7]. W warunkach, w których standardowy model Isinga przechodzi (ciagłą) przemianę drugiego rodzaju, analiza skalowania o skończonej wartości wykazała zgodność z hipotezą o silnej uniwersalności z zastosowaniem korekty logarytmicznej ze skalowaniem ciepła właściwego. Z kolei w warunkach, w których standardowy model Isinga przechodzi przemiane pierwszego rodzaju, jakościowo przemiana nabiera charakteru drugiego rodzaju (tj. ciągłości) w przypadku zastosowania korekty ze skalowaniem [E7].

iii) Model Isinga przypadkowych pól: Do badań nad właściwościami krytycznymi modelu Isinga "przypadkowych pól" wykorzystaliśmy trójwymiarowy układ trójmodalny o równym prawdopodobieństwie zmiany spinu w zerowej temperaturze, na którym przeprowadzaliśmy symulacje z zastosowaniem grafowego algorytmu Push-Relabel [E8]. Efektywność tego algorytmu pozwoliła nam na symulacje układu 128³ spinów. W oparciu o analizę wahań wartości paramentów systemu (zwiazanych z magnetyzacia) miedzy poszczególnymi symulaciami oraz skalowanie o skończonej wartości obliczyliśmy krytyczne wykładniki właściwości układu, takie jak siła krytycznego nieuporządkowania (odzwierciedlająca siłę przypadkowych pól) oraz wykładnik krytyczny. Na podstawie wyników tych obliczeń zaliczyliśmy badany model do tej samej klasy uniwersalności, co gaussowski model Isinga, przypadkowych pól", czyli taki, w którym prawdopodobieństwo zmiany spinu jest jednomodalne i opiera sie o rozkład Gaussa [E8]. Dla tego ostatniego modelu, obliczyliśmy również wykładnik ciepła właściwego, który okazał sie zgodny ze wcześniejszymi przewidywaniami teoretycznymi oraz z wynikami eksperymentalnych pomiarów na układach "przypadkowych pól" i rozcieńczonych antyferromagnetyków [E9]. Następnie poddaliśmy głębszej analizie wahania wartości parametrów i właściwości krytyczne tego systemu, przeprowadzając symulacje na jego większym (o długości sieci $L \le 156$) układzie [E10-E12]. Na podstawie wyników z szeregu symulacji przeprowadzonych na tak dużym układzie, obliczyliśmy dla gaussowskiego modelu Isinga "przypadkowych pól" kumulantę czwartego rzędu Bindera, siłę krytycznego nieuporządkowania (h_c), wykładnik krytyczny typu v oraz wykonaliśmy skalowanie o skończonej wartości. Otrzymaliśmy w ten sposób zakres wartości wykładnika krytycznego typu α oraz odchylenie wartości hiperskalującego wykładnika θ . W oparciu o analize zbiegania wartości kluczowych parametrów i podatności magnetycznej układu, wyznaczyliśmy wartości stosunków krytycznych wykładników β/ν oraz $\bar{\gamma}/\nu$ [E10–E12]. Budzący silne kontrowersje problem skalowania wartości ciepła właściwego dla gaussowskiego modelu Isinga "przypadkowych pól" został zaadresowany przez nas w symulacjach przeprowadzonych na największym do tej pory układzie 268³ spinów [E13]. Zamiast ciepła właściwego wprowadziliśmy nowy współczynnik, bedacy pochodna średniej energii oddziaływań między spinami w odniesieniu do siły przypadkowych pól (h), która zbiega do stałej wartości w granicy termodynamicznej. W ramach tych badań wyznaczyliśmy z najwyższą do tej pory dokładnością wartości siły krytycznego nieuporządkowania ($h_c = 2.279(7)$) oraz wykładnika krytycznego (v = 1.37(1)) i potwierdziliśmy ich zgodność z wynikami przewidywań przeprowadzonych innymi metodami teoretycznymi [E13]. Ostatnie badania nad modelem Isinga "przypadkowych pół" przeprowadziliśmy w jego czterowymiarowym układzie w dwóch wersjach z równoważnym trójmodalnym oraz opartym o rozkład Gaussa prawdopodobieństwie zmiany spinu [E14]. W oparciu o duży zespół realizacji obydwu modeli i stosując szeroki zakres wartości siły przypadkowych pól oraz wielkości układów, przeprowadziliśmy analize wahań wartości parametrów systemu oraz skalowanie o skończonej wartości, dzieki którym otrzymaliśmy wartości siły krytycznego nieuporzadkowania i wykładnik krytyczny typu v dla długości korelacji. Wykazaliśmy też, że obydwa modele w czterech wymiarach należa do tej samej klasy uniwersalności [E14].

iv) Model "przypadkowych wiązań" Pottsa: Symulacje Monte Carlo zostały przeprowadzone na standardowym modelu Pottsa 2D kwadratowej sieci dla liczby stanów q = 3, 4, 5, 8, 10 w odniesieniu do modelu Pottsa "przypadkowych wiązań" [E15] w celu obserwacji ich różnic w procesie adsorpcji_spinów na powierzchni ścian układu. W ten sposób mogliśmy prześledzić właściwości tych układów w warunkach słabego (ciągłego) przejścia drugiego rodzaju oraz silnego przejścia pierwszego rodzaju. Wyniki otrzymane z symulacji standardowego modelu Pottsa pokrywały się z oczekiwaniami przebiegu powierzchniowe adsorpcji w warunkach przemian pierwszego i drugiego rodzaju. Wprowadzenie do układu "przypadkowych wiązań" spowodowało zmianę charakteru silnego przejścia pierwszego rodzaju w słabszą i bardziej ciągłą przemianę, co potwierdziły analizy skalowania o skończone wartości oraz wykładniki kluczowych właściwości układu, które samouśredniają się w granicy termodynamicznej. W oparciu o izotropowe skalowanie o stałej wartości, dla obydwu badanych modeli potwierdzona została adsorpcja w warunkach ciągłej przemiany fazowej. Ponadto, dla standardowego modelu Pottsa o q>4, wykazaliśmy liniowe odchylenie wartości wykładnika definiującego siłę adsorpcji w warunkach przejścia pierwszego rodzaju [E15].

6.1.2.5 Badania w zakresie biofizyki

G1. A. B. Poma, M. Cieplak, **P. E. Theodorakis**, "Combining the MARTINI and structure-based coarse-grained approaches for the molecular dynamics studies of conformational transitions in proteins", *Journal of Chemical Theory and Computation* 13, 1366 (2017)

G2. A. B. Poma, M. S. Li, **P. E. Theodorakis**, "Generalization of the elastic network model for the study of large conformational changes in biomolecules", *Physical Chemistry Chemical Physics* 20, 17020 (2018)

G3. A.B. Poma, H. A. Vargas-Guzman, M. S. Li, **P. E. Theodorakis**, "Mechanical and thermodynamic properties of $A\beta_{42}$, $A\beta_{40}$ and α -synuclein fibrils: A coarse-grained method to complement experimental studies", *Beilstein Journal of Nanotechnology* 10, 500 (2019)

G4. S. Boopathi, D. Q. H. Pham, W. Gonzalez, **P. E. Theodorakis**, M. S. Li, "Zinc binding promotes greater hydrophobicity in Alzheimer's $A\beta 42$ peptide than copper binding: Molecular dynamics and solvation thermodynamics studies", *Proteins: Structure, Function, Bioinformatics* 88, 1285 (2020)

G5. **P. E. Theodorakis**, E. A. Müller, R. V. Craster, O. K. Matar, "Physical insights into the blood—brain barrier translocation mechanisms", *Physical Biology* 14, 041001 (2017)

G6. N. Q. Thai, **P. E. Theodorakis**, M. S. Li, "Fast estimation of the blood–brain barrier permeability by pulling a ligand through a lipid membrane", *Journal of Chemical Information and Modeling* 60, 3057 (2020)

Podsumowanie publikacji G1-G6:

Kluczowym punktem tej pracy było rozwiniecie modelu GoMARTINI, które pozwoliło jednemu z aktualnie najpopularniejszych i najlepiej rozwiniętych pól siłowych, MARTINI (Monticelli et al. J. Chem. Theory Comput. 4, 819 (2008)), wiarygodnie symulować białka przechodzace duże zmiany konformacyjne, na przykład podczas procesów ich zwijania i rozwijania [G1]. Nie było to wcześniej możliwe z powodu zastosowania w polu siłowym MARTINI modelu sieci elastycznej. W zaproponowanej przez nas poprawce zamieniliśmy model sieci elastycznej na model typu Gō, który wprowadził do modelu opis kontaktów między aminokwasami w oparciu o mapę kontaktów sporządzoną dla natywnego stanu badanego białka (Sułkowska and Cieplak, Biophys. J. 95, 3174 (2008)), co zapewniło lepsze wyniki dla szeregu badanych przez nas białek [G1]. Kolejnym pomysłem na nowy gruboziarnisty model do symulacji białek było wprowadzenie do standardowego modelu sieci elastycznej zmian pozwalających na badania dużych zmian konformacvinych zachodzacych w białku. Udało się to osiagnać poprzez zamiane ograniczajacego ruchy białka potencjału harmonicznego przez dalekozasiegowe oddziaływania definiowane potencjałem Lennarda-Jonesa, również opartym na mapie kontaktów modelu typu Gō, sporządzonej dla natywnego stanu białka. Otrzymany w ten sposób model wykazywał zgodność z wyjściowym modelem sieci elastycznej, jednocześnie pozwalając na duże zmiany konformacyjne podczas symulacji zwijania i rozwijania białka [G2]. Po potwierdzeniu wiarygodności nowego modelu gruboziarnistego wykorzystaliśmy go miedzy innymi do badań nad białkami samoorganizującymi się we włókna w przebiegu chorób neurodegeneracyjnych (m.in choroby Alzheimera), integrując go z metodologia dynamiki molekularnej [G3]. W oparciu o symulacje z zastosowaniem nowych modeli włókien zbudowanych z β -amyloidów $A\beta_{40}$ i $A\beta_{42}$ oraz α -synukleiny, oszacowaliśmy wartości ich współczynników sprężystości i na ich podstawie porównaliśmy właściwości mechaniczne badanych włókien. Według naszych obliczeń włókna α-synukleiny są mniej stabilne termicznie niż obu badanych β -amyloidów. Wykazaliśmy również dodatnia korelacje pomiedzy stabilnościa mechaniczną badanych włókien a tendencją budujących je białek do agregowania. Badania nad β -amyloidami kontynuowaliśmy w kontekście roli jonów cynku i miedzi w ich samoorganizowaniu się w neurotoksyczne agregaty [G4]. W przegladowym artykule G5 opisaliśmy mechanizmy fizycznego przechodzenia substancji przez bariere krewmózg (ang. blood-brain barier, **BBB**) w kontekście ich roli w patofizjologii i leczeniu chorób neurodegeneracyjnych. Z kolei w artykule G6 zaproponowaliśmy szybka i wiarygodna metodologie do przewidywania przepuszczalności bariery krew-mózg, polegajaca na przeciaganiu czasteczek (np. potencjalnych leków) przez membrane reprezentujaca BBB [G6].

6.1.3 Inne publikacje

O1. B. Liu, S. W. Wang, L. Chai, G. El Achkar, A. Chen, **P. E. Theodorakis**, "Experimental investigation of nanoparticles distribution mechanisms and deposition patterns during nanofluid droplet evaporation", *European Physical Journal – Applied Physics* 92, 11101 (2020)

O2. H.-P. Hsu, W. Paul, **P. E. Theodorakis**, K. Binder, "Phase transitions and relaxation processes in macromolecular systems", ed. G. Münster, D. Wolf, K. Kremer, *NIC Jülich, IAS Series* 3, 263–270 (2010)

O3. **P. E. Theodorakis**, W. Paul, K. Binder, "Diagram of states of bottlebrush polymers under poor solvent conditions", *ACS POLY* 51, 452 (2010)

O4. M. Papafaklis, C. Bourantas, **P. Theodorakis**, C. Katsouras, D. Fotiadis, L. Michalis, "Association of endothelial shear stress with the type of atherosclerotic lesions in angiographically normal coronary arteries", *Atherosclerosis* 7 (Supplements), 265 (2006)

O5. M. I. Papafaklis, C. V. Bourantas, **P. E. Theodorakis**, C. S. Katsouras, D. I. Fotiadis, L. K. Michalis, "Shear stress and prediction of neointima distribution: Sirolimus-eluting stents versus bare metal stents", *American Journal of Cardiology* 98, 174M–175M (2006)

6.2 Referaty

Seminaria:

I1. "On the mechanisms of superspreading", Instytut Fizyki PAN, Warszawa (13.10.2020)

12. "Molecular dynamics simulations of fluid flows on solid substrates", Uniwersytet w Ioannine, **Grecja** (19.02.2020)

I3. *"Formation, dissolution and properties of surface nanobubbles: Insight from molecular dynamics simulation",* IUTAM Symposium 2019: Computational modelling of instabilities and turbulence in separated tow-phase flows, Dublin, **Irlandia** (10–12.06.2019)

I4. "*Introduction to Molecular Dynamics simulation and examples*", Uniwersytet Handlowy w Tiencin, Chiny (13.03.2019)

15. "Steering fluid motion with Gradient Substrates", Imperial College London, Wielka Brytania (31.01.2019)

I6. "Recognising the values and opportunities in Academia: A personal view", Imperial College London, Wielka Brytania (31.012019)

I7. "*Steering fluid motion with gradient substrates*", International symposium on data cooling oraz warsztaty ThermaSMART, Tiencin, **Chiny** (3–5.12.2018)

I8. "Molecular Dynamics simulation: Two applications of coarse-grained models for droplets on solid substrates", Uniwersytet w Tiencin, Chiny (23.11.2018)

I9. "Stiffness-guided motion of a droplet on a solid substrate", Uniwersytet Narodowy im. Kapodistriasa w Atenach, **Grecja** (21.03.2018)

I10. "Stiffness-guided motion of a droplet on a solid substrate", Instytut Fizyki PAN, Warszawa (6.03.2018)

I11. "Using the contact map in the MARTINI and Elastic Network models to study large conformation changes in proteins", CNRS, Paryż, Francja (9.11.2017)

I12. "Combining the MARTINI and structure-based coarse-grained approaches for the molecular dynamics studies of conformational transitions in proteins", ICST, Ho Chi Minh, **Wietnam**, seminarium online (25.11.2016)

I13. "Morphologies of Bottle-brush block copolymers", Uniwersytet w Coventry, Wielka Brytania (9.03.2016)

I14. "Self-assembly of DNA-coated colloids", Instytut Fizyki PAN, Warszawa (18.02.2015)

I15. "Design of novel functional materials with computer simulations", University College London, **Wielka Brytania** (2.12.2014)

I16. "*Numerical studies and design of novel functional materials*", Uniwersytet w Coventry, **Wielka Brytania** (16.09.2014)

I17. *"How superspreading works? Understanding the mechanism with molecular dynamics simulations"*, Uniwersytet w Coventry, **Wielka Brytania** (28.05.2014)

I18. "Understanding the superspreading mechanism of surfactant-laden flows via a combined molecular and continuum approach", Uniwersytet w Coventry, **Wielka Brytania** (10.07.2013)

I19. "An overview of the properties of complex macromolecules: the case of bottle-brush and multi-block copolymers and the self-assembly of DNA-coated colloids", FU Berlin, **Niemcy** (11.04.2012)

120. "DNA as a material: Recent advances by computer simulations", Uniwersytet Adama Mickiewicza w **Poznaniu** (13.10.2011)

I21. "*Recent advances in soft matter: theory, simulations and applications*", Uniwersytet w Ioanninie, **Grecja** (13.05.2011)

122. "Soft matter: from complex systems to coarse-grained models", Uniwersytet Jana Gutenberga, Moguncja, Niemcy (3.05.2011)

I23. "*Microphase separation in multiblock copolymers under poor solvent conditions*", Institute for theoretical physics, Uniwersytet Techniczny w Wiedniu, **Austria** (15.12.2010)

124. "*Mesophase formation in two-component cylindrical bottle-brush polymers under poor solvent conditions*", Narodowy Uniwersytet Techniczny w Atenach, **Grecja** (13.09.2010)

125. "Molecular dynamics simulations of bottlebrush polymers under poor solvent conditions", ETH Zürich, Lugano, Szwajcaria (8.07.2010)

I26. "Molecular dynamics simulations of bottlebrush polymers under poor solvent conditions", Uniwersytet Wiedeński, **Austria** (23.07.2010)

127. "Bottlebrush polymers under poor solvent conditions", MIT, Boston, Stany Zjednoczone (22.04.2010)
128. "Interplay between chain collapse and microphase separation in bottlebrush polymers under poor solvent conditions", Department of Materials Science and Engineering, Uniwersytet w Ioanninie, Grecja (10.03.2010)
129. "Microphase separation of bottle-brush polymers under poor solvent conditions", Uniwersytet Jana Gutenberga,

Moguncja, **Niemcy** (22.12.2009)

I30. "*Microphase separation of bottle-brush polymers under poor solvent conditions*", Uniwersytet Marcina Lutera, Halle, **Niemcy** (15.12.2009)

Warsztaty i szkoły konferencyjne:

W1. "*Molecular dynamics simulation of fluid flows*", Jednodniowe warsztaty na Uniwersytecie Morskim w Dalian, Chiny (16.07.2019)

W2. "*Molecular dynamics simulation of fluid flows*", Czwarte warsztaty na temat postępów w metodach CFD, LB i MD, Rio de Janeiro, **Brazylia** (16–19.05.2019)

W3. "*Stiffness-guided motion of a droplet on a solid substrate*", Trzecie warsztaty wietnamskich studentów w Polsce, **Warszawa** (6–7.09.2018)

W4. "Team-working: Moving forward and Enjoying science together", NGSchool2017, Warszawa (14.09.2017)
W5. "Superspreading: insights from molecular-level simulations", Szkoła letnia w ramach Centrum Szkolenia Doktorantów na temat Wieloskalowej Dynamiki Ośrodków Ciągłych, Londyn, Wielka Brytania (13.07.2016)
W6. "The superspreading mochanism unweiled via molecular dynamics simulations", Wersztety "Computer

W6. "*The superspreading mechanism unveiled via molecular dynamics simulations*", Warsztaty "Computer simulation of confined fluids", Londyn, **Wielka Brytania** (8.12.2014)

W7. "Multi-scale analysis of surfactant-assisted superspreading", OCCAM, Uniwersytet Oksfordzki, Wielka Brytania (22.07.2013)

W8. "Self-assembling DNA-coated colloids. A simulation study", Warsztaty autriackiej edycji spotkań SFB, Wiedeń, Austria (28–29.04.2011)

W9. "*Mesophase formation in bottle-brush polymers under poor solvent conditions. A molecular dynamics study*", Workshop for Austrian "Kickoff" ViCoM Meeting, Burg Schlaining, **Austria** (28–29.10.2010)

W10. "Molecular dynamics simulations of bottlebrush polymers under poor solvent conditions", Międzynarodowe warsztaty "Theory and Computer Simulation of Polymers: New Developments", Moskwa, **Rosja** (31.05–6.06.2010) W11. "Polymer brushes under poor solvent conditions", Szkoła zimowa "Polymers under Constraints: Theory, Experiments, Simulations", Titisee, **Niemcy** (31.01–5.02.2010)

Konferencje:

M1. "*Stiffness-guided motion of a droplet on a solid substrate*", APS Division of Fluid Dynamics 2019, Seattle, Stany Zjednoczone (23–26.11.2019)

M2. "Formation, dissolution and properties of surface nanobubbles", International Conference of Multiphase Flow 2019, Rio de Janeiro, **Brazylia** (19–24.05.2019)

M3. "Superspreading: molecular dynamics simulations and experimental results", APS Division of Fluid Dynamics, Boston, **Stany Zjednoczone** (22–24.11.2015)

M4. "Superspreading: Mechanisms and molecular design", Mainz Materials Simulations Days, Moguncja, **Niemcy** (10–12.06.2015)

M5. "*The superspreading mechanism unveiled via molecular dynamics simulations*", APS Division of Fluid Dynamics, San Francisco, **Stany Zjednoczone** (23–25.11.2014)

M6. "*Multi-scale approach to studying super-spreading: molecular dynamics and continuum level models*", APS Division of Fluid Dynamics, Pittsburgh, **Stany Zjednoczone** (24–26.11.2013)

M7. "Engineering and control of surfactant-laden flows: experiments and MD simulations", APS Division of Fluid Dynamics, Pittsburgh, Stany Zjednoczone (24–26.11.2013)

M8. "*A multi-scaling approach for the study of surfactant-laden flows*", SoftComp Annual Meeting, Rimini, **Wlochy** (27–30.05.2013)

M9. *"Effect of the chain architecture in linear/linear and star/star symmetric binary polymer blends*", XXII Panhellenic Congress of Solid-State Physics and Materials Science, Patras, **Grecja** (24–27.09.2006)

6.3 Kierownik projektów badawczych realizowanych w IFPAN

P1. Polonez-1 NCN (ID: 2015/19/P/ST3/03541): "Samoorganizacja kompleksów białkowych kapsydów wirusowych i amyloidów"

P2. H2020-MSCA-RISE-2017 (ID: 778104): "Inteligentne termiczne sterowanie mikroprocesorami dużej mocy z wykorzystaniem zmiany fazy"

P3. Sonata-Bis-9 NCN (ID: 2019/34/E/ST3/00232): "Kontrolowanie płynów przy pomocy surfaktantów: Wieloskalowe badania zmian topologicznych"

P4. Opus-18 NCN (ID: 2019/35/B/ST3/03426): "Kierowanie ruchem płynu za pomocą podłoży gradientowych"

6.4 Stypendia i nagrody

- **F1**. Granty na granty (2020)
- F2. Marie Skłodowska-Curie Fellow (2016–2018)
- **F3**. Premia na Horyzoncie (2018)

F4. Outstanding contribution in reviewing, Journal of Colloid & Interface Science, Elsevier (2016)

F5. Max Planck Fellow (2008–2010)

F6. Cztery okładki czasopism (Soft Matter, Langmuir, European Physical Journal E, Journal of Physics: Condensed Matter)

6.5 Wizyty naukowe (dłuższe niż miesiąc)

- V1. Uniwersytet Kiusiu (Japonia, 11–12.2019)
- V2. Uniwersytet w Kobe (Japonia, 10–11.2018)
- **V3**. Uczelnia MIT (USA, 03–04.2010)
- V4. Uniwersytet Handlowy w Tiencin (Chiny, 11–12.2018, 02–03.2019, 09–10.2019)
- **V5**. Uniwersytet w Tiencin (Chiny, 11–12.2018, 02–03.2019, 09–10.2019)
- V6. Uniwersytet Morski w Dalian (Chiny, 06–07.2019)
- V7. Federalny Uniwersytet w Rio de Janeiro (Brazylia, 05-06.2019)

6.6 Badacz wizytujący

02.2017 – teraz: Centrum Ośrodków Ciągłych i Złożonych Systemów, Wydział Matematyki i Fizyki, Uniwersytet w Coventry, Wielka Brytania

7. Działalność na rzecz społeczności naukowej

7.1 Działalność recenzencka

- projektów do agencji grantowych: NSF (USA), NWO (Holandia), EPSRC (Wielka Brytania)

- <u>artykułów do czasopism</u>: Nano Letters, Macromolecules, ACS Macro Letters, Journal of Chemical Theory and Computation, Journal of Chemical Education, Soft Matter, AIP Advances, Journal of Physics: Condensed Matter, Physica Scripta, American Journal of Condensed Matter Physics, Journal of Physical Chemistry, Condensed Matter Physics, Journal of Physics D: Applied Physics, RCS Advances, Quantitative Finance, Journal of Colloid and Interface Science, Langmuir, Applied Surface Science, Journal of Chemical Physics, Journal of Physics A: Mathematical and Theoretical, PLoS ONE, Physical Chemistry Chemical Physics, Fluid Phase Equilibria, Journal of Molecular Liquids, Particulate Science and Technology, International Journal for Numerical Methods in Biomedical Engineering, Entropy, Acta Physica Polonica A, Applied Sciences, Computational Materials Science, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, International Journal of Heat and Mass Transfer, Cryogenics, Colloids and Interfaces, Powder Technology, Applied Thermal Engineering, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Materials, Fluids, Coatings, Scientific Reports, Crystals, Toxins, Mathematics, Physica A, Open Journal of Physical Chemistry, Case Studies in Thermal Engineering, International Journal of Molecular Sciences

- <u>abstraktów na konferencje</u>: XII International Conference on Computational Heat, Mass, and Momentum Transfer 2019 (ICCHMT)

7.2 Członkostwa

- American Chemical Society (od 2013)

- American Physical Society (2019–2020)

7.3 Działalność dydaktyczna

7.3.1 Kursy prowadzone dla doktorantów IFPAN i Warszawskiej Szkoły Doktorskiej

T1. Learning Python: from beginner's to advanced level, (2021, Rola: Prowadzący kurs, 22 godziny)

T2. Learning Python: from beginner's to advanced level, (2020, Rola: Prowadzący kurs, 19 godzin)

T3. Theory of molecular-level simulations in materials science, fluid dynamics, and biology, (2019, Rola: Prowadzący kurs, 24 godziny)

T4. Computational Biophysics & Materials Science, (2019, Rola: Prowadzący kurs, 12 godzin)

T5. Computational Methods in Materials' Science and Biology, (2017, Rola: Prowadzący kurs, 6 godzin)

T6. Computational Methods in Materials' Science, (2017, Rola: Prowadzący kurs, 24 godziny)

T7. Statistical Thermodynamics in Soft Matter and Biological Physics, (2016, Rola: Prowadzący kurs, 12 godzin)

7.3.2 Opieka naukowa nad studentami

S1. Pan Luís Henrique Carnevale da Cunha (Doktorant, od 01.2021, finansowany z projektu P3)

S2. Pan Russell Kajouri (Doktorant, od 11.2020, finansowany z projektu P4)

S3. Pan Soheil Arbabi (Doktorant, od 10.2019, finansowany przez IFPAN i z projektu **P3**)

S4. Dr Adolfo Poma (Badacz, 11.2017–09.2018, finansowany z projektu P1)

S5. Pani Yuliia Varenyk (Badaczka, 12.2017–09.2018, finansowana z projektu **P1**)

7.4 Uczestnictwo w komisjach egzaminacyjnych

X1. Obrona pracy magisterskiej pana Luísa Henrique Carnevale da Cunha (Stanowy Uniwersytet w Rio de Janeiro, 15.12.2020)

X2. Obrona pracy doktorskiej pani Kalliopi Miliou (Uniwersytet w Ioanninie, 11.01.2021)

7.5 Działalność edytorska

- Gościnny edytor wydania specjalnego czasopisma Materials: "Modeling of structure formation in soft materials"
- Członek komitetu redakcyjnego czasopisma American Journal of Condensed Matter Physics

7.6 Działalność popularyzatorska

Członek grupy DoScience (od 2017)

(podpis wnioskodawcy)