

AUTOREFERAT

1. Imię i nazwisko: Tomasz Staszewski

2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe/artystyczne – z podaniem nazwy, miejsca i roku ich uzyskania oraz tytułu rozprawy doktorskiej:

- **1998** – matura - I Liceum Ogólnokształcące im. Stanisława Staszica w Lublinie.
- **2003** – stopień naukowy: Magister Chemii - Wydział Chemii, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie. Praca magisterska „Adsorpcja trimerów w porach szczelinowych”, wykonana pod kierunkiem prof. dr Małgorzaty Borówko.
- **2010** – stopień naukowy: Doktor Nauk Chemicznych - Wydział Chemii, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie. Praca doktorska zatytułowana „Cząsteczki łańcuchowe w pobliżu powierzchni ciał stałych”. Promotor: prof. dr hab. Małgorzata Borówko.

3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych:

- **01.11.2002 – 31.08.2003:** praca na etacie inżynierjno-technicznym w Zakładzie Modelowania Procesów Fizykochemicznych, Wydział Chemii, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie.
- **01.10.2003 – 30.09.2010:** praca na etacie naukowo-dydaktycznym na stanowisku asystenta w Zakładzie Modelowania Procesów Fizykochemicznych, Wydział Chemii, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie.
- **01.10.2010 - 01.10.2019:** praca na etacie naukowo-dydaktycznym na stanowisku adiunkta w Zakładzie Modelowania Procesów Fizykochemicznych, Wydział Chemii, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie.
- **Od 01.10.2019 do chwili obecnej:** praca na etacie naukowo-dydaktycznym na stanowisku adiunkta w Katedrze Chemii Teoretycznej, Instytut Nauk Chemicznych, Wydział Chemii, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie.

4. Omówienie osiągnięć, o których mowa w art. 219 ust. 1 pkt. 2 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2020 r. poz. 85 z późn. zm.).

4.a. Tytuł osiągnięcia naukowego: Teoria i symulacje układów zawierających łańcuchy przyłączone do powierzchni ciał stałych i nanocząstek.

4.b. Spis publikacji stanowiących "cykl habilitacyjny" (autor/autorzy, tytuł/tytuły publikacji, rok wydania, nazwa wydawnictwa, recenzenci wydawniczy):

Poniżej podane artykuły stanowią podstawę przewodu habilitacyjnego. Tworzą one monotematyczny cykl prac, stanowiących podsumowanie badań teoretycznych dotyczących modelowania procesów fizykochemicznych. Zostały one opublikowane w recenzowanych czasopismach angielskojęzycznych o zasięgu międzynarodowym z zakresu chemii fizycznej i fizyki chemicznej.

Cykl zawiera jedną pracę monoautorską (H19). W większości pozostałych, wieloautorских artykułów mój wkład jest dominujący. Merytoryczny wkład poszczególnych autorów został opisany przy każdej publikacji. W 11 pracach byłem autorem korespondującym (H2, H4, H5, H7, H9, H11, H13, H14, H16, H18, H19).

Wyniki, z prac H1-H19 nie były przedmiotem mojej rozprawy doktorskiej, nie stanowiły również podstawy habilitacji innej osoby.

Zgodnie z przeprowadzoną analizą bibliometryczną, sumaryczny *impact factor* z roku opublikowania dla prac H1-H19 wynosi 55.974 a odpowiadająca im liczba punktów ministerialnych to 840 (przed zmianą punktacji w 2019 r. - 460 punktów, a po zmianie - 380 punktów). Natomiast zgodnie z aktualną punktacją Ministerstwa Edukacji i Nauki całkowita liczba punktów to 1820.

W poniższym zestawieniu zastosowano następujące oznaczenia: IF_{20xx} – *impact factor* z roku opublikowania, IF_{2019} – najbardziej aktualny, dostępny *impact factor* z 2019 roku, IF_5 – aktualny pięcioletni *impact factor*, L_{2021} – liczba punktów według aktualnego ujednoliconego wykazu czasopism naukowych Ministerstwa Edukacji i Nauki, L_{20xx} – liczba punktów według wykazu czasopism Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego/Ministerstwa Edukacji i Nauki z roku opublikowania.

H1 - M. Borówko, S. Sokołowski, T. Staszewski, Adsorption of oligomers on the polymer-tethered surfaces, *Journal of Colloid and Interface Science* **356** (2011) 267-276 (Elsevier).

$$IF_{2011} = 3.070, IF_{2019} = 7.489, IF_5 = 6.171, L_{2011} = 30, L_{2021} = 100$$

Wkład autorów:

MB: współtworzenie koncepcji badań, analiza wyników, pisanie artykułu, prowadzenie korespondencji związanej z artykułem,

SS: współtworzenie koncepcji badań, napisanie programu numerycznego na rozwiązywanie równań Eulera-Lagrange'a,

TS: współtworzenie koncepcji badań, wykonanie wszystkich obliczeń numerycznych, wstępna analiza wyników, udział w przygotowaniu artykułu.

H2 - M. Borówko, S. Sokołowski, T. Staszewski, Adsorption from Binary Solutions on the Polymer-Tethered Surfaces, *J. Phys. Chem. B* **116** (2012) 3115-3124 (American Chemical Society).

$$IF_{2012} = 3.607, IF_{2019} = 2.857, IF_5 = 2.88, L_{2011} = 35, L_{2021} = 140$$

Wkład autorów:

MB: współtworzenie koncepcji badań, analiza wyników, udział w pisaniu artykułu, udział w formułowaniu odpowiedzi recenzentom,

SS: napisanie programu numerycznego na rozwiązywanie zmodyfikowanych równań Eulera-Lagrange'a, udział w analizie wyników,

TS: współtworzenie koncepcji badań, wykonanie wszystkich obliczeń numerycznych, wstępna analiza wyników, udział w przygotowaniu artykułu, udział w formułowaniu odpowiedzi recenzentom, prowadzenie korespondencji związanej z artykułem.

H3 - M. Borówko, T. Staszewski, Adsorption from binary solutions on chemically bonded phases, Condensed Matter Physics **19** (2016) 13601-1-14 (Institute for Condensed Matter Physics, National Academy of Sciences of Ukraine).

$$IF_{2016} = 0.882, IF_{2019} = 0.581, IF_5 = 0.578, L_{2016} = 15, L_{2021} = 40$$

Wkład autorów:

MB: współtworzenie koncepcji badań, opracowanie modelu, udział w analizie wyników, udział w pisaniu artykułu, udział w formułowaniu odpowiedzi recenzentom,

TS: współtworzenie koncepcji badań, napisanie programów numerycznych do wyznaczania profili gęstości, wykonanie wszystkich obliczeń numerycznych, wstępna analiza wyników, udział w przygotowaniu artykułu, udział w formułowaniu odpowiedzi recenzentom, prowadzenie korespondencji związanej z artykułem.

H4 - M. Borówko, S. Sokołowski, T. Staszewski, Adsorption from Oligomer-Monomer Solutions on the Surfaces Modified with End-Grafted Chains, J. Phys. Chem. B **116** (2012) 12842–12849 (American Chemical Society).

$$IF_{2012} = 3.607, IF_{2019} = 2.857, IF_5 = 2.88, L_{2012} = 35, L_{2021} = 140$$

Wkład autorów:

MB: współtworzenie koncepcji badań, udział w analizie w wyników, udział w pisaniu artykułu,

SS: napisanie programu numerycznego na rozwiązywanie zmodyfikowanych równań Eulera-Lagrange'a, udział w analizie wyników,

TS: współtworzenie koncepcji badań, napisanie programów numerycznych do wyznaczania profili gęstości, wykonanie wszystkich obliczeń numerycznych, wstępna analiza wyników, udział w przygotowaniu artykułu, udział w formułowaniu odpowiedzi recenzentom, prowadzenie korespondencji związanej z artykułem.

H5 - M. Borówko, S. Sokołowski, T. Staszewski, Adsorption on chemically bonded chain layers with embedded active groups, Molecular Physics **113** (2015) 1014-1021 (Taylor & Francis).

$$IF_{2015} = 1.837, IF_{2019} = 1.767, IF_5 = 1.64, L_{2015} = 20, L_{2021} = 70$$

Wkład autorów:

MB: współtworzenie koncepcji badań, udział w analizie wyników, udział w przygotowaniu artykułu,

SS: wyprowadzanie zmodyfikowanych równań na profile gęstości, napisanie programu do rozwiązywania zmodyfikowanych równań Eulera-Lagrange'a, wykonanie części obliczeń numerycznych, udział w formułowaniu odpowiedzi recenzentom,

TS: współtworzenie koncepcji badań, wykonanie większości obliczeń numerycznych, napisanie programów numerycznych do obliczania izoterm adsorpcji, wysokości szczotki, selektywności, wstępna analiza wyników, udział w przygotowaniu artykułu, współuczestniczenie w formułowaniu odpowiedzi recenzentom, prowadzenie korespondencji związanej z artykułem.

H6 - M. Borówko, S. Sokołowski, T. Staszewski, A density functional approach to retention in chromatography with chemically bonded phases, Journal of Chromatography A **1218** (2011) 711-720 (Elsevier).

$$IF_{2011} = 4.531, IF_{2019} = 4.049, IF_5 = 3.861, L_{2011} = 40, L_{2021} = 100$$

Wkład autorów:

MB: współtworzenie koncepcji badań, opracowanie modelu, analiza wyników, wykonanie części obliczeń dotyczących parametrów chromatograficznych, udział w pisaniu artykułu, współuczestniczenie w formułowaniu odpowiedzi recenzentom, prowadzenie korespondencji związanej z artykułem,

SS: napisanie programu numerycznego na rozwiązywanie zmodyfikowanych równań Eulera-Lagrange'a,

TS: współtworzenie koncepcji badań, wykonanie większości obliczeń numerycznych, napisanie programów numerycznych do obliczania współczynników retencji, współczynników selektywności, wstępna analiza wyników, udział w przygotowaniu artykułu, udział w formułowaniu odpowiedzi recenzentom.

H7 - M. Borówko, S. Sokołowski, T. Staszewski, Adsorption-induced changes of the structure of the tethered chain layers in a simple fluid, *J. Chem. Phys.* **140** (2014) 234904-1-8 (American Institute of Physics).

$$IF_{2014} = 2.952, IF_{2019} = 2.991, IF_5 = 2.835, L_{2014} = 35, L_{2021} = 100$$

Wkład autorów:

MB: współtworzenie koncepcji badań, udział w analizie wyników, udział w przygotowaniu artykułu, udział w formułowaniu odpowiedzi recenzentom,

SS: napisanie programu do rozwiązywania zmodyfikowanych równań Eulera-Lagrange'a, udział w analizie wyników,

TS: współtworzenie koncepcji badań, wykonanie większości obliczeń numerycznych, napisanie programów numerycznych do obliczania izoterm adsorpcji, wysokości szczotki, selektywności, wstępna analiza wyników, udział w przygotowaniu artykułu, udział w formułowaniu odpowiedzi recenzentom, prowadzenie korespondencji związanej z artykułem.

H8 - M. Borówko, T. Staszewski, A density functional study of the structure of tethered chains in a binary mixture, *Condensed Matter Physics* **15** (2012) 23603-1-12 (Institute for Condensed Matter Physics, National Academy of Sciences of Ukraine).

$$IF_{2012} = 0.757, IF_{2019} = 0.581, IF_5 = 0.578, L_{2012} = 15, L_{2021} = 40$$

Wkład autorów:

MB: współtworzenie koncepcji badań, opracowanie modelu, udział w analizie wyników, udział w pisaniu artykułu, udział w formułowaniu odpowiedzi recenzentom,

TS: współtworzenie koncepcji badań, napisanie programów numerycznych do wyznaczania profili gęstości, wykonanie wszystkich obliczeń numerycznych, wstępna analiza wyników, udział w przygotowaniu artykułu, udział w formułowaniu odpowiedzi recenzentom, prowadzenie korespondencji związanej z artykułem.

H9 - M. Borówko, S. Sokołowski, T. Staszewski, Terminally Grafted Chain Layers in Oligomer-Monomer Solutions: Predictions from a Density Functional Theory, *J. Phys. Chem. B* **117** (2013) 10293-10303 (American Chemical Society).

$$IF_{2013} = 3.377, IF_{2019} = 2.857, IF_5 = 2.88, L_{2013} = 30, L_{2021} = 140$$

Wkład autorów:

MB: współtworzenie koncepcji badań, udział w analizie wyników, udział w przygotowaniu artykułu, udział w formułowaniu odpowiedzi recenzentom.

SS: modyfikacja programu do rozwiązywania równań Eulera-Lagrange'a, udział w analizie wyników,

TS: współtworzenie koncepcji badań, wykonanie większości obliczeń numerycznych, napisanie programów numerycznych do obliczania izoterm adsorpcji, wysokości szczotki,

wstępna analiza wyników, udział w przygotowaniu artykułu, udział w formułowaniu odpowiedzi recenzentom, prowadzenie korespondencji związanej z artykułem.

H10 - M. Borówko, S. Sokołowski, T. Staszewski, Z. Sokołowska, J. M. Ilnytskyi, Adsorption of ions on surfaces modified with brushes of polyampholytes, J. Chem. Phys. **137** (2012) 074707-1-10 (American Institute of Physics).

$$IF_{2012} = 3.164, IF_{2019} = 2.991, IF_5 = 2.835, L_{2012} = 35, L_{2021} = 100$$

Wkład autorów:

MB: udział w analizie wyników, udział w redagowaniu pracy,

SS: wyprowadzenie algorytmu obliczeń oraz opracowanie programów numerycznych,

TS: udział w opracowaniu teorii funkcjonału gęstości adsorpcji na powierzchniach modyfikowanych cząsteczkami łańcuchowymi, przeprowadzenie większości obliczeń, udział w redagowaniu pracy,

ZS: udział w analizie wyników, udział w przygotowaniu manuskryptu,

JMI: opracowanie koncepcji uwzględnienia w teorii funkcjonału gęstości oddziaływań jonowych.

H11 - T. Staszewski, M. Borówko, Janus dumbbells near surfaces modified with tethered chains. Adsorption **25** (2019) 459-468 (Springer).

$$IF_{2019} = 1.949, IF_5 = 2.639, L_{2019} = 70, L_{2021} = 70$$

Wkład autorów:

MB: współtworzenie koncepcji badań, udział w opracowaniu modelu, udział w analizie wyników, udział w przygotowaniu artykułu, udział w formułowaniu odpowiedzi recenzentom,

TS: współtworzenie koncepcji badań, udział w opracowaniu modelu, opracowanie procedury symulacyjnej, napisanie programów do generowania konfiguracji startowych, napisanie skryptów symulacyjnych w LAMMPS, wykonanie wszystkich obliczeń numerycznych, napisanie programów numerycznych do obliczania różnych wielkości fizycznych z wyznaczonych profili gęstości, wstępna analiza wyników, udział w przygotowaniu artykułu, udział w formułowaniu odpowiedzi recenzentom, prowadzenie korespondencji.

H12 - M. Borówko, W. Rżysko, S. Sokołowski, T. Staszewski, Phase behavior of decorated soft disks in two dimensions, J. Chem. Phys. **145** (2016) 224703-1-11 (American Institute of Physics).

$$IF_{2016} = 2.965, IF_{2019} = 2.991, IF_5 = 2.835, L_{2016} = 35, L_{2021} = 100$$

Wkład autorów:

MB: współtworzenie koncepcji badań, udział w opracowaniu modelu, udział w analizie wyników, napisanie artykułu, udział w formułowaniu odpowiedzi recenzentom, prowadzenie korespondencji,

WR: napisanie programów do wyznaczania krzywych współlistnienia para-ciecz, udział w analizie wyników,

SS: opracowanie procedury symulacyjnej napisanie programów do generowania konfiguracji startowych, napisanie skryptów symulacyjnych w LAMMPS, wykonanie części obliczeń numerycznych,

TS: współtworzenie koncepcji badań, wykonanie większości symulacji, napisanie programów numerycznych do obliczania różnych wielkości fizycznych z wyznaczonych profili gęstości, wyznaczenie krzywych współlistnienia para-ciecz, udział w analizie wyników, udział w przygotowaniu artykułu.

H13 - M. Borówko, W. Rżysko, S. Sokołowski, T. Staszewski, Self-assembly of hairy disks in two dimensions – insights from molecular simulations, *Soft Matter* **14** (2018) 3115-3126 (Royal Society of Chemistry).

$$IF_{2018} = 3.399, IF_{2019} = 3.14, IF_5 = 3.466, L_{2018} = 40, L_{2021} = 100$$

Wkład autorów:

MB: współtworzenie koncepcji badań, udział w opracowaniu modelu, udział w analizie wyników, udział w przygotowaniu artykułu, udział w formułowaniu odpowiedzi recenzentom,

WR: udział w opracowaniu procedury wyznaczania diagramów fazowych, napisanie programu do wyznaczania parametru struktury,

SS: udział w opracowaniu procedury symulacyjnej, udział w napisaniu skryptów do symulacji w LAMMPS.

TS: współtworzenie koncepcji badań, udział w opracowaniu modelu, udział w opracowaniu procedury symulacyjnej, napisanie programów do generowania konfiguracji startowych, udział w napisaniu skryptów symulacyjnych w LAMMPS, wykonanie większości obliczeń, udział w opracowaniu procedury wyznaczania diagramów fazowych, wyznaczenie diagramów fazowych, udział w analizie wyników, udział w przygotowaniu artykułu, udział w formułowaniu odpowiedzi recenzentom, prowadzenie korespondencji związanej z artykułem.

H14 - W. Rżysko, T. Staszewski, M. Borówko, Self-assembly of rod-coil copolymer tethered disks on surfaces, *Colloids and Surfaces A* **570** (2019) 499-509 (Elsevier).

$$IF_{2019} = 3.99, IF_5 = 3.48, L_{2019} = 70, L_{2021} = 70$$

Wkład autorów:

WR: wykonanie analizy klastrów, napisanie programu do wyznaczania parametru struktury,

MB: współtworzenie koncepcji badań, udział w opracowaniu modelu, udział w analizie wyników, udział w przygotowaniu artykułu, udział w formułowaniu odpowiedzi recenzentom,

TS: współtworzenie koncepcji badań, udział w opracowaniu modelu, opracowanie procedury symulacyjnej, napisanie programów do generowania konfiguracji startowych, napisanie skryptów symulacyjnych w LAMMPS, wykonanie większości obliczeń, wyznaczenie diagramów fazowych, udział w analizie wyników, udział w przygotowaniu artykułu, udział w formułowaniu odpowiedzi recenzentom, prowadzenie korespondencji związanej z artykułem.

H15 - M. Borówko, W. Rżysko, S. Sokołowski, T. Staszewski, Integral equations theory for two-dimensional systems involving nanoparticles, *Molecular Physics* **115** (2017) 1065-1073 (Taylor & Francis).

$$IF_{2017} = 1.704, IF_{2019} = 1.767, IF_5 = 1.64, L_{2017} = 20, L_{2021} = 70$$

Wkład autorów:

MB: współtworzenie koncepcji badań, udział w opracowaniu teorii, udział w analizie wyników, udział w przygotowaniu artykułu,

WR: wyznaczenie teoretycznych profili gęstości z zastosowaniem przybliżenia Rogers-Younga,

SS: współtworzenie koncepcji badań, udział w opracowaniu teorii, wyznaczenie teoretycznych profili gęstości z zastosowaniem przybliżenia PY i HNC, udział w opracowaniu

procedury symulacyjnej, udział w napisaniu skryptów symulacyjnych w LAMMPS, udział w przygotowaniu artykułu, udział w formułowaniu odpowiedzi recenzentom, prowadzenie korespondencji związanej z artykułem,

TS: współtworzenie koncepcji badań, udział w opracowaniu modelu, udział w opracowaniu procedury symulacyjnej, napisanie programów do generowania konfiguracji startowych, udział w napisaniu skryptów symulacyjnych w LAMMPS, wykonanie symulacji, udział w analizie wyników.

H16 - T. Staszewski, M. Borówko, Molecular dynamics simulations of mono-tethered particles at solid surfaces, Phys. Chem. Chem. Phys. 20 (2018) 20194-20204 (Royal Society of Chemistry).

$$IF_{2018} = 3.567, IF_{2019} = 3.43, IF_5 = 3.735, L_{2018} = 40, L_{2021} = 100$$

Wkład autorów:

MB: współtworzenie koncepcji badań, udział w opracowaniu modelu, udział w analizie wyników, udział w przygotowaniu artykułu, udział w formułowaniu odpowiedzi recenzentom,

TS: współtworzenie koncepcji badań, udział w opracowaniu modelu, opracowanie procedury symulacyjnej, napisanie programów do generowania konfiguracji startowych, napisanie skryptów symulacyjnych w LAMMPS, wykonanie wszystkich obliczeń numerycznych, napisanie programów numerycznych do obliczania różnych wielkości fizycznych z wyznaczonych profili gęstości, wstępna analiza wyników, udział w przygotowaniu artykułu, udział w przygotowaniu odpowiedzi recenzentom, prowadzenie korespondencji związanej z artykułem.

H17 - M. Borówko, S. Sokołowski, T. Staszewski, O. Pizio, Adsorption of hairy particles with mobile ligands: molecular dynamics and density functional study, J. Chem. Phys. 148 (2018) 044705-1-12 (American Institute of Physics).

$$IF_{2018} = 2.997, IF_{2019} = 2.991, IF_5 = 2.835, L_{2018} = 35, L_{2021} = 100$$

Wkład autorów:

MB: współtworzenie koncepcji badań, udział w opracowaniu teorii, udział w analizie wyników,

SS: współtworzenie koncepcji badań, udział w opracowaniu teorii funkcjonału gęstości, wykonanie części obliczeń w oparciu o teorię funkcjonału gęstości, udział w opracowaniu procedury symulacyjnej, udział w napisaniu skryptów symulacyjnych w LAMMPS, udział w analizie wyników, udział w przygotowaniu artykułu, prowadzenie korespondencji,

TS: współtworzenie koncepcji badań, udział w opracowaniu procedury symulacyjnej, napisanie programów do generowania konfiguracji startowych, udział w napisaniu skryptów symulacyjnych w LAMMPS, wykonanie symulacji, udział w analizie wyników,

OP: współtworzenie koncepcji badań, udział w opracowaniu teorii funkcjonału gęstości, wykonanie części obliczeń w oparciu o teorię funkcjonału gęstości, udział w analizie wyników, udział w przygotowaniu artykułu.

H18 - T. Staszewski, M. Borówko, Adsorption-induced co-assembly of hairy and isotropic particles, Phys. Chem. Chem. Phys. 22 (2020) 8757-8767 (Royal Society of Chemistry).

$$IF_{2019} = 3.43, IF_5 = 3.735, L_{2020} = 100, L_{2021} = 100$$

Wkład autorów:

MB: współtworzenie koncepcji badań, udział w opracowaniu modelu, udział w analizie wyników, udział w przygotowaniu artykułu, udział w formułowaniu odpowiedzi recenzentom,

tom,

TS: współtworzenie koncepcji badań, udział w opracowaniu modelu, opracowanie procedury symulacyjnej napisanie programów do generowania konfiguracji startowych, napisanie skryptów symulacyjnych w LAMMPS, wykonanie wszystkich obliczeń numerycznych, napisanie programów numerycznych do obliczania różnych wielkości fizycznych z wyznaczonych profili gęstości, wstępna analiza wyników, udział w przygotowaniu artykułu, udział w formułowaniu odpowiedzi recenzentom, prowadzenie korespondencji.

H19 - T. Staszewski, Structural Changes in Hairy Nanoparticles - Insights from Molecular Simulations, J. Phys. Chem. C **124** (2020) 27118-27129 (American Chemical Society).

$$IF_{2019} = 4.189, IF_5 = 4.404, L_{2020} = 140, L_{2021} = 140$$

Wkład autorów:

TS: napisanie potrzebnych programów, wykonanie badań i przygotowanie artykułu.

4.c. Podsumowanie wyników zawartych w pracach stanowiących cykl habilitacyjny:

Przedstawiony tu przegląd prac z cyklu habilitacyjnego ([H1-H19]) nie zawiera pełnego omówienia uzyskanych wyników, stanowi tylko ich syntetyczne i zwarte podsumowanie.

Głównymi celami osiągnięcia naukowego było:

1. Opracowanie teoretycznego opisu układów zawierających powierzchnie z przyłączonymi cząsteczkami łańcuchowymi
2. Określenie wpływu wybranych parametrów na zachowanie się układów zawierających powierzchnie z przyłączonymi cząsteczkami łańcuchowymi
3. Zbadanie samoorganizacji nanocząstek z przyłączonymi różnymi ligandami.

Teoria i symulacje układów zawierających łańcuchy przyłączone do powierzchni ciał stałych i nanocząstek

1. Wprowadzenie

Warstwy zbudowane z łańcuchów przyłączonych końcowymi segmentami do powierzchni ciał stałych były przedmiotem intensywnych badań ze względu na ich ważne zastosowania w wielu procesach technologicznych, takich jak stabilizacja koloidów, smarowanie, nanotechnologia, dostarczanie leków, immobilizacja enzymów i chromatografia [1–3].

Niezależnie od tej praktycznej motywacji, powierzchnie z przyłączonymi polimerami są bardzo interesujące z teoretycznego punktu widzenia. Teoretyczne metody stosowane do opisu termodynamicznych i strukturalnych właściwości takich warstw polimerowych zostały podsumowane w kilku pracach przeglądowych [1, 2, 5]. Wśród nich są teorie skalowania [5, 6], teorie pola samouzgodnionego [7, 8], metody średniego pola dla pojedynczego łańcucha [9, 10], różne wersje teorii funkcjonu gęstości [5, 11] oraz symulacje komputerowe [5].

Łańcuchowe cząsteczki przytwierdzone jednym segmentem do powierzchni przyjmują inne konfiguracje aniżeli swobodne łańcuchy. Gęsta warstwa z rozciągniętymi łańcuchami jest zwykle nazywana „szczotką”. Struktura takich chemicznie związanych faz zależy od gęstości pokrycia, właściwości łańcuchów oraz jakości rozpuszczalnika. Architektura przyłączonych ligandów, ich skład chemiczny także wpływają na morfologię warstwy powierzchniowej. Innym ważnym czynnikiem jest geometria powierzchni podłoża, na którym „zakotwiczone” są łańcuchy. Najczęściej bada się płaskie podłoża, ale polimery można także umieszczać na powierzchniach zakrzywionych. Szczególne zainteresowanie budzą różne nanocząstki z przyłączonymi łańcuchami (cząstki włochate), ponieważ mają liczne praktyczne zastosowania [12–18]. Struktura związanej warstwy polimerowej determinuje adsorpcję na takich chemicznie zmodyfikowanych powierzchniach. Badano zachowanie się różnych cząsteczek w pobliżu szczotek polimerowych, między innymi małych kulistych cząsteczek, polimerów, białek i enzymów [18–23].

Włochate nanocząstki mogą łączyć w sobie unikalne fizyczne właściwości nieorganicznych rdzeni z giętkością i mechaniczną wytrzymałością polimerowej powłoki. Dlatego są one jednymi z najbardziej obiecujących „cegielek” do produkcji rozmaitych nanokompozytów [14,17]. Ze względu na kompatybilność organicznej otoczki do otaczających je polimerów, mogą one łatwo ulegać dyspersji w polimerowej matrycy. Z drugiej strony, struktury powstające bezpośrednio w procesie samoorganizacji cząstek włochatych stanowią alternatywę dla tradycyjnie mieszanych nanokompozytów [14]. Powstawanie uporządkowanych struktur złożonych z cząstek włochatych wynika z konkurencji między przyciąganiem się cząstek i efektami entropowymi występującymi w związanych warstwach polimerowych. W konsekwencji cząstki te mogą samoorganizować się w bardzo różne dobrze zdefiniowane uporządkowane struktury [12–17]. Zmieniając przyłączone ligandy, ich liczbę i rozkład na powierzchni cząstek można tworzyć suprastruktury o pożądanych właściwościach.

Wyniki teoretycznych i doświadczalnych badań dotyczących układów zawierających związane warstwy polimerowe krytycznie podsumowano we wstępnych częściach prac [H1-H19].

Ze względu na złożoność tych układów, ich teoretyczny opis jest trudnym zadaniem. Pomimo licznych badań, wiele ważnych problemów wciąż wymaga dalszych prac. Celem moich badań było wypełnienie tych luk. Przedstawiona do oceny seria publikacji obejmuje wyniki teoretyczne dotyczące dwóch zagadnień:

1. zachowania się układów zawierających płaskie powierzchnie zmodyfikowane przez przyłączone cząsteczki łańcuchowe [H1-H11],
2. zachowania się układów zawierających nanocząstki z przyłączonymi ligandami (LtPs) [H12-H19].

W pracach [H1-H10] zaproponowano spójną wersję teorii funkcjonału gęstości do opisu różnych warstw polimerowych przyłączonych do płaskich powierzchni. Opracowaną teorię wykorzystano do systematycznego zbadania wybranych układów.

W badaniach dotyczących drugiego zagadnienia zastosowano inną metodę, prace [H12-H19] zawierają wyniki symulacji wykonanych metodą dynamiki molekularnej dla cząstek włochatych. W tym przypadku skoncentrowaliśmy się na badaniu samoorganizacji tych cząstek.

Najważniejsze wyniki moich badań zebrano poniżej.

2. Układy zawierające szczotki polimerowe na płaskich powierzchniach

2.1. Podstawy teorii funkcjonału gęstości

Klasyczna teoria funkcjonału gęstości jest jednym z najważniejszych narzędzi termodynamiki statystycznej służących do badania złożonych układów [24]. W pracach [H1-H10] rozwinęliśmy teorię funkcjonału gęstości zaproponowaną przez Yu i Wu [25] na przypadek układów zawierających szczotki polimerowe na płaskich powierzchniach. Tutaj, przedstawiamy tylko podstawowy model i główne etapy metody obliczeniowej.

Rozważmy dwuskładnikową mieszaninę krótkich liniowych łańcuchów (oznaczonych poniżej “2” i “3”) w kontakcie ze zmodyfikowanym podłożem. Powierzchnia pokryta jest chemicznie związaną fazą, tzn., filmem preadsorbowanych cząstek polimeru (oznaczonych “1”). Badany układ traktujemy jak mieszaninę trójskładnikową.

Wszystkie polimery składają się ze stycznie połączonych kulistych “paciorków”. Spójność łańcucha jest zapewniona przez potencjał wiążący pomiędzy najbliższymi segmentami dany przez

$$\exp[-\beta V_B(\mathbf{R}_k)] = \prod_{i=1}^{M_k-1} \delta(|\mathbf{r}_{i+1} - \mathbf{r}_i| - \sigma^{(k)})/4\pi(\sigma^{(k)})^2, \quad (1)$$

gdzie $\mathbf{R}_k \equiv (\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_{M_k})$ jest wektorem określającym położenie segmentu k -th składnika, $(\sigma^{(k)})$ i M_k są, odpowiednio, średnicą segmentu raz liczbą segmentów w łańcuchach k -tego składnika; $\beta^{-1} = k_B T$ jest stała Boltzmanna mnożoną przez temperaturę bezwzględną.

Każdy przyłączony łańcuch ma jeden, końcowy segment wiążący go z powierzchnią, segment ten oddziałuje ze ścianą potencjałem

$$\exp[-\beta v_{s1}(z)] = C\delta(z - \sigma^{(1)}/2), \quad (2)$$

gdzie z jest odległością od powierzchni, $\delta(z - \sigma^{(1)}/2)$ oznacza funkcję Diraca, zaś C jest stałą. Ten potencjał powoduje, że segment wiążący leży zawsze w tej samej odległości od powierzchni. Pozostałe segmenty przyłączonych cząsteczek są inertne w stosunku do powierzchni, a ich oddziaływanie z powierzchnią opisuje potencjał sztywnej ściany (równanie (3) w [H1]).

Oddziaływania między segmentami obu swobodnych składników i podłoża są modelowane albo przez potencjał sztywnej ściany, albo przez potencjał Lennarda–Jonesa (9,3) (równanie (4) w [H1]), natomiast dla oddziaływania między wszystkimi segmentami stosowany jest potencjał typu Lennarda–Jonesa (12,6) (równanie (2) w [H1]). Z powodów obliczeniowych rozdzielamy te oddziaływania na część odpychającą (referencyjną) i przyciągającą (perturbacyjną), zgodnie z metodą Weeksa–Chandlera–Andersona [26].

Schemat obliczeniowy obejmuje następujące etapy: (i) konstrukcję funkcjonału swobodnej energii, (ii) konstrukcję potencjału termodynamicznego, (iii) minimalizację potencjału termodynamicznego, (vi) rozwiązanie otrzymanego układu różniczkowo-całkowych równań Eulera-Lagrange’a. Procedura ta daje nam równowagowe profile gęstości segmentów przyłączonych polimerów i profile segmentów swobodnych składników.

Funkcjonał energii Helmholtza jest sumą części idealnej i nadmiarowej $F = F_{id} + F_{ex}$. Znamy dokładnie idealną część swobodnej energii

$$\beta F_{id} = \beta \sum_{k=1}^3 \left[\int d\mathbf{R}_k \rho^{(k)}(\mathbf{R}_k) V_B(\mathbf{R}_k) + \int d\mathbf{R}_k \rho^{(k)}(\mathbf{R}_k) [\ln(\rho^{(k)}(\mathbf{R}_k)) - 1] \right], \quad (3)$$

gdzie $\rho^{(k)}(\mathbf{R}_k)$ jest lokalną gęstością k -th cząsteczek. Całkowita gęstość segmentów jest związana z wielowymiarowym profilem gęstości łańcuchów (k), $\rho^{(k)}(\mathbf{R}_k)$, równaniem

$$\rho_s^{(k)}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{M_k} \rho_{s,i}^{(k)}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{M_k} \int d\mathbf{R}_k \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \rho^{(k)}(\mathbf{R}_k). \quad (4)$$

W nadmiarowej swobodnej energii uwzględniamy wkłady wynikające z odpychania sztywnych kul (F_{hs}), wewnątrzcząsteczkowej spójności łańcuchów (F_c) i przyciągających oddziaływań van der Waalsa (F_{att}), tak, że $F_{ex} = F_{hs} + F_c + F_{att}$. Poszczególne człony oblicza się w następujący sposób:

- nadmiar energii swobodnej związany z oddziaływaniami między sztywnymi kulami wynika z podstawowej teorii miary Rosenfelda [27] (równanie (10) w [H1]),
- nadmiar energii swobodnej F_c obliczamy stosując teorię perturbacyjną pierwszego rzędu Wertheima [28] (równanie (12) w [H1]),
- nadmiar energii swobodnej wynikający z oddziaływań przyciągających otrzymujemy stosując przybliżenie średniego pola (równanie (14) w [H1]).

Potencjał termodynamiczny dla układu, w którym całkowita liczba związanych łańcuchów jest stała, można wyrazić w postaci

$$\begin{aligned} Y = & F[\rho^{(1)}(\mathbf{R}_1), \rho^{(2)}(\mathbf{R}_2), \rho^{(3)}(\mathbf{R}_3)] \\ & + \int d\mathbf{R}_1 \rho^{(1)}(\mathbf{R}_1) (v^{(1)}(\mathbf{R}_1)) \\ & + \sum_{k=2,3} \int d\mathbf{R}_k \rho^{(k)}(\mathbf{R}_k) (v^{(k)}(\mathbf{R}_k) - \mu^{(k)}). \end{aligned} \quad (5)$$

Stałość gęstości pokrycia prowadzi do następującego warunku

$$\int dz \rho_{s,i}^{(1)}(z) = \rho_1, \quad (6)$$

gdzie ρ_1 jest przyjętą gęstością pokrycia (gęstością „szczepienia”) przyłączonymi łańcuchami (liczba segmentów wiążących na jednostkę powierzchni).

Profile gęstości segmentów otrzymujemy minimalizując potencjał termodynamiczny Y z więzami danymi równaniem (6). Dla układów, w których rozkłady segmentów zmieniają się tylko w kierunku osi z , gęstości segmentów dane są przez

$$\rho_{s,i}^{(k)}(z) = \tilde{C}_k \exp[-\beta \lambda_i^{(k)}(z)] G_i^{(k,L)}(z) G_{M_k+1-i}^{(k,R)}(z), \quad (7)$$

dla

$$\lambda_j^{(k)}(z) = \frac{\delta F_{ex}}{\delta \rho_s^{(k)}(z)} + v_{sj}^{(k)}(z) \quad (8)$$

gdzie funkcje $G^{(k,P)}(z)$, $P = L, R$ oblicza się stosując wzory rekurencyjne (19-20) z pracy [H1].

Przedstawioną tu metodę rozwinęliśmy do opisu szczotek polimerowych zawierających grupy funkcyjne [H5]. Ponadto zastosowaliśmy ją do układów, w których występują długozasięgowe oddziaływania między składnikami, mianowicie do roztworów elektrolitów [H10]. Teorię funkcjonału gęstości stosowaliśmy także do badania cząstek Janusa w pobliżu szczotek polimerowych [29].

Zastosowaliśmy teorię funkcjonału gęstości do badania powierzchni zmodyfikowanych przez przyłączenie łańcuchów zanurzonych w różnych płynach. Badaliśmy wpływ różnych parametrów na zachowanie się takich układów. W szczególności, rozważaliśmy następujące problemy:

1. Adsorpcja płynów nadkrytycznych [H1, H7];
2. Adsorpcja z binarnych roztworów [H2, H3, H4];
3. Adsorpcja na chemicznie związanych fazach zawierających aktywne grupy funkcyjne [H5];
4. Chromatografia z chemicznie związanymi fazami [H6];
5. Adsorpcja na związanych warstwach poliamfolitów [H10];
6. Struktura warstwy powierzchniowej [H1-H10].

Równowaga w układach zawierających granicę faz chemicznie związana faza-mieszanina jest skutkiem skomplikowanych relacji między efektami entropowymi i entalpowymi w fazie powierzchniowej i w płynie objętościowym. Dlatego, trudno jest przewidzieć strukturę związanej fazy w konkretnym układzie. W badaniach koncentrowaliśmy się na jakościowym opisie zachowania się warstw polimerowych a nie na ilościowym odtwarzaniu wyników symulacyjnych lub doświadczalnych poprzez dopasowanie parametrów modelu.

2.2. Adsorpcja płynów nadkrytycznych

W pracy [H1] rozważaliśmy adsorpcję krótkich, liniowych łańcuchów i ich binarnych mieszanin na podłożach pokrytych związanymi cząsteczkami polimerowymi. Zbadano dwa typy powierzchni – sztywną ścianę (“neutralną”) i przyciągające powierzchnie typu Lennarda-Jonesa (9,3). Systematycznie analizowaliśmy w jaki sposób wybrane parametry wpływają na adsorpcję, strukturę fazy powierzchniowej i selektywność. Zmieniano następujące parametry: gęstość pokrycia, długość przyłączonych łańcuchów i siła ich oddziaływania z powierzchnią. Szczegółowe wnioski zostały zebrane w pracy [H1].

Skupiliśmy się na mechanizmie adsorpcji i stwierdziliśmy, że zależnie od natury podłoża oraz gęstości pokrycia, w układzie występuje adsorpcja pierwotna (na podłożu), wtórna (wewnątrz szczotki) lub “trzeciorzędowa” (na krawędzi szczotki). Wykazano, że rozmiar i kształt cząsteczek płynu wpływa na mechanizm adsorpcji (patrz, np., Rys. 6 w [H1]). Warto także zauważyć, że proponowana teoria przewiduje efekt autofobowości [30]. Jeżeli związane i swobodne łańcuchy składają się z identycznych segmentów i mają tę samą długość, wówczas swobodne łańcuchy nie wnikają w szczotkę i zachodzi tylko słaba wtórna adsorpcja (patrz Rys. 8 w [H1]).

Obliczyliśmy i przeanalizowaliśmy izotermy adsorpcji nadmiarowej oligomerów (równanie (21) w [H1]) na różnych powierzchniach.

W [H7] zostały również zbadane zmiany struktury warstwy powierzchniowej indukowane przez adsorpcję. Te wyniki zostaną omówione w dalszej części tego sprawozdania.

2.3. Adsorpcja z roztworów binarnych

Serię artykułów [H2, H3, H4] poświęcono adsorpcji z roztworów binarnych. W tych pracach po raz pierwszy zastosowano teorię funkcjonału gęstości do badania adsorpcji z roztworów na chemicznie związanych fazach. Badaliśmy roztwory typu monomer-monomer [H2, H3] oraz oligomer-monomer [H4] w pobliżu warstw związanych łańcuchów. Systematycznie przebadaliśmy wpływ różnych parametrów na względny nadmiar adsorpcyjny (równanie (12) w [H2]) z roztworów i strukturę warstwy powierzchniowej. Badaliśmy rolę gęstości pokrycia, długości związanych łańcuchów, siły oddziaływania z podłożem i ze związanymi łańcuchami oraz rolę oddziaływań międzycząsteczkowych w roztworze i jego składzie.

Najpierw zbadano mieszaniny cząsteczek kulistych. Przeprowadziliśmy obliczenia dla dwu klas ciekłych mieszanin, mianowicie dla mieszanin dwóch rozpuszczalników organicznych oraz dla mieszanin odpowiadających wodnym roztworom składników organicznych. Okazało się, że obszar przypowierzchniowy zawsze jest wysoce niejednorodny. Jego struktura silnie zależy od typu roztworu. W przypadku mieszaniny organicznej oba składniki wnikają w film polimerowy w podobny sposób (patrz Rys. 6 w [H2]). Dla wodnych roztworów widzimy jakościową różnicę zachowania się składników mieszaniny. Składnik "udający" wodę jest praktycznie nieobecny we wnętrzu związanej fazy. Kiedy ułamek molowy organicznego rozpuszczalnika rośnie, następuje znaczący wzrost stopnia jego wnikania w związaną fazę (Rys. 9 w [H2]). W kilku układach zaobserwowano azeotropię adsorpcyjną. Pokazano jak zmiany różnych parametrów wpływają na położenie punktu azeotropowego.

Skład mieszaniny ciekłej w obszarze powierzchniowym zmienia się wraz z odległością od ściany. W pracy [H3] przedyskutowaliśmy efekty zmiany parametrów na profile lokalnych ułamków molowych składników roztworu. Zauważyliśmy, "wzbogacanie" różnych obszarów warstwy powierzchniowej w poszczególne składniki (Rys. 5 w [H3]).

W następnej pracy [H4] przedyskutowaliśmy adsorpcję oligomerów z monomerycznego rozpuszczalnika. Nasze symulacje pokazały jak kształt izotermy adsorpcji nadmiarowej zależy od relacji między parametrami charakteryzującymi oddziaływanie przyciągające. Kiedy wszystkie te parametry są takie same, izotermy względnej adsorpcji nadmiarowej są ujemne. W tym przypadku, na zmodyfikowanej powierzchni preferencyjnie adsorbują się monomery. Z drugiej strony, jeżeli łańcuchy wykazują silne powinowactwo do szczotki, wówczas względny nadmiar adsorpcyjny jest dodatni w całym zakresie stężeń. Dla pośrednich oddziaływań oligomer-szczotka obserwuje się S-kształtne izotermy. Zbadaliśmy również strukturę warstwy powierzchniowej. Stwierdziliśmy, że zależnie od warunków wolne łańcuchy mogą adsorbować się we wnętrzu szczotki lub na jej krańcu (Rys. 7 w [H4]). Zbadaliśmy także wpływ gęstości pokrycia i długości związanych łańcuchów na względny nadmiar adsorpcyjny oligomerów (patrz Rys. (2) i Rys. (3) w [H4]). Otrzymane zależności są zgodne z wynikami doświadczalnymi [2].

Porównaliśmy jakościowo nasze wyniki z izotermami doświadczalnymi. Zaproponowana teoria poprawnie przewiduje tendencje obserwowane w doświadczeniach (patrz prace 10, 36, 63-68 w [H4]).

2.4. Adsorpcja na warstwach chemicznie związanych łańcuchów zawierających grupy aktywne

W [H5] teoria funkcjonu gęstości została uogólniona na przypadek związanych łańcuchów, złożonych z dwóch rodzajów segmentów. Badaliśmy łańcuchy zawierające segmenty A oraz krótki blok segmentów B, odpowiadający przyciągającej grupie funkcyjnej (patrz Rys. 1 w [H5]). Badaliśmy wpływ położenia B-bloku na adsorpcję pojedynczych płynów, adsorpcję z roztworów, selektywność układów adsorpcyjnych oraz strukturę związanej fazy.

Wykazaliśmy, że pozycja przyciągającej grupy B w łańcuchu wpływa na proces adsorpcji i strukturę warstwy powierzchniowej (patrz Rys. 1 i Rys. 3 w [H5]). Adsorpcja płynu rośnie, gdy grupa B przesuwa się w kierunku końca łańcucha. W przypadku binarnych roztworów ten efekt jest silniejszy. Warto zauważyć, że selektywność układu zależy od architektury związanych łańcuchów (patrz Rys. 7 w [H5]). Selektywność jest najwyższa dla szczotek z przyciągającymi grupami zlokalizowanymi blisko segmentu wiążącego. Jest to zgodne z pomiarami doświadczalnymi (patrz prace 52, 53 w [H5]).

Sformułowaliśmy kilka wskazówek dotyczących projektowania warstw złożonych z krótkich łańcuchów zawierających grupy funkcyjne, tak żeby zapewnić najlepsze rozdzielanie mieszanin w różnych analitycznych zastosowaniach. Jeżeli adsorpcja obu rozdzielanych

składników jest bardzo niska, należy zwiększać retencję poprzez zastosowanie łańcuchów z aktywnymi grupami na końcu. W przypadku dostatecznie silnej adsorpcji zastosowanie faz związanych z przyciągającymi segmentami położonymi koło segmentów wiążących jest bardziej efektywne.

2.5. Chromatografia z chemicznie związanymi fazami

W pracy [H6] teoria funkcjonału gęstości została zastosowana do opisu retencji kulistych i liniowych cząsteczek w chromatografii z chemicznie związanymi fazami. Przeanalizowaliśmy jak wybrane parametry wpływają na współczynnik retencji (równanie (14) w [H6]), rozkład składników w fazie stacjonarnej i współczynnik selektywności.

Przewidziane teoretycznie zależności retencji od długości związanych łańcuchów, od gęstości pokrycia powierzchni oraz wielkości cząsteczek rozpuszczonych substancji są zgodne z licznymi wynikami doświadczalnymi. Wynikające z teorii efekty temperaturowe także znajdują potwierdzenie eksperymentalne (patrz rysunki 7, 8, 11 w [H6]).

Szczegółowo przedyskutowaliśmy mechanizm retencji. Zależnie od przyjętych wartości parametrów, cząsteczki rozpuszczonej substancji mogą wnikać do wnętrza związanej fazy lub gromadzić się w zewnętrznym obszarze szczotki. W określonych warunkach cząsteczki te są zatrzymywane na powierzchni fazy związanej. Oznacza to, że w procesie retencji kluczową rolę odgrywają zarówno podział między fazami stacjonarną i mobilną, jak i adsorpcja na warstwie związanej.

Wykazaliśmy, że zaproponowana teoria poprawnie przewiduje najważniejsze cechy procesu retencji. W naszych pracach [31, H6] po raz pierwszy sformułowano teorię funkcjonału gęstości dla chromatografii.

2.6. Adsorpcja jonów na powierzchniach zmodyfikowanych związanymi poliamfolitów

W [H10] zaproponowaliśmy wersję teorii funkcjonału gęstości do badania adsorpcji jonów na powierzchniach zmodyfikowanych związanymi poliamfolitami. Poliamfolity są kopolimerami zawierającymi segmenty naładowane dodatnio i ujemnie. Dotychczas ukazało się tylko kilka prac teoretycznych dotyczących szczotek tego typu. Ogólnie mówiąc, w pracy [H10] zastosowano opisaną wyżej metodę obliczeniową, ale wprowadzono inne potencjały oddziaływań. Oddziaływania między jonami, segmentami oraz ich oddziaływania z powierzchnią modelowano za pomocą potencjałów Coulomba. Rozpuszczalnik traktowano jako ciągle medium o określonej przenikalności dielektrycznej. Warto podkreślić, że rozwój jonów modelowano przy pomocy, tak zwanej, “metody ważonej korelacji- k^2 ”, w której do określenia zmiany bezpośredniej funkcji korelacji układu względem stanu odniesienia stosuje się specjalną procedurę “ważenia” [32].

Rozważyliśmy specjalny przypadek silnie dysocjujących poliamfolitów, których wypadkowy ładunek wynosi zero. Oznacza to, że liczby dodatnio i ujemnie naładowanych segmentów są zawsze takie same. Natomiast, rozkład ładunków “+” i “-” wzdłuż łańcucha może być inny. Różne rozkłady ładunków nazywamy “architekturami”. Badaliśmy wpływ architektury łańcuchów na: strukturę szczotki, adsorpcję jonów, selektywność adsorpcji poszczególnych jonów i elektryczne właściwości podwójnej warstwy elektrycznej, mianowicie na potencjał zerowego ładunku i pojemność podwójnej warstwy.

Stwierdziliśmy, że:

- Najniższą selektywność wykazują układy zawierające łańcuchy zbudowane z naprzemiennie naładowanych segmentów.

- Jeżeli łańcuchy są zbudowane z naprzemiennie naładowanych segmentów, wysokość szczotki spada wraz ze wzrostem gęstości płynu objętościowego, natomiast w przypadku łańcuchów zawierających bloki segmentów o tym samym ładunku obserwuje się efekt przeciwny.
- Z wyjątkiem bardzo niskich gęstości płynu objętościowego, potencjał zerowego ładunku jest najniższy dla łańcuchów z naprzemiennie naładowanymi segmentami.
- Wzrost długości łańcuchów powoduje wzrost potencjału ładunku zerowego.
- Pojemności podwójnej warstwy jest najniższa dla układów z naprzemiennie naładowanymi segmentami i najwyższa gdy jednakowo naładowane segmenty są zgrupowane w dwóch blokach.
- Pojemność podwójnej warstwy spada wraz ze wzrostem gęstości pokrycia naprzemiennie naładowanych łańcuchów, ale rośnie w przypadku łańcuchów z blokami segmentów o tym samym ładunku.

2.7. Wysokość warstwy związanych łańcuchów

Jak już wspomniano, strukturę warstwy powierzchniowej można opisywać przedstawiając profile gęstości wszystkich składników. Z drugiej strony, „grubość” szczotki jest powszechnie stosowana do charakteryzowania faz związanych. Dla wszystkich badanych układów obliczaliśmy średnią wysokość szczotki (równanie (14) w [H5]).

Wysokość warstwy związanych łańcuchów zależy od gęstości pokrycia, długości łańcuchów i charakteru środowiska. Przeprowadziliśmy systematyczne badania wpływu różnych parametrów na tę wielkość.

W [H7] przeanalizowano zmiany struktury warstwy związanych łańcuchów indukowane przez adsorpcję. Rozważaliśmy jednoskładnikowy prosty płyn i zmienialiśmy jego gęstość w fazie objętościowej. Pokazaliśmy w jaki sposób gęstość płynu i temperatura wpływają na konformacje łańcuchów. Obliczenia wykonano dla układów, w których powierzchnia ciała stałego przyciąga cząsteczki płynu. Stwierdziliśmy, że nasz model przewiduje interesujące termoreaktywne zachowanie się warstw związanych łańcuchów w płynie nadkrytycznym. Przedyskutowaliśmy wpływ wybranych parametrów na wywołaną zmianą temperatury reakcję związanych z powierzchnią łańcuchów. Wykazaliśmy, że wpływ temperatury na konfigurację przyłączonych łańcuchów silnie zależy od gęstości płynu. W płynach o niskiej gęstości wzrost temperatury powoduje rozwijanie się łańcuchów, natomiast w gęstych płynach obserwujemy efekt przeciwny. Można znaleźć pewną wartość gęstości, dla której średnia grubość warstwy związanej jest prawie niezależna od temperatury (Rys. 2 w [H7]). Kiedy cząsteczki płynu adsorbują się na modyfikowanej powierzchni, wysokość szczotki początkowo rośnie, by po osiągnięciu maksimum stopniowo maleć (Rys. 3 w [H7]). Te spostrzeżenia mogą pomóc w sterowaniu strukturą związanej fazy poprzez zmianę temperatury.

Dodatkowo zbadaliśmy wpływ przyciągających oddziaływań w układzie na średnią siłę działającą na wybrane segmenty łańcuchów, obliczaną z równania (14) w [H7]. Dla pośrednich i wysokich gęstości płynu wykresy tej siły w zależności od odległości segmentu od powierzchni miały charakter oscylacyjny. Wykazano, że przyciągające oddziaływania typu płyn-powierzchnia oraz płyn-łańcuch znacząco wpływają na siłę wywieraną na segmenty łańcuchów (Rys. 9 w [H7]). Zmiana mocy tych oddziaływań może powodować zmianę kierunku siły, z siły przyciągającej na odpychającą.

W [H8] badano wysokość szczotek zanurzonych w mieszaninie cząsteczek kulistych. Skoncentrowaliśmy się na roli następujących czynników: (i) oddziaływań obu składników

z “nagą” powierzchnią (efekty powierzchni), (ii) oddziaływań cząsteczek płynu z segmentami związanych łańcuchów oraz (iii) oddziaływań w mieszaninie objętościowej (efekty rozpuszczalnika).

Kiedy liczba przyłączonych łańcuchów jest mała, gęstość pokrycia prawie nie wpływa na wysokość szczotki. Interesujący efekt zaobserwowano dla pośrednich gęstości pokrycia, wtedy dla pewnych parametrów układu, wysokość ta spada do minimum. Dalszy wzrost gęstości pokrycia zawsze powoduje znaczący wzrost wysokości szczotki. W tym obszarze logarytm wysokości szczotki zmienia się prawie liniowo z logarytmem gęstości pokrycia, tak jak przewidują teorie skalowania [5].

W pracy [H9] badaliśmy strukturę warstwy związanych łańcuchów zanurzonych w rozpuszczalnikach zawierających cząsteczki łańcuchowe.

Początkowo zajęliśmy się warstwami związanymi zanurzonymi w jednoskładnikowych płynach oligomerów. Wykazaliśmy, że wysokość warstwy związanych łańcuchów spada do pewnej granicznej wartości, gdy wielkość cząsteczek płynu rośnie. Kiedy mobile łańcuchy stają się dłuższe, grubość związanej fazy pozostaje prawie stała. Sprawdziliśmy także wpływ oddziaływań typu związany łańcuch-wolny łańcuch (płyn) na strukturę związanej fazy. Oczywiście, wysokość znacząco rośnie ze wzrostem siły przyciągania między tymi łańcuchami. Wpływ oddziaływań typu płyn-płyn jest bardziej interesujący. Kiedy oddziaływania między cząsteczkami płynu są dużo korzystniejsze energetycznie niż ich oddziaływania ze związanymi łańcuchami i powierzchnią podłoża, wówczas wysokość związanej fazy rośnie. Przeciwnie, dla niekorzystnych oddziaływań typu płyn-płyn wzrost ich mocy powoduje kurczenie się związanej fazy (Rys. 6 w [H9]).

Następnie zbadaliśmy zachowanie się związanych łańcuchów w roztworach typu oligomer-monomer. Skupiliśmy się na ustaleniu jak skład roztworu wpływa na wysokość szczotki (Rys. 7 w [H9]). Kształt takiej krzywej zależy silnie od relacji między parametrami charakteryzującymi układ. Może być ona zarówno rosnącą, jak i malejącą, funkcją objętościowego ułamka oligomeru. Dla pewnych wartości parametrów energetycznych i długości łańcuchów, funkcja ta ma maksimum lub minimum. Kiedy parametry energetyczne są takie same, wzrost zawartości oligomeru w fazie objętościowej zawsze powoduje kompresję związanej fazy. Jednak dla korzystnych oddziaływań oligomeru z przyłączonymi łańcuchami występuje efekt przeciwny. Stwierdziliśmy również, że oddziaływania w roztworze objętościowym mogą istotnie wpływać na strukturę warstwy powierzchniowej. Oczywiście, względny nadmiar adsorpcyjny oligomerów jest skorelowany z wysokością szczotki: niższy względny nadmiar adsorpcyjny oligomerów – silniej skompresowana faza związana.

Ponadto w pracy [H5] wykazano, że grubość związanej warstwy spada gdy przyciągająca grupa funkcyjna odsuwa się od powierzchni.

Podsumowując, nasze badania pokazały, że zaproponowana wersja funkcjonału gęstości stanowi efektywne narzędzie modelowania adsorpcji na powierzchniach modyfikowanych przyłączonymi łańcuchami.

2.8. “Hantle” Janusa w pobliżu powierzchni z przyłączonymi łańcuchami

Badania adsorpcji “na szczotkach” prowadzone w ramach teorii funkcjonału gęstości zostały uzupełnione symulacjami metodą dynamiki molekularnej dla układów tego typu [H11]. Zbadaliśmy zachowanie się “hantli Janusa” (dimerów Janusa, JDs) na powierzchniach ciał stałych z przyłączonymi łańcuchami. Badane cząstki składały się ze stycznie połączonych kul o różnych średnicach. Symulacje wykonano dla wybranych zestawów parametrów charakteryzujących oddziaływanie między dimerami Janusa i ich oddziaływanie z łańcuchami. Badaliśmy chemicznie związane fazy z grupami funkcyjnymi zlokalizowanymi na końcach łańcuchów lub przyłączonymi do segmentów wiążących z podłożem.

Stwierdziliśmy, że:

- Struktura warstwy powierzchniowej zależy głównie od pozycji aktywnej grupy w łańcuchu oraz od oddziaływań typu cząstka-łańcuch. Cząstki mogą głęboko wnikać w warstwę polimerową.
- Dla łańcuchów zbudowanych z przyciągających segmentów gęstość dimerów jest wysoka w środkowej części warstwy powierzchniowej.
- Jeżeli JDs są przyciągane tylko przez segmenty grup aktywnych, wtedy gromadzą się blisko grup aktywnych.
- Można znacząco wzmocnić adsorpcję i retencję zmieniając oddziaływania między wszystkimi składnikami (monomerami i segmentami) oraz typ przyłączonych łańcuchów. Szczegółowe wnioski przedstawiono w pracy [H11].
- Fazy związane z grupami aktywnymi zlokalizowanymi blisko powierzchni mają silniejsze właściwości adsorpcyjne niż takie, w których są one na końcach łańcuchów
- W pewnych przypadkach orientacja cząstek względem powierzchni zmienia się wraz z odległością od ściany. Dimery zaadsorbowane blisko powierzchni mają małe monomery skierowane ku ścianie, natomiast dimery zlokalizowane w wewnętrznej części związanej fazy są zorientowane odwrotnie.

Podsumowując, nasze symulacje pokazały, że rodzaj przyłączonych łańcuchów silnie wpływa na zachowanie się “hantli” Janusa w pobliżu zmodyfikowanych podłoży.

3. Układy zawierające cząstki włochate

W pracach [K12-H19] opisano wyniki symulacji przeprowadzonych metodą dynamiki molekularnej dla układów zawierających nanocząstki z przyłączonymi różnymi ligandami. Obliczenia wykonano stosując pakiet symulacyjny LAMMPS [33].

Zbadaliśmy cząstki kuliste (rdzenie) z przyczepionymi różnymi ligandami. Łańcuchy odpowiadały stycznie połączonym segmentom. Oddziaływania rdzeń-rdzeń, ligand-ligand oraz ligand-rdzeń modelowano stosując “obcięty” potencjał Lennarda-Jonesa (6, 12). Oddziaływania przyciągające były “włączane” lub “wyłączane” przez przyjęcie odpowiednich wartości parametru obcięcia (patrz równanie (1) w [H12]). W tej serii prac (z wyjątkiem prac [H12, H15]) oddziaływania rdzeń-ligand były odpychające. Przyciągające oddziaływania rdzeń-rdzeń założono w [H12, H13, H15, H17], natomiast w pozostałych pracach oddziaływania te były czysto odpychające. Rozważaliśmy przyciągające oraz odpychające oddziaływania typu segment-segment.

Nasze badania skupiały się wokół następujących zagadnień:

1. Samoorganizacja i przemiany fazowe miękkich dysków z przyłączonymi ligandami (H12- H14);
2. Opis teoretyczny dysków “udekorowanych” małymi ligandami w układach dwuwymiarowych (H15);
3. Cząstki z przyłączonymi ligandami w pobliżu powierzchni ciał stałych (H16, H17);
4. Samoorganizacja cząstek włochatych i izotropowych (H18);
5. Zmiany strukturalne w cząstkach włochatych (H19).

3.1. Samoorganizacja i przemiany fazowe miękkich dysków z przyłączonymi ligandami w układach dwuwymiarowych

W pracach [H12-H19] przedstawiliśmy wyniki symulacji wykonanych dla dysków “udekorowanych” kilkoma ligandami w układach dwuwymiarowych. Zbadaliśmy zachowanie się cząstek z mobilnymi ligandami, które mogą “ślizgać” się po krawędzi dysku oraz cząstki z ligandami trwale przytwierdzonymi do pewnych punktów rdzenia. Rozważaliśmy różne ligandy, mianowicie małe kuliste cząsteczki [H12, H15], oligomery [H13, H16-H19] oraz kopolimery typu sztywny pręt-kłębek [H14, H19]. Koncentrowaliśmy się na roli “architektury” włochatych cząstek i mobilności ligandów w procesie samoorganizacji

W [H12] badano nanocząstki udekorowane czterema kulistymi ligandami. Porównaliśmy zachowanie się cząstek z mobilnymi i “zakotwiczonymi”. W tym ostatnim przypadku ligandy były na stałe umieszczone w wierzchołkach kwadratu, wpisanego w okrąg odpowiadający krawędzi rdzenia. Założyliśmy przy tym, że oddziaływania rdzeń-rdzeń oraz ligand-ligand są przyciągające. Rozważaliśmy osiem modeli cząstek: z długimi lub krótkimi wiązaniami rdzeń-ligand, różnym stopniem mobilności ligandów (mobilne lub „zakotwiczone”) i różnymi oddziaływaniami typu rdzeń ligand (przyciągające lub odpychające)

Obliczaliśmy energię, gęstość, dwucząsteczkowe funkcje korelacji, kąty między ligandami należącymi do tej samej cząstki i czynniki struktury.

Nasze główne spostrzeżenia można podsumować w następujący sposób:

- Mobilność ligandów może zmieniać topologię diagramów fazowych (Rys. 2 i 12 w [H12]).
- Wpływ mobilności ligandów na współistnienie para-ciecz jest raczej marginalny.
- Przemiana płyn-ciało stałe silnie zależy od mobilności ligandów. W przypadku mobilnych ligandów przemiana płyn-ciało stałe prowadzi bezpośrednio do fazy heksagonalnej (H), patrz Rys. 5 w [H12]. Scenariusz przemian fazowych dysków z “zakotwiczonymi” ligandami jest bogatszy. Znaleźliśmy dwa typy przemiany płyn-ciało stałe: do fazy równobocznej (P) i do fazy kwadratowej (S), patrz Rys. 4 i 6 w [H12]. Faza S przechodzi w fazę P przy wyższych gęstościach.
- Faza S powstaje dla długich wiązań rdzeń-ligand. W tym przypadku mobilność ligandów silnie wpływa na położenie punktu potrójnego para-ciecz-ciało stałe. Dla ligandów mobilnych punkt potrójny jest wyraźnie przesunięty w kierunku niższych temperatur. Zatem, mobilność ligandów przeciwdziała krystalizacji,
- W przypadku zakotwiczonych ligandów obserwujemy przejście bezpośrednio do fazy stałej typu P, we wszystkich badanych modelach, z wyjątkiem jednego. Dla słabych oddziaływań rdzeń-rdzeń i odpychających oddziaływań rdzeń-ligand, zachodzi przemiana do fazy stałej typu S.
- Jeżeli płyn przechodzi bezpośrednio w fazę P, mobilność ligandów sprzyja krystalizacji,
- Zależnie od przyjętego modelu, ligandy łączą się w klastry i tworzą różne wzory. Stwierdziliśmy, iż pewne kąty między wiązaniami ligandów są uprzywilejowane.

Badania te stanowiły punkt wyjścia przyszłych badań nanocząstek z przyłączonymi łańcuchami.

W [H13] analizowaliśmy samoorganizację włochatych dysków z trzema “homogenicznymi” łańcuchami. Założyliśmy, że oddziaływania rdzeń-rdzeń i segment-segment są przyciągające zaś oddziaływania rdzeń-segment są odpychające. Jak poprzednio, porównaliśmy zachowanie się cząstek dysków z mobilnymi i zakotwiczonymi ligandami. Nasze wyniki pokazały, że mobilność ligandów znacząco wpływa na samoorganizację cząstek w przyłączonymi oligomerami. W szczególności, stwierdziliśmy, że:

- Niezależnie od stopnia mobilności ligandów ich długość silnie wpływa na przemiany fazowe dysków “włochatych”. We wszystkich badanych układach, wyłączając cząstki z przyłączonymi trimerami, zachodzą przemiany gaz-ciecz i gaz-ciało stałe.
- Mobilność ligandów wpływa na położenie krzywych współistnienia gaz-ciecz ale wpływ ten nie jest istotny.
- Dyski z przyłączonymi monomerami i dimerami nie tworzą żadnych agregatów w ciekłych monowarstwach. Natomiast dyski z przyłączonymi dłuższymi łańcuchami tworzą różne agregaty zależnie od stopnia mobilności. W przypadku zakotwiczonych ligandów powstają pojedyncze łańcuchy, gdy ligandy są mobilne pojawiają się “kable” (podwójne łańcuchy rdzeni) (Rys. 1 w [H13]).
- Morfologia fazy stałej zbudowanej z dysków włochatych zależy zarówno od długości przyłączonych łańcuchów, jak i od ich mobilności. Stopień mobilności ligandów może decydować o typie morfologii układu. W przypadku dysków z przyłączonymi monomerami wpływ mobilności ligandów jest nieznaczny. W obu przypadkach ich rdzenie tworzą strukturę heksagonalną (Rys. 5 w [H13]). Natomiast dla dłuższych ligandów, cząstki z zakotwiczonymi i mobilnymi ligandami samoorganizują się w zupełnie inne struktury. Dyski z przyłączonymi dimerami tworzą amorficzną fazę stałą, gdy ligandy są zakotwiczone i fazę lamelarną, gdy są one mobilne (Rys. 6 w [H13]). Podobne lamelarne struktury obserwowano dla mobilnych trimerów i pentamerów (Rys. 10 w [H13]). Zachowanie się cząstek z zakotwiczonymi ligandami zmienia się wraz ze wzrostem ich długości. Rdzenie cząstek z przyłączonymi trimerami leżą na sieci typu plastra miodu (Rys. 7 w [H13]), natomiast dla pentamerów i heptamerów powstają fazy typu “spaghetti” (Rys. 10 w [H13]).

Ponadto obliczaliśmy udziały oddziaływań rdzeń-rdzeń i segment-segment w energii potencjalnej rozważanych układów. Zauważyliśmy, że zmiana relacji między tymi wkładami jest skorelowana z zachowaniem się układu. W przypadku monomerów i dimerów przyciągające oddziaływania pomiędzy rdzeniami decydują o samoorganizacji. Dla dłuższych łańcuchów ważniejsze stają się oddziaływania segment-segment. Można zauważyć “przejsie” od układów kontrolowanych przez oddziaływania rdzeń-rdzeń do układów kontrolowanych przez oddziaływania segment-segment.

Pokazaliśmy, że nanocząstki “udekorowane” zakotwiczonymi krótkimi łańcuchami mogą stanowić obiecujące cegiełki do produkcji nowych krystalicznych struktur, które nie powstają w przypadku dłuższych ligandów.

W [H14] przedyskutowaliśmy samoorganizację nanodysków z przyłączonymi kopolimerami typu sztywny pręt-dysk. Ligandy były dwublokowymi kopolimerami zbudowanymi z segmentów A i B. Segmenty A były swobodnie połączone (giętkie łańcuchy), zaś segmenty B tworzyły sztywne pręty. Badane ligandy składały się z wewnętrznych sztywnych części i giętkich bloków zewnętrznych. Rozważaliśmy dwa typy ligandów: łańcuchy z przyciągającymi zewnętrznymi częściami (PA) i łańcuchy z przyciągającymi fragmentami wewnętrznymi (PB). Ligandy były w spośród trwały zakotwiczone w regularnie rozłożonych punktach. Zgodnie z naszą wiedzą cząstki z ligandami tego typu nie były dotychczas

przedmiotem badań. Zazwyczaj sztywne bloki są “mocowane” do rdzeni za pomocą giętkich łączników.

Naszym celem było pokazanie jak symetria “sztywnego szkieletu” cząstek (rdzeń i łączniki) wpływa na ich samoorganizację. Badaliśmy cząstki z trzema ($f = 3$) i czterema ($f = 4$) ligandami. Wszystkie łańcuchy zawierały cztery segmenty B, natomiast długość giętkiego bloku była zmieniana. Wykazaliśmy, że:

- Architektura sztywnej części cząstek determinuje typ uporządkowanych struktur pojawiających się w układzie

Cząstki PA z najkrótszymi ligandami łączą się w “luźne” struktury, w których rdzenie tworzą różne sieci. Dla $f = 3$ rdzenie tworzą sieć równoległoboczną (P) (Rys. 2 w [H14]). Jeżeli $f = 4$, powstaje sieć kwadratowa, gdzie rdzenie i zwarte klastry segmentów są ułożone naprzemiennie (Rys. 4 w [H14]). Natomiast w przypadku cząstek z przyciągającym wewnętrznymi (sztywnymi) blokami łańcuchów (PB) znaleźliśmy wysoko uporządkowane struktury krystaliczne. W takich układach rdzenie rozłożone są na sieci typu plastra miodu ($f = 3$) lub na sieci kwadratowej ($f = 4$), patrz Rys. 6 i 8 w [H14].

Kiedy długość bloków A rośnie, sieci tworzone przez cząstki PA stają się nieuporządkowane (Fig. 3 and 5 in [H14]). Cząstki PB z dłuższymi A-blokami nie tworzą sieci wcale, ale łączą się w różne agregaty. Dla $f = 3$ znaleźliśmy zygzakowate łańcuchy i “gaśienicowate” klastry dla $f = 4$ (Rys. 7 i 8 w [H14]).

- Agregacja zależy znacząco od kształtu “szkieletu” zbudowanego z rdzenia i sztywnych części ligandów oraz od długości giętkich części łańcuchów.

Kluczowym wnioskiem jest stwierdzenie, iż zastosowanie kopolimerów typu sztywny pręt-kłębek może prowadzić do samoistnego formowania się wysoko uporządkowanych dwuwymiarowych struktur. W ten sposób można wytwarzać pokrycia powierzchniowe z regularnie “rozproszonymi” nanocząstkami. Strukturę takich warstw można modelować przez odpowiednie “skonstruowanie” szkieletów cząstek.

3.2. Opis teoretyczny układów zawierających dyski “udekorowane” małymi ligandami

W [H15] zastosowaliśmy teorię równań całkowych (IEs) to opisu różnych nanocząstek “udekorowanych” małymi ligandami w układach dwuwymiarowych. Obliczyliśmy kątowno-zależne funkcje korelacji układu bez rozwijania funkcji korelacji w szereg ortogonalnych funkcji kątów. Zaproponowaliśmy również pewien uśredniony potencjał Mayera do obliczania kątowno-niezależnej radialnych funkcji rozkładu między cząstkami. Przeprowadziliśmy obliczenia stosując różne domknięcia równania Ornsteina-Zernicke (równanie (3) w [H15]): przybliżenie Percusa-Yevicka (PY), przybliżenie Hypernetted Chain (HNC) [34] i w niektórych przypadkach podejście Rogersa-Younga (RY) (praca 53 w [H15]). Wyniki teoretyczne zostały porównane z wynikami symulacji wykonanych metodą dynamiki molekularnej. Stwierdziliśmy, że:

- Bezpośrednie rozwiązanie równań całkowych jest wygodnym sposobem przewidywania struktury układów zawierających nanocząstki z małymi ligandami. Zgodność z wynikami symulacji była lepsza dla domknięcia YP niż dla przybliżenia HNC.
- Obliczenia uwzględniające kątowno-uśrednioną radialne funkcje rozkładu również prowadzą do całkiem precyzyjnego opisu mikroskopowej struktury układów. W tym przypadku, domknięcie RY jest najbardziej dokładne. Zgodność z symulacjami jest

najlepsza dla układów, w których działają miękkie, czysto odpychające siły a wiązania ligand-rdzeń są krótkie.

3.3. Cząstki z przyłączonymi ligandami w pobliżu ciał stałych

Wyniki symulacji wykonanych metodą dynamiki molekularnej dla nanocząstek z przyłączonych pojedynczym łańcuchem przedstawiono w [H16]. W podstawowym modelu (P1) oddziaływania rdzeń-rdzeń i rdzeń-segment były odpychające zaś oddziaływania segment-segment przyciągające. Rdzenie miały charakter hydrofilowy, natomiast segmenty wykazywały właściwości hydrofobowe. Rozważaliśmy dwa typy podłoży: powierzchnie typu AC, które przyciągały rdzenie i pozostawały inertne w stosunku do segmentów (hydrofilowe) oraz powierzchnie AS, które przyciągają łańcuchy i są inertne względem segmentów (hydrofobowe). Symulacje przeprowadzono także dla cząstek dwukrotnie mniejszych (P2) i dla cząstek z czysto odpychającymi oddziaływaniami (P0). Badaliśmy cząstki z przyłączonymi krótkimi (6 segmentów) i dłuższymi (12 segmentów) łańcuchami.

Oto nasze główne wnioski:

- W układach objętościowych cząstki P1 łączą się w różne agregaty. Kiedy długość łańcuchów wzrasta, tendencja do agregowania staje się silniejsza. Dla większych rdzeni zaobserwowano powstawanie prawie kulistych miceli, z rdzeniami ulokowanymi na powierzchni. Gdy rdzenie były mniejsze, przy wyższej gęstości cząstek powstawały duże walcowate agregaty.
- Powierzchnia ciała stałego silnie wpływa na zachowanie cząstek z przyłączonym łańcuchem. Zależnie od właściwości podłoża powstają filmy powierzchniowe o różnej morfologii.
- W przypadku powierzchni AC rdzenie gromadzą się bezpośrednio koło powierzchni, na powierzchniach AS rdzenie są adsorbowane dalej od podłoża.
- Możliwe są dwa scenariusze adsorpcji: dla krótkich ligandów w pobliżu powierzchni gromadzą się pojedyncze cząstki, gdy łańcuchy są dłuższe adsorbowane są całe agregaty.
- Interesujące jest, że podłoże wpływa na kształt agregatów. Na powierzchniach AC zaobserwowano agregaty podobne do “spłaszczonych pomarańczy”. Tak jak w fazie objętościowej, rdzenie były rozłożone na całej powierzchni takiego agregatu (Rys. 4b w [H16]). Natomiast na powierzchniach AS powstają agregaty podobne do “przeciętych pomarańczy”. W tym przypadku, agregaty są “otwarte” od strony powierzchni a segmenty adsorbują się na ścianie. Na takiej powierzchni formują się “kwiaty” (patrz na górną ścianę na Rys. 5a w [H16]). Płaty segmentów są ułożone w heksoalny wzór. Kiedy gęstość układu rośnie, zaadsorbowane agregaty zmieniają kształt i stają się mniej regularne
- Nadmiar adsorpcyjny cząstek na powierzchniach AC jest znacząco wyższy niż na powierzchniach AS. We wszystkich przypadkach dla niskich i średnich gęstości wzrost długości łańcucha powoduje wzrost nadmiaru adsorpcyjnego badanych cząstek. Przeciwny efekt zaobserwowano dla cząstek adsorbujących się na powierzchni AS z gęstego płynu.

Przeanalizowano także przebieg adsorpcji cząstek P2 i P0 (Rys. 9 w [H16]). Pokazano, że tworzą one warstwy powierzchniowe o zupełnie innej strukturze.

W [H17] przeprowadziliśmy symulacje dla układów zawierających cząstki z mobilnymi ligandami w pobliżu sztywnej ściany. Założyliśmy, że oddziaływania segment-segment oraz segment-rdzeń są odpychające zaś oddziaływania rdzeń-rdzeń opisuje potencjał Lennarda-Jonesa (12,6). Wszystkie obliczenia wykonano dla stałej liczby segmentów na cząstkę. Badano cząstki z różną liczbą przyłączonych ligandów. Oznacza to, że jeżeli ligandów jest więcej, muszą być one krótsze.

Skoncentrowaliśmy się na różnicach struktury modelowych układów w pobliżu ściany. W tym celu wyznaczyliśmy lokalne gęstości rdzeni i segmentów. Strukturę równoległą do ściany warstewek płynu opisywano za pomocą pseudo-dwuwymiarowej radialnej funkcji rozkładu rdzeń-rdzeń. Aby scharakteryzować rozkład ligandów dookoła rdzenia obliczyliśmy odległości między końcami łańcuchów oraz długości i orientacje “dipoli masowych” będących miarą asymetrii chmury segmentów. Obliczyliśmy również uśrednione efektywne potencjały dla oddziaływań cząstka-ściana. Zbadaliśmy jak te wielkości zmieniają się wraz ze wzrostem odległości od ściany.

Stwierdziliśmy, że:

- Wzrost liczby ligandów prowadzi do zwiększenia uporządkowania rdzeni na ścianie. W przypadku najkrótszych łańcuchów profile gęstości wykazują dobrze rozwiniętą strukturę warstwową, której zasięg sięga do kilku warstw od powierzchni. Dla długich łańcuchów profile gęstości mają jeden, wyraźny pik na ścianie a warstwowa struktura szybko zanika z odległością od powierzchni.
- Zmiana kształtu pseudo-dwuwymiarowych radialnych funkcji dystrybucji rdzeń-rdzeń spowodowana wzrostem liczby ligandów jest podobna do zmiany profili gęstości. Większa liczba krótkich ligandów skutkuje znaczącym wzrostem dwucząsteczkowych korelacji.
- Odległości między końcami łańcuchów i długości dipoli masowych prawie nie zależą od odległości od ściany.
- Orientacja dipoli masowych zależy od liczby (długości) ligandów oraz od gęstości objętościowej. Dla niskich gęstości objętościowych i dla dłuższych ligandów dipole masowe cząstek w pobliżu powierzchni są ustawione prostopadle do ściany a ligandy są skupione na półkuli rdzenia skierowanej ku wnętrzu układu. W przypadku krótkich łańcuchów dipole masy cząstek znajdujących się na ścianie są zorientowane równolegle do niej.
- Z wyjątkiem cząstek z najkrótszymi ligandami, zawsze uśrednione efektywne potencjały oddziaływań cząstka-ściana są odpychające.

Obliczyliśmy, ponadto, profile gęstości stosując teorię funkcjonału gęstości i porównaliśmy je z wynikami symulacyjnymi. Stwierdziliśmy, że jeżeli liczba ligandów nie jest zbyt wysoka, wtedy zaproponowana wersja teorii przewiduje strukturę układu z rozsądną dokładnością.

3.4. Samoorganizacja cząstek włochatych i izotropowych

W pracy [H18] symulowaliśmy zachowanie się włochatych cząstek (HPs) w obecności “nagich” cząstek kulistych (F). Badaliśmy cząstki z mobilnymi ligandami. Zakładaliśmy, że wszystkie oddziaływania w układzie są odpychające, z wyjątkiem oddziaływań płyn-segment, które mogły być odpychające lub przyciągające. Rozważaliśmy trzy typy cząstek płynu: cząstki inertne w stosunku do łańcuchów (F1) i cząstki, których oddziaływania z

segmentami były umiarkowanie (F2) lub silnie (F3) przyciągające. Przeprowadziliśmy dwie serie symulacji: dla izolowanych HPs oraz dla układów zawierających dużo nanocząstek włochatych.

Skupiliśmy uwagę się na wpływie gęstości płynu na strukturę izolowanych HPs. Nasze symulacje wykazały, iż zależnie od oddziaływań płyn-segment i gęstości płynu, cząstki włochate mają różne morfologie. W badanych układach o zmianach wewnętrznej struktury włochatych cząstek decydowały dwa czynniki: (i) mobilność ligandów oraz (ii) adsorpcja cząstek płynu na łańcuchach. W przypadku rozważanych gęstości płynu obecność inertynych cząstek izotropowych nie wpływa znacząco na strukturę cząstek włochatych, natomiast dla przyciągających oddziaływań fluid-segment wpływ ten jest bardzo duży.

Wyjaśniliśmy mechanizm zmian strukturalnych, wyróżniając w rekonfiguracji cząstek następujące etapy: (1) adsorpcję cząstek płynu na pojedynczych łańcuchach, (2) zmiany konfiguracji pojedynczych łańcuchów oraz (3) tworzenie przez cząstki płynu mostków między sąsiednimi łańcuchami, co powoduje, że mobilne ligandy łączą się w klastry na powierzchni rdzenia.

W obecności inertynych cząstek F1 włochate cząstki mają symetryczną strukturę typu rdzeń-otoczka (patrz Rys. 6 w [H18]). Przy niskich gęstościach płynu cząstki F2 “przyklejają się” do izolowanych łańcuchów, łańcuchy te owijają się wokół dużych cząstek płynu i grubość warstwy polimeru spada. Kiedy gęstość płynu jest większa, łańcuchy łączą się w agregaty na powierzchni i cząstka włochata zaczyna przypominać ośmiornicę. Niezwykła struktura typu “kolby kukurydzy” pojawia się przy niskich gęstościach w płynie F3. Rozciągnięte łańcuchy połączone mostkami złożonymi z cząstek płynu tworzą jeden zwarty klaster na powierzchni rdzenia. Cząstka włochata jest wtedy bardziej wydłużona. W strukturach typu “ośmiornicy” i “kukurydzy” część rdzenia pozostaje wolna. Takie cząstki zachowują się jak cząstki Janusa.

Aby scharakteryzować strukturę warstwy polimerowej korony analizowaliśmy: profile gęstości segmentów łańcuchów i cząstek płynu wokół rdzenia, “moment dipola masowego”, rozkłady momentu dipola masowego i grubość polimerowej korony przy różnych gęstościach płynu.

Ponadto wyznaczyliśmy izotermy adsorpcji nadmiarowej różnych płynów na cząstkach włochatych. Wykazano, że rekonfiguracja polimerowej korony jest skorelowana z adsorpcją cząstek płynu.

Wykonaliśmy także wstępne symulacje układów złożonych z dużej liczby cząstek włochatych. Kiedy oddziaływania płyn-segment są przyciągające, składniki mieszaniny tworzą mieszane agregaty. Proces ten jest wywoływany przez adsorpcję cząstek płynu “na łańcuchach”, co prowadzi do powstawania mostów między łańcuchami należącymi do różnych rdzeni. Podobny proces obserwowano w rzeczywistych układach (praca 41 w [H18]). Ciekawe jest, że w klastrach cząstek włochatych i cząstek izotropowych “złapanych” w ich korony w dużym stopniu zachowana jest struktura izolowanych cząstek. Mieszane agregaty z cząstkami F2 są “luźne” i wszystkie rdzenie są zasłonięte przez chmurę segmentów (Rys. 11 w [H18]).

Adsorpcyjne właściwości cząstek włochatych są ważne ze względu na ich praktyczne zastosowania, na przykład rozdzielanie białek, immobilizację enzymów czy dostarczanie leków.

3.5. Zmiany strukturalne w cząstkach włochatych

W pracy [H19] zbadano reorganizację ligandów przyłączonych do izolowanych nanosfer. W badanym modelu, ligandy mogły swobodnie przemieszczać się po powierzchni rdzenia. Wszystkie oddziaływania były odpychające, z wyjątkiem przyciągających oddziaływań pomiędzy segmentami A (patrz Rys. 1 w [H19]).

Zbadałem trzy typy ligandów przyłączonych do rdzenia: (i) swobodnie połączone, homogeniczne, przyciągające łańcuchy (H), (ii) giętkie, dwublokowe polimery, zbudowane z inertnych linkerów i przyciągających grup końcowych (D1), (iii) dwublokowe kopolimery, zbudowane z inertnych linkerów i przyciągających grup typu sztywnego pręta na końcu (D2) (Rys. 1 w [H19]).

Aby zbadać warstwę polimerową, obliczyłem wybrane wielkości charakteryzujące jej strukturę, mianowicie profile gęstości różnych segmentów, kąty między sąsiednimi płatami, momenty dipoli masowych, średnią grubość polimerowej korony i pokrycie rdzenia. W celu przeanalizowania stabilności obserwowanych struktur wyznaczone zostały rozkłady momentów dipoli masowych i rozkłady kątów między sąsiednimi płatami.

Przeanalizowałem wpływ typu ligandów, ich liczby (f) oraz siły oddziaływań AA na strukturę cząstek włochatych.

W przypadku cząstek z przyłączonymi homogenicznymi i giętkimi łańcuchami (H) znaleziono dwie struktury – cząstki z jednym płatem i cząstki o strukturze typu rdzeń-otoczka. Ta ostatnia struktura powstawała dla największej liczby ligandów (Rys. 2 w [H19]). Dla niższych wartości parametru f, ligandy przemieszczają się na powierzchni rdzenia i tworzą jeden płat, który stopniowo rośnie.

Cząstki są „udekorowane” heterogenicznymi ligandami (D1, D2) zachowują się inaczej. W tym przypadku ligandy mogą tworzyć kilka płatów (Rys. 6 i 7 w [H19]). Wynika to z tego, że średnie przyciąganie między segmentami jest słabsze niż w cząstkach H. Więcej płatów powstaje dla wyższej liczby ligandów. Ponadto zauważyłem, że sztywność aktywnej grupy sprzyja powstawaniu większej liczby płatów.

Szczegółowa analiza struktury warstw polimerowych wykazała, że ligandy są dość regularnie rozłożone na powierzchni rdzenia. Dwa płaty są prawie symetrycznie umieszczone na rdzeniu (D1), trzy płaty są zlokalizowane w wierzchołkach równobocznego trójkąta (D1, D2), natomiast cztery płaty leżą w wierzchołkach regularnego czworościanu (D2).

Wykazano, że grubość polimerowej korony w strukturze typu rdzeń-otoczka może być mniejsza niż średnia grubość różnych płatowych struktur. W cząstce H, typu rdzeń-otoczka, która powstaje dla najwyższej gęstości pokrycia, łańcuchy mogą układać na rdzeniu i przykrywać go niemal całkowicie. Ligandy w płatach są znacznie mniej rozciągnięte (Rys. 5 w [H19]).

Przeprowadziłem systematyczne badania wpływu siły oddziaływań AA i liczby przyłączonych łańcuchów na powstawanie „wzorów” na powierzchni. Wyznaczyłem schematyczne diagramy struktury cząstek dla różnych kombinacji tych parametrów (Rys. 12 w [H19]).

Otrzymane wyniki są zgodne z obserwacjami doświadczalnymi i teoretycznym przewidywaniami dla cząstek włochatych (prace 21, 22, 59 w [H19]). Zaproponowane, proste modele cząstek włochatych nie tylko odtwarzają zachowanie rzeczywistych układów doświadczalnych ale także pozwalają na głębsze poznanie mechanizmu rekonfiguracji.

Przedstawione tu wyniki mogą być wykorzystane w procesie projektowania nanocząstek o pożądanym właściwościach.

4. Perspektywy

Opisane wyżej wyniki mogą stanowić punkt startowy przyszłych badań dotyczących zarówno szczotek polimerowych na płaskich powierzchniach, jak i włochatych nanocząstek.

Teoria funkcjonowania gęstości może być rozwinięta do opisu układów zawierających różne polimery przyłączone do powierzchni, takie jak „żyjące” polimery, kopolimery, polimery z segmentami o różnych rozmiarach, łańcuchy przyłączone do obu ścian poru („kolumny polimerowe”), asocjujące polimery tworzące sieć w porze i inne złożone struktury. W przyszłości można zaimplementować bardziej realistyczne modele. Tego typu teoretyczne

podejście można wykorzystać do badania różnych procesów. Między nimi jest mikrofazowa separacja w warstwach polimerowych, która wciąż pozostaje bardzo obiecującym kierunkiem badań. Adsorpcja różnych cząsteczek na chemicznie związanych fazach również wymaga dalszych prac teoretycznych. Nasze wyniki związane z adsorpcją z roztworów binarnych mogą stanowić punkt wyjścia do teoretycznego przewidywania retencji w chromatografii z mieszaną fazą mobilną.

Ponadto można sformułować teorię funkcjonału gęstości dla adsorpcji na kulistych cząstkach włochatych. W naszym laboratorium trwają już prace dotyczące tego problemu.

Symulacje metoda dynamiki molekularnej mogą być zastosowane do dalszego badania nanocząstek z przyłączonymi ligandami (LtPs). W szczególności, można zająć się następującymi zagadnieniami:

- Samoorganizacja cząstek z przyłączonymi ligandami oraz ich mieszanin z cząstkami izotropowymi w fazach objętościowych;
- Cząstki z przyłączonymi ligandami na granicy faz ciecz/ciecz;
- Cząstki z przyłączonymi ligandami na ciałach stałych;
- Cząstki z przyłączonymi ligandami w układach o ograniczonej geometrii;
- Cząstki z przyłączonymi ligandami jako nośniki leków.

Te zadania zostały umieszczone w moim projekcie badawczym przesłanym do NCN.

Podsumowując, "szczotki" przyłączone zarówno do płaskich powierzchni, jak i do nanocząstek są fascynującym tematem badań teoretycznych z licznymi potencjalnymi zastosowaniami w chemii materiałowej.

Literatura

- [1] R. R. Netz, D. Andelman, Phys. Rep. **380** (2003) 1.
- [2] E. P. K. Currie, W. Norde, M. A. Cohen Stuart, Adv. Colloid Interface Sci. **100-102** (2003) 205.
- [3] J. H. Dorsey, K.A. Dill, Chem. Rev. **89** (1989) 331.
- [4] R. Barbey, L. Lavanant, D. Paripovic, N. Schuewer, C. Sugnaux, S. Tugulu, H-A. Klok, Chem. Rev. **109** (2009) 5437.
- [5] K. Binder, A. Milchev, J. Polym. Sci. B **50** (2012) 1515.
- [6] P. G. de Gennes, Macromolecules **13** (1980) 1069.
- [7] S. T. Milner, Science **251** (1991) 905.
- [8] G. J. Fleer, A. A. Cohen Stuart, J. M. H. M. Scheutjens, T. Cosgrove, B. Vincent, Polymers at Interfaces, Chapman and Hall, London, 1993.
- [9] M. A. Carignano, I. Szleifer, Macromolecules **28** (1995) 3197.
- [10] M. A. Carignano, I. Szleifer, J. Chem. Phys. **102** (1995) 8662.
- [11] Y. Ye, J. D. McCoy, J. G. J. Curro, J. Chem. Phys. **119** (2003) 555.
- [12] M. G. Moffitt, J. Phys. Chem. Lett. **4** (2013) 3654.

- [13] B. Zhao, L. Zhu, *Macromolecules* **42** (2009) 9369.
- [14] N. J. Fernandes, H. Koerner, E. P. Giannelis, R. A. Vaia, *MRS Commun.* **3** (2013) 13.
- [15] R. L. Marson, T. D. Nguyen, S. C. Glotzer, *MRS Commun.* **5** (2015) 397.
- [16] B. A. Grzybowski, K. Fitzner, J. Paczesny, S. Granick, *Chem. Soc. Rev.* **46** (2017) 5647.
- [17] S. K. Kumar, V. Ganesan, R. A. Riggleman, *J. Chem. Phys.* **147** (2017) 020901.
- [18] K. Ulbrich, K. Hola, V. Subr, A. Bakandritsos, J. Tucek, R. Zbori, *Chem. Rev.* **116** (2016) 5338.
- [19] A. Halperin, *Langmuir* **15** (1999) 2525.
- [20] M. A. Carignano, I. Szleifer, *Colloid Surf. B* **18** (2000) 169.
- [21] F. Fang, I. Szleifer, *Langmuir* **18** (2002) 5497.
- [22] M. Jonsson, H. O. Johansson, *Colloid Surf. B* **37** (2004) 71.
- [23] J. Wang, M. Mueller, *J. Phys. Chem. B* **113** (2009) 11384.
- [24] A. Patrykiewicz, S. Sokołowski, O. Pizio, Statistical surface thermodynamics. in *Surface and Interface Science: Solid-Gas Interfaces*, ed. K. Wandelt, vol. 6, pp. 883–1253, 2016.
- [25] Y.-X. Yu and J. Wu, *J. Chem. Phys.* **117** (2002) 2968; *J. Chem. Phys.* **117** (2002) 10165; *J. Chem. Phys.* **118** (2003) 3835.
- [26] J. D. Weeks, D. Chandler, H.C. Andersen, *J. Chem. Phys.* **54** (1971) 5237.
- [27] J. Rosenfeld, *Phys. Rev. Lett.* **63** (1989) 980.
- [28] M. S. Wertheim, *J. Chem. Phys.* **87** (1987) 7323.
- [29] M. Borówko, T. Pöschel, S. Sokołowski, T. Staszewski, *J. Phys. Chem. B* **117** (2013) 1166.
- [30] C. Pastorino, K. Binder, T. Keer, M. Mueller, *J. Chem. Phys.* **124** (2006) 064902.
- [31] M. Borówko, W. Rżysko, S. Sokołowski, T. Staszewski, *J. Phys. Chem. B* **113** (2009) 4763.
- [32] Z. Wang, L. Liu, I. Neretnieks, *J. Phys. Condens. Matter* **23** (2011) 175002; *J. Chem. Phys.* **135** (2011) 244107.
- [33] S. Plimpton, *J. Comput. Phys.* **117** (1995) 1; <http://lammps.sandia.gov>.
- [34] D. Henderson (Ed.), *Fundamentals of Inhomogeneous Fluids*, M. Dekker, New York, 1992.

5. Informacja o wykazywaniu się istotną aktywnością naukową albo artystyczną realizowaną w więcej niż jednej uczelni, instytucji naukowej lub instytucji kultury, w szczególności zagranicznej.

Wszystkie moje badania dotyczyły adsorpcji na różnych powierzchniach, przemian fazowych w układach objętościowych i powierzchniowych oraz samoorganizacji cząstek włóchatych, „cząstek łańcuchowych” i cząstek Janusa.

Moja pierwsza praca [TS1] miała na celu określenie wpływu chemicznej struktury cząsteczek na przemiany fazowe, którym podlegają heterogeniczne trimery w porach szczelinowych. Badania wykonano stosując metodę Monte Carlo. Część tych wyników stanowiła podstawę mojej pracy magisterskiej „Adsorpcja trimerów w porach szczelinowych”, wykonanej pod kierunkiem prof. dr Małgorzaty Borówko.

W latach 2003-2010 prowadziłem badania, które zostały podsumowane w mojej rozprawie doktorskiej „Cząsteczki łańcuchowe w pobliżu powierzchni ciał stałych”. Moim promotorem była prof. dr hab. Małgorzata Borówko. W tym okresie badałem:

- Wpływ wybranych parametrów układu na adsorpcję krótkich cząsteczek łańcuchowych w porach szczelinowych i na strukturę zaadsorbowanego płynu;
- Adsorpcję cząsteczek kulistych i ich mieszanin na powierzchniach pokrytych chemicznie związanymi fazami;
- Przemiany fazowe w wybranych układach powierzchniowych zawierających cząsteczki łańcuchowe.

Badania te prowadzono stosując teorię funkcjonału gęstości oraz symulacje metodą Monte Carlo. Dotyczyły one adsorpcji cząsteczek łańcuchowych na „czystych” (niemodyfikowanych) ścianach porów szczelinowych oraz adsorpcji cząsteczek kulistych na powierzchniach z przyłączonymi łańcuchami. Wyniki zebrano w pracach [TS2-TS7].

Badaliśmy adsorpcję krótkich łańcuchów w porach szczelinowych. Łańcuchy miały jeden segment przyciągany przez powierzchnię, natomiast pozostałe segmenty były w stosunku do niej inertne [TS2, TS3]. Przeanalizowaliśmy jak na mikroskopową strukturę zaadsorbowanego płynu wpływają takie parametry jak: położenia segmentu aktywnego w łańcuchu, długość łańcuchów, szerokość poru i gęstość fazy objętościowej. Przewidywania teoretyczne zostały porównane z wynikami symulacji Monte Carlo wykonanych dla różnych ‘izomerycznych’ oligomerów.

Następnie zajęliśmy się adsorpcją kulistych cząsteczek i ich mieszanin na powierzchniach z przyłączonymi krótkimi łańcuchami [TS4, TS5]. Zbadaliśmy wpływ długości związanych łańcuchów, gęstości „szczepienia” i natury rozpuszczalnika na strukturę szczotki. Rozważaliśmy adsorpcję różnych mieszanin. Teoria funkcjonału gęstości została zastosowana do opisu retencji kulistych cząsteczek w chromatografii z chemicznie związanymi fazami [TS5]. Wykazaliśmy, że teoria precyzyjnie przybliża dane symulacyjne.

Kolejnym rozważanym zagadnieniem była mikroskopowa struktura prostego płynu w porach szczelinowych z „dynamicznie modyfikowanymi ścianami” [TS6]. Na ścianach zostały preadsorbowane łańcuchy. Mogły one „przeskakiwać” pomiędzy ścianami. Zaobserwowaliśmy występowanie kondensacji kapilarnej połączonej ze zmianą rozkładu łańcuchów między ścianami od niesymetrycznego do symetrycznego. Szczegółowo przeanalizowaliśmy diagramy fazowe, w zależności od szerokości poru, długości łańcuchów i gęstości pokrycia.

Zajmowaliśmy się także adsorpcją gazu na powierzchni zmodyfikowanej poprzez przyłączenie małej liczby łańcuchów oraz przemiany fazowe w utworzonej warstwie powierzchniowej [TS7]. Stwierdziliśmy, że obecność preadsorbowanych łańcuchów wpływa na sposób zwilżania powierzchni. Wzrost liczby przyłączonych łańcuchów powoduje przejście od

przemiany fazowej przedzwilżania (przemiana typu cienki film-gruby film) do serii przemian fazowych warstwowania.

W kolejnych latach skupiłem się na rozwinięciu teorii funkcjonału gęstości do opisu bardziej skomplikowanych układów. Zająłem się badaniem adsorpcji cząsteczek łańcuchowych oraz adsorpcji z roztworów na różnych chemicznie związanych fazach (np., zawierających grupy aktywne). Rozpocząłem także prace dotyczące zupełnie nowego zagadnienia jakim było samoorganizacja cząstek włóchatych. Badania przedstawiono w cyklu prac habilitacyjnych [H1-H19], omówionych w paragrafie 4 Autoreferatu.

Równolegle uczestniczyłem w rozwiązywaniu innych problemów naukowych, wśród nich były:

- Adsorpcja płynów w porach szczelinowych zawierających małą ilość mobilnych jonów
- Samoorganizacja i przemiany fazowe w dwuwymiarowych układach zawierających cząsteczki kuliste oraz cząstki „łatkowe”
- Dimery Janusa na granicy faz ciecz-ciecz.
- Adsorpcja cząstek Janusa na chemicznie związanych fazach.

Zbadaliśmy zmiany przebiegu przemian fazowych powodowanych obecnością niewielkiej liczby mobilnych jonów wewnątrz poru [TS8]. Stosując teorię funkcjonału gęstości wyznaczyliśmy diagramy fazowe kondensacji kapilarnej dla różnych szerokości poru oraz dla różnych stężeń jonów.

Ponadto w pracy [TS9] rozważaliśmy prosty, sieciowy model monowarstwy adsorpcyjnej. Model ten uwzględniał harmoniczne fluktuacje długości wiązania między zaadsorbowanym atomem i powierzchniowym miejscem aktywnym oraz periodyczny potencjał powierzchni. Analizowaliśmy pojawiające się w układzie uporządkowane struktury.

Natomiast w pracy [TS10] badaliśmy przemiany fazowe płynie złożonym z dwu-płatowych koloidów. Pokazaliśmy jak wymiarowość układu wpływa na przemiany fazowe. Ponadto, zbadaliśmy samoorganizację cząstek Janusa w płynie złożonym cząsteczek izotropowych [TS11]. Kiedy zwiększano gęstość tego płynu struktura układu zmieniała się od chaotycznie rozmieszczonych, pojedynczych cząstek Janusa, poprzez lamelarne i żelowate struktury mieszane, do fazy zawierającej agregaty cząstek Janusa rozproszone w płynie.

Kolejne prace dotyczyły granicy faz ciecz-ciecz [TS12, TS13]. Badaliśmy zachowanie się dimerów Janusa na takiej granicy faz stosując metodę dynamiki molekularnej [TS12] oraz teorię funkcjonału gęstości [TS13]. Zależnie od założonych parametrów obserwowaliśmy różne struktury: orientacyjnie uporządkowane monowarstwy, fraktalopodobne agregaty, zwarte klastry i uporządkowane wielowarstwy złożone z naprzemiennie ułożonych warstw cząstek Janusa i cząsteczek cieczy. Wykazaliśmy również, że teoria funkcjonału gęstości przewiduje możliwość niespodziewanej reorganizacji warstwy międzyfazowej wraz ze wzrostem ilości dodanych dimerów [TS13]. Ten kierunek badań wydaje się bardzo obiecujący ponieważ cząstki Janusa są silnymi stabilizatorami emulsji. Teorię funkcjonału gęstości zastosowaliśmy także do opisu zachowania się kulistych cząstek Janusa na powierzchniach ciał stałych pokrytych szczotkami polimerowymi [TS14].

Opublikowałem 33 artykuły naukowe (8 przed doktoratem i 25 po doktoracie), w tym jeden samodzielnie. Wyniki prowadzonych przeze mnie badań były przedstawiane na międzynarodowych konferencjach naukowych w formie 39 posterów. Ja prezentowałem poster na 11 konferencjach (spis w Wykazie osiągnięć) i wygłosiłem:

- wykład "Self-assembly of hairy disks in monolayer films" na międzynarodowej konferencji: Tenth International Symposium Effects of Surface Heterogeneity in Adsorption, Catalysis and related Phenomena - ISSHAC-10 (2018 r.) oraz

- wykład „Adsorpcja z roztworów na chemicznie związanych fazach” na krajowej konferencji poświęconej 40-leciu Zakładu Chemii Teoretycznej UMCS (2015 r).

Ponadto zostałem zaproszony do wygłoszenia wykładu „Symulacje komputerowe samoorganizacji nanocząstek hybrydowych” w Instytucie Agrofizyki PAN w Lublinie (16.03.2021).

Badania prowadziłem głównie z pracownikami Zakładu Modelowania Procesów Fizykochemicznych, UMCS. Ze względu na rozległą współpracę międzynarodową zespołu, nasz Zakład odwiedzali liczni naukowcy z zagranicznych ośrodków naukowych. Odbywało się to, między innymi, w ramach realizacji dwóch grantów europejskich, których koordynatorami byli prof. Andrzej Patrykiewicz (Statistical Thermodynamics and Computer Simulations of Complex Molecules in Bulk and at Surfaces - PIRSES-GA2010-268498) i prof. Stefan Sokółowski (Statistical Thermodynamics and Computer Simulations of Complex Molecules in Bulk and at Surfaces - PIRSES-GA-2010-268498). Miałem więc możliwość wysłuchania wykładów i dyskusji z takimi uczonymi jak: Douglas Henderson (BYU, Provo, USA), Carlos Vega (UCM, Madryt), Luis G. MacDowell (UCM, Madryt), Martin Schoen (TUB, Berlin), Rupert Tschelienig (BOKU, Wiedeń), Rober Evans (UB, Bristol), Orest Pizio (UNAM, Meksyk), Anatol Malijevsky (UCT, Praga), Ivo Nezbeda (UJEP, Usti nad Labem) i inni. Szczególnie często spotykałem się z naukowcami z Instytutu Fizyki Materii Skondensowanej, Narodowej Akademii Nauk Ukrainy we Lwowie. Wśród nich byli prof. Jaroslav Ilnytskyi, prof. Andrij Trokhymchuk i dr Taras Patsahan.

W ramach współpracy z innymi ośrodkami badawczymi powstało 5 prac naukowych wspólnie z:

- O. Pizio - H17, TS6,
- J. Ilnytskyim - H10,
- T. Pöschel (University of Erlangen Nuremberg, Germany) - TS14,
- Z. Sokołowską (Instytut Agrofizyki PAN) – H10.

Odbyłem dwa krótkoterminowe staże:

1. Institute for Condensed Matter Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine, Lviv - marzec 2012,
2. Instytucie Agrofizyki PAN w Lublinie - luty/marzec 2021.

Podjąłem starania o długoterminowy staż zagraniczny. Najbardziej zaawansowane były starania o staż w zespole prof. Jakoba Bohra z Department of Micro- and Nanotechnology, Technical University of Denmark. Profesor J. Bohr poparł moją aplikację o finansowanie projektu (HC Orsted Postdoc Programme). Niestety musiałem zrezygnować z tych planów. Z bardzo ważnych przyczyn rodzinnych (długoletnie leczenie onkologiczne syna) nie mogłem wyjechać z Lublina.

Spis publikacji nienależących do cyklu habilitacyjnego:

TS1: M. Borówko, W. Rżysko, T. Staszewski, Phase behavior of linear trimers confined to a narrow slit, *Physical Review B* **69** (2004) 014209-1-8.

$$IF_{2004} = 3.075, IF_{2019} = 3.575, IF_5 = 3.511, L_{2004} =, L_{2021} = 140$$

TS2: M. Borówko, W. Rżysko, S. Sokołowski, T. Staszewski, Adsorption of short chains in slitlike pores: A quantitative comparison between density functional approach and Monte

Carlo simulations, *Molecular Physics* **104** (2006) 3479-3489.

$$IF_{2006} = 1.690, IF_{2019} = 1.767, IF_5 = 1.64, L_{2006} = 20, L_{2021} = 70$$

TS3: M. Borówko, W. Rżysko, S. Sokołowski, T. Staszewski, Adsorption of short heteropolymers in slitlike pores, *Journal of Colloid and Interface Science* **314** (2007) 349–357.

$$IF_{2007} = 2.309, IF_{2019} = 7.489, IF_5 = 6.171, L_{2007} = 27, L_{2021} = 100$$

TS4: M. Borówko, W. Rżysko, S. Sokołowski, T. Staszewski, Density functional approach to the adsorption of spherical molecules on a surface modified with attached short chains, *Journal of Chemical Physics* **126** (2007) 214703-1-8.

$$IF_{2007} = 3.044, IF_{2019} = 2.991, IF_5 = 2.835, L_{2007} = 32, L_{2021} = 100$$

TS5: M. Borówko, W. Rżysko, S. Sokołowski, T. Staszewski, Density Functional Approach to Adsorption and Retention of Spherical Molecules on Surfaces Modified with End-Grafted Polymers, *J. Phys. Chem. B* **113** (2009) 4763–4770.

$$IF_{2009} = 3.471, IF_{2019} = 2.857, IF_5 = 2.88, L_{2009} = 24, L_{2021} = 140$$

TS6: O. Pizio, M. Borówko, W. Rżysko, T. Staszewski, S. Sokołowski, Phase behavior of a fluid confined in slitlike pores with walls modified by preadsorbed chain molecules, *J. Chem. Phys.* **128** (2008) 044702-1-9.

$$IF_{2008} = 3.149, IF_{2019} = 2.991, IF_5 = 2.835, L_{2008} = 24, L_{2021} = 100$$

TS7: M. Borówko, A. Patrykiewicz, S. Sokołowski, T. Staszewski, Influence of a small amount of tethered chains on wetting transitions: A density functional approach, *Collection of Czechoslovak Chemical Communications* **75** (2010) 221-241.

$$IF_{2010} = 0.853, IF_5 = 0.761, L_{2014} = 20$$

TS8: M. Borówko, K. Bucior, S. Sokołowski, T. Staszewski, Adsorption of fluids in slitlike pores containing a small amount of mobile ions, *Journal of Colloid and Interface Science* **291** (2005) 223-228.

$$IF_{2005} = 2.023, IF_{2019} = 7.489, IF_5 = 6.171, L_{2005} = 20, L_{2021} = 100$$

TS9: A. Patrykiewicz, T. Staszewski, Ordering and order-disorder phase transition in the (1x1) monolayer chemisorbed on the (111) face of an fcc crystal, *Condensed Matter Physics* **19** (2016) 13001-1–15.

$$IF_{2016} = 0.882, IF_{2019} = 0.581, IF_5 = 0.578, L_{2016} = 15, L_{2021} = 40$$

TS10: W. Rżysko, S. Sokołowski, T. Staszewski, Monte Carlo simulations of a model two-dimensional, two-patch colloidal particles, *Journal of Chemical Physics* **143** (2015) 064509-1-5.

$$IF_{2015} = 2.894, IF_{2019} = 2.991, IF_5 = 2.835, L_{2015} = 35, L_{2021} = 100$$

TS11: M. Borówko, W. Rżysko, S. Sokołowski, T. Staszewski, Self-assembly of Janus disks induced by small molecules in two-dimensional systems, J. Chem. Phys. **147** (2017) 014904-1-8.

$$IF_{2017} = 2.843, IF_{2019} = 2.991, IF_5 = 2.835, L_{2017} = 35, L_{2021} = 100$$

TS12: M. Borówko, E. Słyk, S. Sokołowski, Janus Dimers at Liquid-Liquid Interfaces, J. Phys. Chem. B **123** (2019) 4139-4147.

$$IF_{2019} = 2.857, IF_5 = 2.88, L_{2019} = 140, L_{2021} = 140$$

TS13: . Borówko, E. Słyk, S. Sokołowski, Amphiphilic Dimers at Liquid-Liquid Interfaces: A Density Functional Approach, J. Phys. Chem. B **123** (2019) 5962-5972.

$$IF_{2019} = 2.857, IF_5 = 2.88, L_{2019} = 140, L_{2021} = 140$$

TS14: M. Borówko, T. Pöschel, S. Sokołowski, T. Staszewski, Janus particles at walls modified with tethered chains, Journal of Physical Chemistry B, **117** (2013) 1166-1175.

$$IF_{2013} = 3.377, IF_{2019} = 2.857, IF_5 = 2.88, L_{2013} = 30, L_{2021} = 140$$

6. Informacja o osiągnięciach dydaktycznych, organizacyjnych oraz popularyzujących naukę lub sztukę.

Pracując na Wydziale Chemii UMCS prowadziłem zajęcia z różnych przedmiotów związanych z zastosowaniami informatyki w chemii, symulacjami komputerowymi a także typowo chemiczne przedmioty takie jak chemia analityczna:

Wykłady:

- Zastosowanie informatyki w chemii (dla kierunków: Analityka chemiczna, Chemia kryminalistyczna)

Laboratoria:

- Zastosowanie informatyki w chemii (dla kierunków: Chemia, Chemia podstawowa i stosowana, Analityka chemiczna, Chemia kryminalistyczna, Chemia środków bioaktywnych i kosmetyków)
- Symulacje komputerowe (dla kierunku Chemia kryminalistyczna)
- Modelowanie matematyczne w badaniach środowiskowych (dla kierunku Ochrona środowiska)
- Metody informatyczne w praktyce (dla kierunku Ochrona środowiska)
- Podstawy użytkowania komputerów (dla kierunków: Chemia, Chemia informatyczna, Chemia - nauczanie chemii i fizyki)
- Informatyka (dla kierunków: Ochrona środowiska, Chemia środków bioaktywnych i kosmetyków)
- Internet (dla kierunku Chemia informatyczna)
- Zastosowanie informatyki (dla kierunku Ochrona środowiska)

- Podstawy użytkowania komputerów w praktyce (dla kierunku Ochrona środowiska)
- Pracownia dyplomowa
- Przedmiot specjalizacyjny
- Pracownia magisterska

Konwersatoria:

- Klasyczna analiza ilościowa (dla kierunku Analityka chemiczna)
- Chemia analityczna jakościowa i ilościowa (dla kierunku Chemia środków bioaktywnych i kosmetyków)
- Klasyczna chemia analityczna (ilościowa) (dla kierunku Chemia kryminalistyczna)
- Elementy chemii analitycznej (dla kierunku Biotechnologia)

Seminaria:

- Przedmiot specjalizacyjny
- Seminarium dyplomowe

Byłem promotorem 2 prac dyplomowych.

Uczestniczyłem w opracowaniu (wspólnie z prof. M. Borówko) programu przedmiotu: Modelowanie matematyczne w badaniach środowiskowych. Samodzielnie przygotowałem laboratorium z tego przedmiotu. Wymagało to napisania kilkunastu specjalistycznych programów numerycznych.

Uczestniczyłem w Dniach Otwartych na Wydziale Chemii UMCS prezentując nasze pracownie komputerowe.

Od początku zatrudnienia sprawowałem nadzór się studenckimi pracowniami komputerowymi (decyzje o sposobie konfigurowania sprzętu, wybór programów do instalacji, itd). Administruję naszym głównym klastrem obliczeniowym.

Uzyskiwałem bardzo dobre oceny za działalność dydaktyczną (poparte ankietami studenckimi).

Tomasz Stanczyński