

Toruń, 17.01.2022.

Recenzja osiągnięcia naukowego będącego podstawą ubiegania się o nadanie stopnia doktora habilitowanego „**Teoria i symulacje układów zawierających łańcuchy przyłączone do powierzchni ciał stałych i nanocząstek**” dr Tomasza Staszewskiego z UMCS w Lublinie

Sylwetka kandydata

Dr Tomasz Staszewski ukończył studia na Wydziale Chemii, UMCS w Lublinie w roku 2003, a rozprawę doktorską pt. „Cząsteczki łańcuchowe w pobliżu powierzchni ciał stałych” (wykonaną pod kierunkiem prof. dr hab. Małgorzaty Borówko, obronił w roku 2010 na tym samym Wydziale. W latach 2002-2003 pracował na etacie inżynierjno-technicznym, w latach 2003-2010 na etacie naukowo-dydaktycznym (stanowisko asystent), a w latach 2010-2019 na stanowisku adiunkta w Zakładzie Modelowania Procesów Fizykochemicznych, Wydziału Chemii UMCS. Od roku 2019 do teraz pracuje na stanowisku adiunkta w Katedrze Chemii Teoretycznej, Instytut Nauk Chemicznych Wydziału Chemii UMCS. Zatem można zauważyć, że już od etapu wykonywania pracy magisterskiej w swoich badaniach dr Staszewski zajmuje się teoretycznym opisem zjawisk międzyfazowych.

Podczas pracy na UMCS prowadził zajęcia z Informatyki, Symulacji Komputerowych, Modelowania, kilka pracowni, konwersatoria i seminaria. Był promotorem 2 prac dyplomowych, opracował program nowego przedmiotu, i propagował swoją uczelnię uczestnicząc w Dniach Otwartych.

Osiągnięcie naukowe

Osiągnięcie naukowe podlegające recenzji pt. „Teoria i symulacje układów zawierających łańcuchy przyłączone do powierzchni ciał stałych i nanocząstek” obejmuje cykl 19 prac (w tym jedną autorską opublikowaną w *Journal of Physical Chemistry B*). Sumaryczny IF z roku opublikowania prac to 56 co wg. aktualnej punktacji MNiSW daje 1820 punktów (czyli średnio 96 punktów na publikację). Prace opublikowano w bardzo dobrych czasopismach z dziedziny, m.in. *Journal of Colloid and Interface Science*, *Journal of Physical Chemistry C*, *Journal of Physical Chemistry B*, *Journal of Chromatography A*, *Journal of Chemical Physics*, *Colloids and Surfaces A*, *Physical Chemistry Chemical Physics* i *Adsorption*. We wszystkich 19 pracach udział dr Staszewskiego jest dominujący i polegał na: współautorstwie i autorstwie koncepcji badań, pisanu publikacji, wyprowadzaniu równań, pisanu programów i wykonywaniu większości lub wszystkich obliczeń numerycznych, analizie wyników i korespondencji. Habilitant jest autorem do korespondencji w pracach: H2, H3, H4, H5, H7, H8, H9, H11, H13, H14, H16, H18, H19 (praca

jednoautorska). W trzech z prac współautorskich pełni jednocześnie rolę pierwszego autora, co wskazuje na jego wiodący w nich udział (H11, H16, H18, H19).

Cykl dotyczy ważnych, z punktu aplikacyjnego, badań teoretycznych nad powierzchniami z przyłączonymi polimerami. Badane układy mają znaczenie praktyczne bowiem ich właściwości to wypadkowa cech nieorganicznego rdzenia i łańcucha polimerowego, przez co znajdują one zastosowanie m.in. w optyce, lotnictwie, katalizie, sensoryce czy układach dostarczania leków. Co ważne, w wielu miejscach autor nawiązuje w sposób jakościowy do badań eksperymentalnych sprawiając, że uzyskane wyniki nie są oderwane od rzeczywistości. Warstwa powstająca w wyniku przyłączenia do powierzchni łańcuchów polimerowych (tzw. szczotka) poprzez fakt przytwierdzenia jak i oddziaływań z rozpuszczalnikiem, oraz wzajemnie między sobą, posiada właściwości zależne od np. stopnia pokrycia czy geometrii powierzchni do której przytwierdzono łańcuchy. Szczególnie ciekawe z aplikacyjnego punktu widzenia (np. w układach do uwalniania leków, czy zastosowania w nanokompozytach) są sytuacje, gdy łańcuchy przytwierdzone zostają do nanocząstek, które mogą ulegać samoorganizacji. Proces ten można, przez odpowiedni dobór łańcuchów, kontrolować.

Prezentowany cykl prac podzielony został na dwie grupy: prace H1-H11 w których badano zachowanie układów zawierających łańcuchy przyłączone do powierzchni płaskich, oraz prace H12-H19 gdzie poddano analizie układy zawierające nanocząstki z przyłączonymi łańcuchami. Jako narzędzia badawczego w pierwszym cyklu prac użyto metody DFT, natomiast w drugim były to symulacje metodą MD.

Zastosowana do opisu teoria DFT została rozwinięta specjalnie do opisu układów polimerowych zawierających szczotki polimerowe na powierzchniach płaskich. Zastosowano podejście bazujące na traktowaniu układu jako mieszaniny trójskładnikowej (mieszanina krótkich łańcuchów polimerowych i preadsorbowanych na powierzchni cząstek polimeru). Tylko końcowe segmenty łańcucha polimerowego oddziałują z powierzchnią, a oddziaływania między segmentami modelowane były oddziaływaniem sztywnej ściany lub Lennarda-Jonesa. W tym przypadku zastosowano podejście WCA (Weeksa, Chandlera i Andersona). Zastosowanie podejścia DFT prowadziło do otrzymania równowagowych profili gęstości segmentów przyłączonych polimerów jak i profili swobodnych składników. Funkcjonał energii Helmholtza traktowano jako sumę części idealnej i nadmiarowej. W tym ostatnim przypadku uwzględniano odpychanie sztywnych kul, wkład wynikający z wewnątrzcząsteczkowej spójności łańcuchów i przyciągających oddziaływań van der Waalsa. Obliczano je w oparciu o podstawową teorię miary Rosenfelda, teorię perturbacji pierwszego rzędu Wertheima i przybliżenie średniego pola. Warto dodać, że metodę rozwinięto na łańcuchy zawierające grupy funkcyjne, oraz na układy z oddziaływaniami dalekozasięgowymi między składnikami (elektrolyty) jak i na badania cząstek Janusa w pobliżu szczotek. Ponadto badano zachowania powierzchni pod kątem własności adsorpcyjnych badając adsorpcję płynów nadkrytycznych (prace H1, H7), adsorpcję z roztworów binarnych (prace H2, H3 i H4) adsorpcję na chemisorbowanych fazach z grupami funkcyjnymi (praca H5), chromatografię z fazami związanymi chemicznie (praca H6), adsorpcję na warstwach poliamfolitów (H10) jak i strukturę warstwy powierzchniowej (prace H1-H10).

Najważniejsze osiągnięcia habilitanta dotyczące badań nad adsorpcją płynów nadkrytycznych to wykazanie, że w zależności od natury podłoża oraz tego jak gęsto jest ono pokryte, adsorpcja może zostać podzielona na pierwotną (na podłożu), wtórną (w szczotce) i tzw. trzeciorzędową-zachodzącą na krawędzi szczotki. Co ważne, otrzymane wyniki są w zgodności z wynikami eksperymentu, a proponowana metodyka może być rozszerzona na badania adsorpcji makromolekuł, np. białek.

Kolejne prace cyklu, czyli (H2, H3 i H4) zostały poświęcone badaniom nad adsorpcją z roztworów binarnych. Najważniejsze osiągnięcia tych prac to: pierwsze zastosowanie DFT do badania adsorpcji z roztworów na chemisorbowanych fazach. Wykazanie, że w przypadku mieszaniny dwóch rozpuszczalników organicznych składniki wnikają w warstwę polimerową w podobny sposób. Natomiast gdy rozpuszczalnikiem jest woda, wnikanie wody w fazę polimerową zależy od ułamka molowego rozpuszczalnika organicznego i rośnie wraz z jego wielkością. Co ważne, kształty izoterm adsorpcji, jak i obserwowane ich zmiany podczas zmian parametrów oddziaływań w układzie, są zgodne z obserwowanymi eksperymentalnie.

Praca (H5) (na zaproszenie) podejmuje badania wpływu silnie przyciągającej grupy funkcyjnej na zjawisko adsorpcji pojedynczych płynów, adsorpcję z roztworów dwuskładnikowych, selektywność układów adsorpcyjnych i badania struktury fazy związanej. Najważniejsze są wyniki wykazujące zmiany zachowania układu w miarę przesuwania grupy w kierunku końca łańcucha, jak i wyniki (również zgodne z eksperymentem) nad selektywnością, wskazujące, że jest ona najwyższa gdy grupa ulokowana jest w pobliżu segmentu wiążącego. Istotne z punktu widzenia eksperymentu są wskazówki dotyczące projektowania optymalnych pod względem separacji warstw zawierających łańcuchy polimerowe.

Praca (H6) opublikowana w *Journal of Chromatography A* (zdaniem recenzenta jedna z najważniejszych prac recenzowanego cyklu) pozwala na bardzo wartościowy wgląd w mechanizm procesu retencji. Warto dodać, że jest to pionierskie zastosowanie DFT do osiągnięcia takiego celu.

Praca (H10) dotyczy rzadko podejmowanych badań nad adsorpcją jonów na powierzchniach zawierających poliamfolity z zerowym ładunkiem ale różnym rozmieszczeniem ładunków wzdłuż łańcuchów (różnymi architekturami łańcuchów). Praca zawiera wiele cennych wniosków na temat wpływu architektury na potencjał zerowego ładunku i pojemność podwójnej warstwy elektrycznej.

W pracy (H7), w której podjęto badania nad wysokością warstw związanych łańcuchów, za najważniejsze uważam wykazanie, że wpływ temperatury na konfigurację związanych łańcuchów zależy od gęstości płynu (istnieje gęstość dla której grubość warstwy związanej nie zależy od temperatury). Uzyskane wyniki umożliwiają sterowanie strukturą fazy związanej poprzez manipulowanie temperaturą.

Praca (H8) dotyczy również badań nad wysokością szczotek tym razem zanurzonych w mieszaninie cząsteczek kulistych. Najciekawsze tutaj są wyniki dotyczące pośrednich gęstości pokrycia.

W pracy (H9), dotyczącej badań nad strukturą związanych łańcuchów w roztworach które zawierają cząsteczki łańcuchowe, zawarto wiele wyników wartościowych z praktycznego punktu widzenia, jak choćby chromatografia.

Praca (H11) to z kolei wartościowe uzupełnienie wyników uzyskiwanych za pomocą DFT poprzez zastosowanie MD. Badano zachowanie tzw. hantli (dimerów) Janusa na powierzchniach z przyłączonymi łańcuchami, wykazując silny wpływ rodzaju przyłączonych łańcuchów na zachowanie dimerów.

Prace (H12-H19) w których, jak w powyższej, zastosowano do obliczeń MD pakiet LAMMPS, dotyczyły badań nad kulistymi nanocząstkami posiadającymi przyłączone ligandy. Prace dotyczyły samoorganizacji, zachowań cząstek w pobliżu powierzchni, czy ich zmian strukturalnych. Rozważano dyski z ligandami w układach dwuwymiarowych. Najważniejsze osiągnięcia habilitanta to: wykazania wpływu mobilności ligandów na topologię diagramów fazowych, przemianę płyn-ciało stałe, położenie punktu potrójnego para-ciecz-ciało stałe, a w niektórych wypadkach, sprzyjanie krystalizacji.

Praca (H13), gdzie badano samoorganizację włóchatych dysków z trzema łańcuchami homogenicznymi, doprowadziła do wniosków o silnym wpływie długości na przemiany fazowe, mało istotnym wpływie mobilności ligandów na położenie krzywych współistnienia gaz-ciecz, wpływu długości łańcucha na tworzenie agregatów w monowarstwach. Wyciągnięto także istotne wnioski na temat wpływu typu oddziaływań na samoorganizację.

W pracy (H14) badano (niebadane nigdy wcześniej) układy typu sztywny pręt-dysk w których ligandy były trwale zakotwiczone w regularnie rozłożonych punktach. Wyciągnięto wnioski na temat wpływu architektury sztywnej części na typ uporządkowania struktur, oraz o wpływie kształtu szkieletu i długości giętkich części łańcuchów na agregację. Z punktu widzenia aplikacyjnego bardzo wartościowym jest wniosek dotyczący samoistnego tworzenia się uporządkowanych struktur dwuwymiarowych, co może mieć zastosowanie przy wytwarzaniu pokryw powierzchniowych.

Praca (H15) zawiera kilka nowości m.in. zaproponowanie uśrednionego potencjału Mayera celem obliczania niezależnej kątowno radialnej funkcji rozkładu między nanocząstkami. Przedyskutowano też, poprzez porównanie z wynikami MD, wpływ przybliżeń, wskazując najbardziej optymalne.

W pracy (H16) podjęto problem adsorpcji nanocząstek (hydrofilowy rdzeń, hydrofobowy segment) z przyłączonym pojedynczym łańcuchem na powierzchniach hydrofilowych i hydrofobowych. Najciekawsze osiągnięcie tej pracy to wykazanie, że podłoże wpływa na kształt tworzonych agregatów którym nadane zostały dość fantazyjne nazwy.

Praca (H17) dotyczy badań nad oddziaływaniami cząstek zawierających mobilne ligandy ze sztywną ścianą. Jednym z najciekawszych osiągnięć tej pracy jest zaproponowanie wersji teorii DFT dla badanych układów i wskazanie warunków dla których przewiduje ona zgodność z wynikami MD.

Praca (H18) dotyczy zachowania się nanocząstek włóchatych w roztworze cząstek izotropowych. Praca zawiera wiele cennych spostrzeżeń dotyczących morfologii cząstek

włochatych w zależności m.in. od rodzaju oddziaływań czy gęstości płynu. W tej pracy szczególnie interesujące są nowe struktury dla cząstek dla których oddziaływanie płynu z segmentami było silne lub umiarkowanie przyciągające. Warto dodać, że uzyskane wyniki mogą mieć znaczenie w procesach rozdzielania białek czy układach wykorzystujących polimery jako nośniki leków.

Finalnie samodzielna praca (H19) dotyczy badań nad reorganizacją trzech typów ligandów przyłączonych do izolowanych nanosfer. Najważniejsze osiągnięcia tej pracy to wykazanie istnienia nowych struktur płatowych na powierzchniach rdzeni. Podsumowaniem pracy jest diagram (Rys.12) pokazujący struktury cząstek w zależności od wielkości energii oddziaływań między łańcuchami i ich ilości. Pozwala to na świadome projektowanie eksperymentalne nanocząstek o pożądanych właściwościach.

W przedstawionym Autoreferacie habilitant wykazał jako podsumowanie, perspektywy swoich dalszych badań. Co ważne, mają one charakter aplikacyjny, należy więc wyrazić nadzieję, że złożony wniosek o grant NCN zakończy się sukcesem.

Podsumowanie

Prezentowane do oceny osiągnięcie, będące cyklem 19 powiązanych tematycznie artykułów naukowych, opublikowanych w czasopiśmie naukowych stanowi w mojej ocenie znaczny wkład w rozwój dyscypliny. Dlatego odpowiada (i to z nadmiarem) wymaganiom określonym w art. 219. Ust. 1 pkt.2 Ustawy z 20.07.2018 r. Prawo o Szkolnictwie Wyższym i Nauce z późn. zm.).

Wnoszę zatem o nadanie dr Tomaszowi Staszewskiemu tytułu doktora habilitowanego w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych i dyscyplinie nauki chemiczne.

Biorąc pod uwagę wartość naukową osiągnięcia, jak i poziom prowadzonych badań, wnoszę o wyróżnienie ocenianej rozprawy habilitacyjnej.



Prof. dr hab. Artur P. Terzyk