

Warszawa, 15.07.2021

Recenzja rozprawy habilitacyjnej w postaci cyklu publikacji pt.:  
„Nanokropelki i Nanopęcherzyki na Stałych Podłożach:  
Symulacje Dynamiki Molekularnej Zjawisk Zachodzących na Granicach Faz”  
oraz dorobku naukowego i osiągnięć organizacyjno-dydaktycznych dra Panagiotisa Theodorakisa

Dr Panagiotis Theodorakis ukończył studia w Grecji na Uniwersytecie w Janinie w Zakładzie Nauk i Inżynierii Materiałowej (Department of Materials Science and Engineering) w 2004 roku i otrzymał tytuł magistra na podstawie rozprawy „Badania teoretyczne nanorurek węglowych z zastosowaniem symulacji komputerowych”. Promotorem był prof. Efthimios Kaxiras.

Następnie w tym samym Zakładzie w 2008 roku otrzymał stopień naukowy doktora na podstawie rozprawy „Symulacje Monte Carlo stopów polimerowych o różnorodnej architekturze”, której promotorem i promotorem pomocniczym byli prof. Apostolos Avgeropoulos i prof. Constantinos Vlahos.

W latach 2008-2015 Habilitant odbył trzy dwuletnie staże podoktorskie w renomowanych ośrodkach naukowych. Były to, kolejno: Instytut Maxa Plancka w Moguncji, gdzie współpracował z prof. Kurtem Binderem i Prof. Wolfgangiem Paulem, Uniwersytet w Wiedniu oraz Uniwersytet Techniczny w Wiedniu, gdzie współpracował z prof. Christophem Dellago i prof. Gerhardem Kahlem oraz Imperial College w Londynie, gdzie współpracował z prof. Omarem Matarem, prof. Richardem Crasterem, i prof. Erichem Müllerem. Od 2015 roku jest adiunktem w Instytucie Fizyki Polskiej Akademii Nauk. Otrzymał więc bardzo dobre wykształcenie i w czasie staży podoktorskich miał możliwość zajmowania się wieloma ważnymi i aktualnymi zagadnieniami we współpracy z wybitnymi uczonymi o światowej renomie. Trzy spośród pięciu prac wchodzących w skład osiągnięcia naukowego będącego podstawą ubiegania się o stopień doktora habilitowanego powstało we współpracy z grupą z Imperial College.

Rozprawę habilitacyjną stanowi cykl 5 spójnych tematycznie publikacji oznaczonych w autoreferacie jako H1-H5, dotyczących własności nanokropelek i nanopęcherzyków na stałych podłożach, badanych za pomocą dynamiki molekularnej. Do habilitacji nie zostały włączone kolejne cztery prace oznaczone w autoreferacie jako R1-R4, poświęcone bardzo zbliżonej tematyce. Prace te zostały zaliczone do pozostałego dorobku naukowego.

Dr Theodorakis jest pierwszym autorem w publikacjach oznaczonych w autoreferacie jako H1-H4, z których dwie pierwsze mają czterech, a dwie ostatnie trzech autorów. W pracy H5 jest drugim autorem. W osobnym dokumencie dr Theodorakis oświadcza, że jego wkład wynosi 55% w pracach H1-H4 i R1, R2, R4, oraz 50% w pracy H5 i 30% w pracy R3. Szczegółowo i konkretnie opisuje też na czym jego wkład polegał w każdej pracy. Wszystkie artykuły wchodzące w skład cyklu oraz prace o bardzo zbliżonej tematyce zostały opublikowane w prestiżowych czasopiśmie: *Soft Matter* (H1), *Langmuir* (H2, R3), *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* (H3), *Journal of Chemical Physics* (H4), *Journal of Colloid and Interface Science* (H4), *Advances in Colloid and Interface Science* (R1), *Current Opinion in Colloid and Interface Science*. (R2), *Fluids* (R4).

W mojej opinii prace oznaczone w autoreferacie jako H1-H5 (z uwzględnieniem prac oznaczonych w autoreferacie jako R1-R4), powstałe przy dominującej roli dra Theodorakisa, świadczą o samodzielnym osiągnięciu naukowym Habilitanta i stanowią podstawę do ubiegania się o stopień doktora habilitowanego.



Omawiany cykl publikacji poświęcony jest bardzo trudnemu zagadnieniu dynamiki nanokropel lub nanopęcherzyków znajdujących się na stałym podłożu. Nanokropel z jednej strony są zbyt małe, by łatwo było obserwować ich ewolucję eksperymentalnie lub opisywać w języku mechaniki ośrodków ciągłych. Z drugiej strony, w przypadku kropeł zawierających substancję powierzchniowo czynną lub polimery o dość dużych cząsteczkach mających złożoną strukturę, symulacje komputerowe są bardzo czasochłonne. Uzyskanie wyników w rozsądnym czasie wymaga inteligentnego zaprojektowania 'gruboziarnistego' modelu z atomami pogrupowanymi w bloki i takich oddziaływań między blokami aby własności termodynamiczne modelowanych substancji były prawidłowo odtworzone. Dzięki zweryfikowaniu zgodności wyników symulacji z wynikami eksperymentów dla własności równowagowych takich jak diagram fazowy, można oczekiwać także wiarygodnych wyników dla dynamiki procesów zachodzących na różnych podłożach. Zaletą symulacji metodą dynamiki molekularnej jest możliwość śledzenia ewolucji czasowej i poznania mechanizmów mikroskopowych obserwowanych zjawisk. Habilitant bardzo dobrze poradził sobie z trudnymi wyzwaniami i otrzymał interesujące wyniki.

Wszystkie prace wchodzące w skład rozprawy poświęcone są dynamice nanoobjektów płynnych na stałych podłożach, ale można je podzielić na trzy grupy. Pierwszą grupą zagadnień jest rozplýwanie się kropeł wody na hydrofobowym podłożu po dodaniu do kropli substancji powierzchniowo czynnej (H1-H3). Kolejnym zagadnieniem jest durotaksja kropli polimerowej na podłożu o stopniowo zmieniającej się twardości (H4). Ostatnim zagadnieniem jest powstawanie nanopęcherzyków gazu na ścianie naczynia z cieczą (H5).

Celem prac H1-H3 było zbadanie molekularnych mechanizmów rozlewania się nanokropel wody zawierającej surfaktant na hydrofobowym podłożu i wyjaśnienie, jakie własności tzw. „superrozlewaczy” odpowiadają za znaczne przyspieszenie procesu w porównaniu do standardowych surfaktantów. Ponadto, celem było wyjaśnienie dlaczego zależność szybkości rozplýwania się kropeł od stężenia surfaktantu jest niemonotoniczna.

Symulacje przeprowadzone zostały dla czterech modeli cząsteczek surfaktantu. Dwie z nich odpowiadają typowym surfaktantom, pierwsza o kształcie liniowym i druga o kształcie litery T, gdzie 'ogon' jest hydrofilowy. Jako typowy wybrany został surfaktant oznaczany jako C10E4. Kolejne dwie modelowe cząsteczki reprezentują „superrozlewacz” Silwet L77 i zbudowane są z trisiloksanowej hydrofobowej „głowy” oraz hydrofilowego „ogona”. W tym przypadku także rozważano cząsteczkę liniową i o kształcie litery T. Pytaniem było, co bardziej wpływa na rozlewanie się kropeł, chemiczna budowa głowy, czy geometryczny kształt cząsteczek. Wyniki jednoznacznie wskazały na zasadniczą rolę chemicznej budowy – mianowicie niezbyt duża hydrofobowość znacznie przyspiesza proces rozlewania kropeł. Kształt litery T w mniejszym stopniu ten proces przyspiesza.

Ważnym osiągnięciem Habilitanta jest wykazanie, że rozlewanie kropeł przebiega przez przepływ surfaktantu z powierzchni ciecz-gaz do powierzchni ciecz-ciało stałe przez linię kontaktu trzech faz, przez co powierzchnia ciecz-ciało stałe wzrasta. W kolejnym kroku następuje przepływ surfaktantu z wnętrza kropli do powierzchni ciecz-gaz i cykl jest kontynuowany. Szybkość tego drugiego procesu zależy od tego, czy w kropli tworzą się agregaty surfaktantu i jak silnie są związane cząsteczki w tych agregatach. Agregaty wolniej dyfundują a ich rozpad przed adsorpcją pojedynczych cząsteczek na powierzchni dodatkowo spowalnia proces. Tworzenie agregatów z kolei związane jest z chemiczną budową hydrofobowej głowy oraz ze stężeniem surfaktantu. Spadek szybkości rozplýwania kropeł ze wzrostem stężenia surfaktantu dla dużych stężeń wytłumaczono spowolnieniem dyfuzji przy dużym zagęszczeniu cząsteczek. Należy podkreślić, że symulacje tych procesów dla różnych surfaktantów i analiza wyników były dużym wyzwaniem. Systematyczne, kompleksowe i rzetelne zbadanie wpływu różnych czynników na przebieg badanego procesu w prawidłowo opracowanych, realistycznych modelach konkretnych substancji jest ważnym osiągnięciem Habilitanta.



**IChF**

Instytut Chemii Fizycznej PAN

W pracy H4 symulacje metodą dynamiki molekularnej dotyczyły polimerowej kropli na podłożu o gradientie sztywności w wybranym kierunku. Celem pracy było zbadanie, w jakim kierunku kropla będzie się samorzutnie przemieszczać, gdzie znajdzie się w stanie równowagi i dlaczego. Cząsteczki polimeru były modelowane standardowym gruboziarnistym modelem z potencjałem Lennarda-Jonesa między kulami reprezentującymi grupy atomów, między którymi działał tzw. potencjał FENE utrzymujący kule w łańcuchu. Podłoże było modelowane przez kulki oddziałujące potencjałem harmonicznym. Gradient twardości osiągnięto poprzez zmianę stałej siłowej potencjału harmonicznego. Wyniki pokazały przemieszczanie się kropli w kierunku bardziej twardego podłoża. Autorzy stwierdzili, że kierunek ruchu wynika z minimalizacji energii układu, która jak się okazuje jest mniejsza przy sztywniejszym podłożu. Powodem jest wzrost liczby par kul w położeniach odpowiadających minimum energii na styku kropli i podłoża. Autorzy pracy stwierdzają, że siłę napędową dla ruchu kropli w tym procesie stanowi gradient energii na styku faz między kroplą a podłożem. Można zauważyć, że na sztywnym podłożu tworzy się warstwowa struktura w kropli przy podłożu, zwłaszcza w małych kroplach, w przeciwieństwie do bardziej nieuporządkowanej struktury kropli na mniej sztywnym podłożu. Wyniki tej pracy też uważam za wartościowe.

Ostatnim zagadnieniem badanym w cyklu publikacji wchodzących w skład habilitacji jest formowanie się na ściankach naczynia wypełnionego cieczą nanopecherzyków gazu i ich stabilność. Dla zbadania procesu powstawania i trwałości pęcherzyków, Habilitant przeprowadził symulacje za pomocą dynamiki molekularnej dla pełnoatomowego modelu badanego układu, złożonego z cząsteczek wody, azotu i tlenu. Dla opisu oddziaływań międzycząsteczkowych użyto standardowych pól siłowych, a oddziaływanie z podłożem modelowane było potencjałem Lennarda-Jonesa z odpowiednio dobranymi parametrami tak, by oddziaływanie cząsteczek gazu z podłożem było silniejsze, niż oddziaływanie cząsteczek wody z podłożem. Symulacje pozwoliły stwierdzić, że pęcherzyki powstają w procesie nukleacji na powierzchni ze względu na korzystne energetycznie kontakty cząsteczek gazu ze ścianą, a procesowi temu pomaga przesycenie wody gazem. Interesującą obserwacją było stwierdzenie bardzo dużej gęstości gazu w pęcherzykach, co dopiero później zostało potwierdzone eksperymentalnie. Tak jak w poprzednich przypadkach, symulacje były bardzo wymagające a wyniki oryginalne i ciekawe.

Podsumowując osiągnięcie naukowe przedstawione w cyklu publikacji H1-H5, stwierdzam że dr Theodorakis otrzymał wartościowe z podstawowego punktu widzenia i użyteczne z praktycznego punktu widzenia wyniki dla konkretnych zagadnień związanych z dynamiką płynnych nanoobiektów na stałym podłożu. Otrzymanie wyników przedstawionych jako osiągnięcie wymagało znacznego nakładu pracy, mimo niezbyt wielu artykułów. Z pełnym przekonaniem stwierdzam, że przedstawione do oceny osiągnięcie jest wartościowym wkładem w naukę i wskazuje na dojrzałość i samodzielność naukową dra Theodorakisa.

Bardzo pozytywne wrażenie sprawia też dorobek naukowy dr Theodorakisa nie uwzględniony w osiągnięciu będącym podstawą ubiegania się o stopień doktora habilitowanego. Opublikował on 64 artykuły w czasopismach naukowych. Całkowita liczba cytowań wg bazy Web of Science to 789 (639 bez autocytań). Wskaźnik Hirscha: 16. Natomiast aktualne dane z bazy Google Scholar to 1124 cytowania i H=20. W tym roku pojawiło się już 129 cytowań wg tej bazy. Duża liczba publikacji świadczy o dużej aktywności, a cytowania o tym, że prace Habilitanta zostały zauważone przez środowisko. Pozostały dorobek dra Theodorakisa związany jest z symulacjami komputerowymi, zarówno przy pomocy dynamiki molekularnej, jak i metodą Monte Carlo. Piętnaście prac poświęconych było różnym modelom sieciowym z przypadkowym rozkładem wiązań lub pól. Należy wspomnieć, że zbadanie wpływu przypadkowości na klasę uniwersalności punktu krytycznego to bardzo trudne zagadnienie.



**IChF**

Instytut Chemii Fizycznej PAN

Dużą grupę publikacji stanowią prace poświęcone symulacjom różnego typu polimerów. W szczególności badane były polimerowe szczotki o sztywnych i giętkich rdzeniach. Symulowane były zarówno homopolimery jak i kopolimery, w rozpuszczalnikach o różnych własnościach lub bez rozpuszczalnika. Habilitant ze współautorami otrzymał wiele cennych wyników i trudno je wszystkie opisać w zwięzłej formie w niniejszej recenzji. Pozostałe prace dotyczą biofizyki, miękkiej materii i medycyny obliczeniowej. W większości prac dr Theodorakis był pierwszym lub drugim autorem. Dorobek publikacyjny Habilitanta jest więc imponujący.

Dr Theodorakis prezentował swoje wyniki na międzynarodowych konferencjach i warsztatach (20 prezentacji, ale w autoreferacie nie jest podane, ile było komunikatów a ile posterów) oraz na 30 zaproszonych seminariach w wielu różnych ośrodkach. Aktywność na tym polu zasługuje na pozytywną ocenę.

Osiągnięcia dydaktyczne dra Theodorakisa obejmują wykłady dla doktorantów IF PAN, których było 7 cykli, trwających od 6 do 24 godzin. Opiekuje się on aktualnie trzema doktorantami i opiekował wcześniej dwiema osobami. Biorąc pod uwagę, że w ośrodkach PAN nie są prowadzone zajęcia ze studentami, zaangażowanie w działalność dydaktyczną Habilitanta jest większe, niż u typowego pracownika instytutu PAN.

Działalność organizacyjna Habilitanta to kierowanie 3 grantami NCN i jednym H2020-MSCA -RISE, członkostwo komitetu redakcyjnego czasopisma *American Journal of Condensed Matter Physics* i funkcja gościnnego edytora w czasopiśmie *Materials*. Ponadto, był on recenzentem w bardzo wielu czasopismach naukowych.

Jako działalność popularyzatorską Habilitant wskazał członkostwo w grupie młodych badaczy DoScience, która organizuje wykłady i nieformalne spotkania z wybitnymi uczonymi.

Podsumowując, wysoko oceniam osiągnięcie naukowe Habilitanta polegające na zbadaniu dynamiki płynnych nanoobiektów na stałym podłożu za pomocą symulacji metodą dynamiki molekularnej. Prace te stanowią oryginalny i wartościowy wkład w naukę. Dorobek naukowy, działalność dydaktyczna, organizacyjna i popularyzatorska spełniają ustawowe i zwyczajowe wymagania stawiane habilitantom. Wnoszę o dopuszczenie dra Theodorakisa do dalszych etapów postępowania o nadanie stopnia doktora habilitowanego w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych w dyscyplinie nauki fizyczne.

Alina Ciach