Autoreferat

1. Imię i nazwisko: Michał Cieśla

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

- tytuł magistra fizyki, Wydział Matematyki, Fizyki i Astronomii UJ, 1998;
- tytuł magistra informatyki, Wydział Matematyki, Fizyki i Astronomii UJ, 2000;
- stopień doktora fizyki, Wydział Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej UJ, 2003, tytuł rozprawy: "Korelacje w układach ciekłokrystalicznych i polimerowych".

3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych/ artystycznych.

- 2003 2004: samodzielny fizyk, Wydział Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej UJ.
- 2004 2007: asystent, Wydział Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej UJ.
- 2007 : adiunkt, Wydział Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej UJ.

4. Wskazanie osiągnięcia wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. nr 65, poz. 595 ze zm.):

a) cykl publikacji pod wspólnym tytułem "*Algorytm RSA w modelowaniu adsorpcji w układach biologicznych*",

b)

[H1] M. Cieśla, J. Barbasz, Random Sequential Adsorption on Fractals
The Journal of Chemical Physics, 137 044706 (2012), doi: 10.1063/1.4738472, arXiv:1205.3897.
wkład 50%: udział w pomyśle, przeprowadzenie symulacji, opracowanie wyników, większość prac nad przygotowaniem artykułu. [H2] M. Cieśla, J. Barbasz,

Random packing of spheres in Menger sponge

The Journal of Chemical Physics, **138** 214704 (2013), <u>doi: 10.1063/1.4807835</u>, <u>arXiv:1303.2528</u> wkład 90%: udział w pomyśle, przeprowadzenie symulacji, opracowanie wyników, większość prac nad przygotowaniem artykułu.

[H3] M. Cieśla, J. Barbasz,

An RSA Study of Dimers

Journal of Statistical Mechanics: Theory and Experiments, P03015 (2012), <u>doi: 10.1088/1742-5468/2012/03/P03015</u>, arXiv:1201.3219

wkład 50%: przeprowadzenie symulacji, opracowanie wyników, większość prac nad przygotowaniem artykułu.

[H4] M. Cieśla, J. Barbasz,

Modelling of interacting dimers adsorption

Surface Science, 612 24 (2013), doi: 10.1016/j.susc.2013.02.013, arXiv:1210.8098

wkład 75%: udział w pomyśle, przeprowadzenie symulacji, opracowanie wyników, większość prac nad przygotowaniem artykułu.

[H5] M.Cieśla,

Random sequential adsorption of tetramers Journal of Statistical Mechanics: Theory and Experiments, P07011 (2013), <u>doi:10.1088/1742-5468/2013/07/P07011</u>, arXiv:1306.2965 wkład 100%.

[H6] M. Cieśla, J. Barbasz,

Random sequential adsorption of trimers and hexamers

Journal of Molecular Modeling **19** 5423 (2013), <u>doi:10.1007/s00894-013-2031-5</u>, <u>arXiv:1309.7021</u> wkład 90%: pomysł, przeprowadzenie symulacji, opracowanie wyników, przygotowanie artykułu.

[H7] M. Cieśla,

Continuum random sequential adsorption of polymer on a flat and homogeneous surface Physical Review E, **87** 052401 (2013), <u>doi: 10.1103/PhysRevE.87.052401</u>, <u>arXiv:1301.6964</u> wkład 100%.

[H8] J. Barbasz, M. Cieśla,
Domain structure created by irreversible adsorption of dimers
Acta Physica Polonica B, 44 937 (2013), doi: 10.5506/APhysPolB.44.937, arXiv:1301.4697
wkład 50%: przeprowadzenie symulacji, opracowanie wyników, przygotowanie artykułu.

[H9] M. Cieśla, J. Barbasz,

Ordering in fibrinogen layers: a numerical study

Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, **110** 178 (2013), <u>doi: 10.1016/j.colsurfb.2013.04.013</u>, arXiv:1208.0167

wkład 80%, udział w pomyśle, przeprowadzenie symulacji, opracowanie wyników, większość prac nad przygotowaniem artykułu.

[H10] Z. Adamczyk, J. Barbasz, M. Cieśla, Kinetics of Fibrinogen Adsorption on Hydrophilic Substrates
Langmuir, 26(14) 11934 (2010), doi: 10.1021/la101261f
wkład 30%: przeprowadzenie symulacji, opracowanie wyników.

[H11] Z. Adamczyk, J. Barbasz, M. Cieśla, Mechanisms of Fibrinogen Adsorption at Solid Substrates
Langmuir, 27(11) 6868 (2011), doi: 10.1021/la200798d
wkład 35%: przeprowadzenie symulacji, opracowanie wyników.

[H12] M. Cieśla, Z. Adamczyk, J. Barbasz, M. Wasilewska, Mechanisms of Fibrinogen Adsorption at Solid Substrates at Lower pH Langmuir, 29, 7005 (2013), doi: 10.1021/la4012789 wkład 55%: przeprowadzenie symulacji, opracowanie wyników.

c) omówienie celu naukowego/artystycznego ww. pracy/prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania.

Wstęp

Adsorpcja jest zjawiskiem polegającym na wiązaniu się cząsteczek, atomów lub jonów na powierzchni lub innej granicy faz fizycznych. Adsorpcja leży u podstaw wielu procesów o zastosowaniu użytkowym. Między innymi jest ona wykorzystywana do oczyszczania i rozdzielania mieszanin gazowych lub ciekłych (np. do usuwania z powietrza szkodliwych gazów) [1]. Stosuje się ją także w przemyśle spożywczym, farmaceutycznym i kosmetycznym [2–8]. Adsorpcja odgrywa również istotną rolę w układach biologicznych [9]. Przykładowo, adsorpcja białek zachodzi podczas procesów przesyłania sygnałów przez błony komórkowe [10] czy też krzepnięcia krwi [11]. Adsorpcja białek wokół implantów może wspierać proces ukrwienia tkanek, dzięki czemu maleje ryzyko powstania zakażenia [12]. Z drugiej strony w implantach mających bezpośredni kontakt z krwią adsorpcja może doprowadzić do wystąpienia zakrzepicy [13]. Ponadto adsorpcja białek może zainicjować adhezję innych cząsteczek, komórek lub bakterii [14], co z kolei może prowadzić do reakcji zapalnych.

W wyniku adsorpcji na granicy faz fizycznych powstaje warstwa zbudowana z osadzających się cząsteczek. Współczesne techniki eksperymentalne pozwalają wyznaczyć gęstość takiej warstwy oraz szybkość jej wzrostu. W niektórych przypadkach możliwe jest również określenie jej struktury poprzez analizę obrazów uzyskanych za pomocą mikroskopii AFM lub SEM (rys. 1).



Rysunek 1. Obraz AFM cząsteczek fibrynogenu zaadsorbowanych na powierzchni miki [D11].

Oprócz badań doświadczalnych istotnych informacji o procesach adsorpcji dostarczają symulacje komputerowe. Modele numeryczne w połączeniu z danymi eksperymentalnymi pozwalają określić mechanizm wiązania się cząsteczek z powierzchnią, a często również przewidzieć strukturę i morfologię adsorbentu w określonych warunkach doświadczalnych. Modele te ze względu na dokładność odwzorowania rzeczywistości można podzielić na trzy kategorie [15]:

- metody kwantowomechaniczne,
- metody wykorzystujące efektywne modele oddziaływań pomiędzy poszczególnymi atomami,
- metody grubego ziarna.

Modele kwantowomechaniczne w typowych, obecnie prowadzonych symulacjach, pozwalają wyznaczyć konfiguracje równowagowe pojedynczych cząsteczek. Nieco mniej dokładne metody z drugiej kategorii umożliwiają przeprowadzenie symulacji procesów trwających kilkadziesiąt nanosekund. W przypadku gdy przebieg zjawiska ma być odtworzony w dłuższym przedziale czasu, stosuje się mniej dokładne, za to prostsze obliczeniowo, metody grubego ziarna. W tym ostatnim przypadku obliczenia są prowadzone na poziomie "ziaren" obejmujących często nawet kilka tysięcy atomów. W ramach drugiej i trzeciej kategorii można dodatkowo wyróżnić metody oparte o dynamikę molekularną, mechanikę molekularną i metody Monte-Carlo. Algorytmy dynamiki molekularnej umożliwiaja wyznaczenie trajektorii adsorbowanych cząsteczek, dzięki czemu można precyzyjnie określić moment i miejsce, w którym cząsteczka dotknie powierzchni i zostanie z nią na stałe związana¹. Takie podejście pozwala uwzględnić większość istotnych aspektów mających wpływ na przebieg adsorpcji takich jak struktura i elastyczność adsorbowanej cząsteczki oraz jej oddziaływania z otoczeniem (np. cząsteczkami rozpuszczalnika), z powierzchnią i innymi cząsteczkami. Niestety, metoda ta nie jest zbyt efektywna obliczeniowo ze względu na to, że większość zasobów pochłania wyliczanie ruchu czasteczki w fazie objętościowej. Z tego powodu czesto stosuje się jej zmodyfikowaną wersję polegającą na tym, że adsorbowaną cząsteczkę umieszcza się (losowo) bardzo blisko powierzchni, tak aby zminimalizować czas jej ruchu w fazie objętościowej. Idac dalej w tym kierunku, można zupełnie pominąć proces zbliżania się cząsteczki do powierzchni i od razu losować jej pozycję w obszarze warstwy adsorpcyjnej. Taka właśnie idea leży u podstaw metod typu Monte-Carlo, której przedstawicielem jest algorytm losowej sekwencyjnej adsorpcji (RSA - random sequential adsorption) [16]. W tym przypadku po wylosowaniu pozycji cząsteczki należy jedynie sprawdzić, jakie jest prawdopodobieństwo, że zostanie ona nieodwracalnie zaadsorbowana. W klasycznej wersji algorytmu RSA prawdopodobieństwo to wynosi 1, gdy cząsteczka nie przekrywa się z żadną inną, wcześniej zaadsorbowaną cząsteczką. Taki sposób modelowania sprawdza się w przypadku wielu typowych eksperymentów, gdzie trajektoria cząsteczki w fazie objętościowej ma charakter dyfuzyjny, a oddziaływania elektrostatyczne szybko zanikają ze względu na efekt ekranowania. Warto jednak zwrócić uwagę, że istnieje także szereg przypadków, w których powyższe założenia są nieuprawnione. Przykładowo, podczas adsorpcji dużych, ciężkich cząsteczek siła grawitacji bywa znacznie większa od oddziaływań termicznych lub elektrostatycznych. Wtedy molekuła może staczać się po uprzednio zaadsorbowanej cząsteczce. Do modelowania takich procesów wykorzystuje się np. algorytm adsorpcji balistycznej (ballistic deposition), będący uogólnieniem algorytmu RSA [17,18].

Algorytm losowej sekwencyjnej adsorpcji (RSA)

Algorytm losowej sekwencyjnej adsorpcji (RSA) należy obecnie do najczęściej stosowanych metod modelowania monowarstw powstających w procesie nieodwracalnej adsorpcji. Jego popularność wynika zarówno z prostoty, która ma bezpośredni związek z wydajnością numeryczną, jak również z wielokrotnie potwierdzonej, dobrej predykcji wyników doświadczalnych [19]. Algorytm RSA można najogólniej przedstawić za pomocą następującego iteracyjnego schematu:

• losujemy orientację i pozycję wirtualnej cząsteczki na powierzchni.

¹ taki proces jest określany jako adsorpcja nieodwracalna w przeciwieństwie do adsorpcji odwracalnej, kiedy cząsteczka może opuścić powierzchnię i związać się z nią ponownie w innym miejscu. Prezentowany cykl habilitacyjny dotyczy wyłącznie procesów adsorpcji nieodwracalnej.

 sprawdzamy, czy wirtualna cząsteczka nie przekrywa się z zaadsorbowanymi uprzednio cząsteczkami².

• w przypadku braku przekrywania dodajemy cząsteczkę do warstwy adsorpcyjnej i jej położenie nie ulega zmianie do końca symulacji. W przeciwnym razie wirtualna cząsteczka jest usuwana z układu.

• wracamy do pierwszego punktu.

Iteracje powinny być wykonywane do momentu, gdy nie będzie możliwa adsorpcja kolejnej wirtualnej cząsteczki. Tak utworzoną warstwę adsorpcyjną nazywa się często nasyconym losowym pokryciem (saturated random coverage). Wygenerowanie takiej nasyconej warstwy jest jednak bardzo czasochłonne³, dlatego też zwykle symulacja jest przerywana wcześniej. Typowo następuje to w momencie, gdy prawdopodobieństwo dołączenia kolejnej wylosowanej cząstki do warstwy spada poniżej 10^{-6} . W takiej sytuacji, aby wyznaczyć liczbę cząstek w nasyconej warstwie N_{max} przydatna jest znajomość kinetyki RSA, czyli zmian liczby zaadsorbowanych cząsteczek N(t) wraz z ilością iteracji t. Okazuje się, że asymptotycznie, gdy $N(t) \rightarrow N_{max}$, zależność ta jest dana prawem potęgowym [20–22]:

(1)
$$N(t) = N_{max} - A t^{-1/d}$$

Taka postać równania (1) jest wynikiem struktury powierzchni dostępnej dla kolejnych adsorbowanych cząsteczek. Gdy pokrycie jest bliskie nasyconemu, powierzchnia ta składa się z rozłącznych obszarów mogących zmieścić co najwyżej jedną cząsteczkę. Obszary te są zajmowane z prawdopodobieństwem proporcjonalnym do ich rozmiarów, dlatego najpierw pokrywane są największe z nich, co prowadzi bezpośrednio do relacji (1) [20,21]. W przypadku adsorpcji cząstek sferycznie symetrycznych wykładnik *d* jest równy wymiarowi powierzchni, na której następuje adsorpcja⁴ [21,23]. W przypadku cząsteczek anizotropowych wzór (1) nadal obowiązuje, jednak zmienia się interpretacja parametru *d*, który w ogólności oznacza liczbę stopni swobody adsorbowanej cząsteczki [24–26]. Aby wyznaczyć liczbę cząstek w nasyconym pokryciu N_{max} , wystarczy dokonać podstawienia $y = t^{-1/d}$. Wtedy równanie (1) transformuje się do postaci $N(y) = N_{max} - A y$, co oznacza, że dane otrzymane w trakcie symulacji należy aproksymować liniowo do punktu y = 0.

² W przypadku "miękkich" oddziaływań międzycząsteczkowych w miejsce kryterium geometrycznego stosuje się kryterium energetyczne, analogiczne jak w schemacie Metropolisa-Hastingsa [47,48].

³ Istnieją modyfikacje algorytmu RSA, które znacząco skracają czas obliczeń dzięki monitorowaniu obszarów dostępnej powierzchni, w których adsorpcja jest możliwa [23,44].

⁴formalnie można rozważać RSA dla odcinków na prostej, kół na płaszczyźnie, kul w przestrzeni trójwymiarowej itd. Badania dla d = 2 są najpowszechniejsze ze względów aplikacyjnych.

Opisując nasycone pokrycia, zamiast liczby czy gęstości cząstek często używa się innego bezwymiarowego parametru, a mianowicie współczynnika nasyconego pokrycia:

(2)
$$\theta_{max} = \theta(t \to \infty) = N_{max} \frac{S_m}{S_c},$$

gdzie S_m określa powierzchnię rzutu cząsteczki na płaszczyznę kolektora o powierzchni S_c . Parametr θ_{max} został wyznaczony analitycznie wyłącznie dla jednowymiarowego przypadku adsorpcji odcinków na prostej, tzw. *car parking problem*. W tym przypadku $\theta_{max} = 0.7476$... [27].

Współczynnik nasyconego pokrycia zawiera informację o średniej gęstości cząsteczek w powstałej warstwie adsorpcyjnej. Dodatkowe dane o jej strukturze można uzyskać poprzez badanie funkcji autokorelacji gęstości:

(3)
$$G(r) = \frac{P(r)}{s_m \rho},$$

gdzie P(r)dr jest prawdopodobieństwem tego, że para cząsteczek znajduje się w odległości pomiędzy r a r + dr, natomiast ρ jest gęstością monowarstwy. Warto zwrócić uwagę, że taka definicja powoduje, iż $G(r \rightarrow \infty) = 1$. Analogiczne rozważania do tych przeprowadzonych przy uzasadnianiu potęgowego charakteru równania (1) wskazują, że niezależnie od wymiaru powierzchni, G(r)dla obiektów sferycznie symetrycznych w granicy małych odległości jest rozbieżna logarytmicznie [20,21]. Z drugiej strony dla d = 1 i dużych r jej zanik jest szybszy niż eksponencjalny [28].

Kinetyka procesu adsorpcji zależy od dwóch czynników: mechanizmu transportu cząsteczek odpowiedzialnego za przemieszczanie ich w pobliże powierzchni oraz ilości dostępnej powierzchni dla kolejnych adsorbowanych cząsteczek. O ile pierwszy z czynników jest całkowicie zdeterminowany warunkami eksperymentalnymi i dlatego symulacje RSA nie dostarczają o nim żadnych informacji, o tyle ilość dostępnej powierzchni (ASF – available surface function) może być bezpośrednio wyznaczona z symulacji RSA jako stosunek liczby iteracji zakończonych adsorpcją do wszystkich iteracji. Zależność tego stosunku od bieżącego współczynnika pokrycia θ dla małych jego wartości można przybliżyć przez szereg:

(5)
$$ASF(\theta) = 1 - C_1\theta + C_2\theta^2 + o(\theta^2),$$

gdzie współczynniki C_1 i C_2 określają odpowiednio obszar blokowany przez pojedynczą cząsteczkę oraz statystyczną część wspólną takich obszarów dla dwóch sąsiadujących cząsteczek. Warto zwró-

cić uwagę na bliski związek tych współczynników ze współczynnikami B_2 i B_3 występującymi w rozwinięciu wirialnym, określającym równowagowe własności takiej warstwy adsorpcyjnej [29,30]:

(6)
$$\frac{p}{k_B T} = \rho + \rho B_2(T) + \rho^2 B_3(T) + o(\rho^2),$$

gdzie *p* jest ciśnieniem, *T* temperaturą, $\rho = N/V$ gęstością cząsteczek, a k_B stałą Boltzmanna. Przykładowo można pokazać, że $C_1 = 2B_2$, $C_2 = 2B_2^2 - \frac{3}{2}B_3$ itd. [22,23]. Oznacza to, że znajomość funkcji $ASF(\theta)$ pozwala wyznaczyć równowagowe parametry warstw adsorpcyjnych [31].

Funkcja $ASF(\theta)$ w granicy małych pokryć $(\theta/\theta_{max} < 0.2)$ może być także oszacowana eksperymentalnie, gdyż jest proporcjonalna do fluktuacji gęstości cząsteczek w warstwie adsorpcyjnej $ASF(\theta) \approx \sigma^2(N(\theta))/\langle N(\theta) \rangle$, gdzie $N(\theta)$ jest zmienną losową określającą liczbę zaadsorbowanych cząsteczek na powierzchni o ustalonym rozmiarze, przy założeniu, że pokrycie si θ [32]. Nie mniej istotne jest wyznaczenie asymptotyki $ASF(\theta)$ gdy $\theta \rightarrow \theta_{max}$, gdyż to właśnie ona ma zasadniczy wpływ na estymację kinetyki adsorpcji. W tym przypadku:

(7)
$$ASF(\theta) \approx \left(1 - \frac{\theta}{\theta_{max}}\right)^{\alpha},$$

co jest bezpośrednią konsekwencją równań (1) i (2), przy czym $\alpha = d + 1$.

Motywacja

Pomimo że algorytm RSA jest obecnie jednym z podstawowych narzędzi wykorzystywanym do modelowania procesów adsorpcji, dotychczasowe badania wykorzystujące go ograniczały się najczęściej do płaskich dwuwymiarowych powierzchni oraz dosyć prostych kształtów adsorbowanych cząsteczek takich jak: kule (dyski), elipsoidy, sferocylindry, igły itp. [16,19,25,26]. Przykładowo, pomimo że symetria kształtu może mieć istotny wpływ na upakowania maksymalne [33], pierwszą znaną nam pracą, w której rozpatrywano RSA cząsteczki nie będącej figurą wypukłą, jest [H10]. Szczególnie w przypadku układów biologicznych wydaje się, że aproksymacja kształtu cząsteczki przez proste wypukłe bryły może w wielu przypadkach prowadzić do zbyt dużych uproszczeń, a w konsekwencji do niepoprawnych wyników. Ponadto modelowanie powierzchni, na której zachodzi adsorpcja, przez dwuwymiarową płaszczyznę również może mieć wpływ na rozbieżności pomiędzy wynikami numerycznymi i danymi eksperymentalnymi. Dlatego też celem powstania omawianego cyklu artykułów było zbadanie własności algorytmu RSA w zastosowaniu do:

- adsorpcji prostych oligomerów oraz polimerów modelowanych metodą grubego ziarna na jednorodnych płaskich kolektorach,
- adsorpcji cząsteczek sferycznie symetrycznych na kolektorach porowatych, charakteryzowanych wymiarem ułamkowym (fraktalnym).

Aproksymacja kształtu cząsteczek metodą grubego ziarna jest kompromisem pomiędzy dokładnością a efektywnością obliczeń numerycznych [34]. Z drugiej strony duża ogólność takiego modelu pozwala na stosowanie go w większej liczbie konkretnych badań jako punkt odniesienia do tworzenia bardziej wyrafinowanych modeli. Kolejnym istotnym argumentem za wykorzystaniem takiego sposobu modelowania struktury adsorbowanych cząsteczek było wytłumaczenie za jego pomocą mechanizmów adsorpcji fibrynogenu na jednorodnych płaskich powierzchniach w różnych warunkach eksperymentalnych (rodzaj kolektora, siła jonowa, pH) [H10-H12].

Na zakończenie warto podkreślić związek algorytmu RSA i generowanych przez niego pokryć z matematycznym problemem losowych upakowań, który w wielu aspektach ciągle pozostaje otwarty, nawet uwzględniając wyniki numeryczne. Dlatego też powyższe modelowe badania dostarczają nowych wyników także w tym zakresie.

Zwięzły opis wyników

Adsorpcja cząsteczek kulistych na kolektorach porowatych [H1, H2].

W pracach [H1] i [H2] została przeanalizowana adsorpcja kul na powierzchniach fraktalnych o wymiarach d < 3. Adsorpcja na tego typu powierzchniach odgrywa istotną rolę w wielu procesach biologicznych i technologicznych [35–39]. Przykładowo, nieregularny kształt wielu koralowców pozwala im efektywniej łapać plankton [40,41]. Inną interesującą z punktu widzenia adsorpcji klasą obiektów, które można opisywać w ten sposób, są zeolity [42]. Problem nasyconego losowego upakowania kul jest także jednym z klasycznych problemów matematycznych, który jak dotąd nie doczekał się ścisłego rozwiązania dla $d \neq 1$ [43]. Wartości θ_{max} dla adsorpcji kul dla d > 1 zostały wyznaczone numerycznie. Na podstawie tych wyników zaproponowano fenomenologiczną relację [23]:

(8)
$$\theta_{max}(d) = \frac{0.202 + 0.973 \, d}{2^d}.$$

Jednym z celów prac [H1, H2] było sprawdzenie powyższej relacji w przypadku kolektorów o wymiarze ułamkowym. W pracy [H1] skoncentrowano się na kolektorach o wymiarze d<2: uogólnionym zbiorze Cantora, trójkącie Sierpińskiego, dywanie Sierpińskiego i jego odmianach. Praca [H2] rozszerzała te badania na kolektory będące odmianami kostek Sierpińskiego (rys. 2).



Rysunek 2. Przykładowe losowe upakowanie na powierzchni trójkąta Sierpińskiego i we fraktalu będącym odmianą kostki Sierpińskiego

Dodatkowo analizie poddano także pozostałe, opisane we wstępie, uniwersalne własności zarówno algorytmu RSA, jak i uzyskanych w wyniku jego działania monowarstw.

Najważniejsze wyniki tych prac to:

poprawienie fenomenologicznej zależności (8) pomiędzy współczynnikiem nasyconego losowego upakowania θ_{max} a wymiarem kolektora, tak aby była poprawna w zakresie d ∈ [0,6] [H1, H2] (rys. 3). Wynik ten został ostatnio potwierdzony w pracy [44], gdzie zbadano dodatkowo adsorpcję kul w wymiarach d = 7 oraz d = 8;





Rysunek 3. Zależność współczynnika pokrycia dla kul od wymiaru powierzchni. Punkty odpowiadają danym z symulacji RSA, linia niebieska relacji (8), linia czerwona – poprawionej zależności zaproponowanej w pracy [H1].

go kinetykę RSA oraz asymptotycznych własności funkcji autokorelacji gęstości dla powierzchni o ułamkowym wymiarze [H1, H2];

 wyznaczenie zależności współczynników rozwinięcia funkcji dostępnej powierzchni (C₁i C₂) od wymiaru powierzchni d i porównanie uzyskanych wyników analitycznych z wynikami symulacji komputerowych [H2].

Adsorpcja oligomerów i polimerów [H3-H9]

Wiele biocząsteczek ma budowę typową dla oligomerów i polimerów. Celem prac [H3-H6] było skatalogowanie podstawowych, opisanych we wstępie, własności RSA dla najpopularniejszych oligomerów: dimerów [H3, H4], trimerów [H6], tetramerów [H5] oraz heksamerów [H6]. Cząsteczki były modelowane jako kompleksy homogenicznych kul (rys. 4).



Rysunek 4. Przykłady modelowanych oligomerów: dimerów, trimerów, tetramerów i heksamerów).

Wyznaczone współczynniki pokryć nasyconych dla dimerów i tetramerów zostały skonfrontowane z danymi uzyskanymi w pracach eksperymentalnych [45,46]. W przypadku dimerów przeprowadzona analiza obejmowała cząsteczki wzajemnie nieoddziałujące [H3] oraz odpychające się elektrostatycznie [H4]. W tym drugim przypadku algorytm RSA został zmodyfikowany w taki sposób, aby prawdopodobieństwo adsorpcji w pobliżu uprzednio zaadsorbowanej cząsteczki było zgodne z rozkładem Boltzmanna – im większe odpychanie elektrostatyczne pochodzące od uprzednio zaadsorbowanych cząsteczek, tym mniejsze prawdopodobieństwo adsorpcji [47,48]. W pracy [H7] analizowano monowarstwy adsorpcyjne złożone z łańcuchów polimerowych. Tutaj dodatkowym celem było ustalenie, jaki wpływ na kinetykę RSA ma anizotropia kształtu cząsteczki (polimery sztywne), a jaki charakteryzująca ją liczba stopni swobody (polimery elastyczne). Badania te były także inspirowane wcześniejszymi wynikami i hipotezami zawartymi w pracach [24,25], dotyczącymi asymptotycznej kinetyki RSA dla cząsteczek o różnych kształtach. W symulacjach adsorpcji anizotropowych molekuł zaobserwowano tendencje do lokalnego orientacyjnego porządkowania się cząsteczek. Problem ten w przypadku oddziałujących dimerów został poddany dokładniejszej analizie w pracy [H8], gdzie badano rozkłady rozmiarów uporządkowanych orientacyjnie domen w uzyskanych monowarstwach (rys. 5).



Rysunek 5. Fragment warstwy adsorpcyjnej złożonej z dimerów, z zaznaczonymi orientacyjnie uporządkowanymi domenami liczącymi co najmniej pięć cząsteczek [H8].

W pracy [H9] przeanalizowano wpływ potencjalnego globalnego orientacyjnego uporządkowania cząsteczek fibrynogenu w fazie objętościowej na nasycone losowe upakowania warstw adsorpcyjnych oraz współczynniki C_1 i C_2 . Zaobserwowany efekt nie jest znaczący (wzrost θ_{max} o ok. 10%), jednak mógłby zostać zaobserwowany eksperymentalnie.

Najistotniejsze wyniki prac [H3-H9] to:

- określenie pokrycia nasyconego θ_{max} , parametrów d, C_1 i C_2 dla nieoddziałujących i oddziałujących dimerów [H3, H4] oraz nieoddziałujących trimerów [H6], tetramerów [H5] i heksamerów [H6];
- opracowanie algorytmu do obliczania kinetyki adsorpcji w przypadku, gdy transport cząsteczek do powierzchni odbywa się pod wpływem dyfuzji [H4];
- określenie zależności pokrycia nasyconego θ_{max} od długości polimeru [H7];

- jakościowe określenie wpływu liczby stopni swobody cząsteczek adsorbentu na kinetykę RSA (parametr *d* z równania (1)) [H7] oraz potwierdzenie braku zależności kinetyki od stopnia anizotropii dla znacznie wydłużonych cząsteczek [H3-H7];
- zainicjowanie badań lokalnego orientacyjnego porządku w uzyskanych monowarstwach złożonych z dimerów [H3, H4], polimerów [H7] i fibrynogenów [H9];
- wyznaczenie rozkładu rozmiarów orientacyjnie uporządkowanych domen dla dimerów [H8].

Adsorpcja fibrynogenu [H10-H12]

Fibrynogen to białko występujące w osoczu krwi pełniące istotne funkcje w ostatniej fazie procesu krzepnięcia. Wcześniejsze badania adsorpcji fibrynogenu pozwoliły oszacować kształt cząsteczki – zbliżony do sferocylindra [49]. Niestety takie przybliżenie znacząco zawyżało wartości pokryć nasyconych uzyskanych w symulacjach RSA. Dodatkowo okazało się, że ilość za-adsorbowanego fibrynogenu może zmieniać się o kilkaset procent wraz ze zmianą warunków, w których przeprowadzono eksperyment (podłoże, na którym następuje adsorpcja, siła jonowa, *pH*). Celem prac [H10-H12] było opracowanie modelu cząsteczki fibrynogenu, dla którego symulacje RSA odtwarzałyby doświadczalne pokrycia nasycone oraz wskazanie mechanizmów adsorpcji odpowiedzialnych za tak znaczące różnice w danych eksperymentalnych. Symulacje RSA w tym przypadku służyły do testowania różnych hipotez dotyczących tych mechanizmów. W pracach [H10-H11] użyto modelu cząsteczki (rys. 6) bazującego na propozycji [50].



Rysunek 6. Model cząsteczki fibrynogenu użyty w pracach [H10, H11].

Powyższy model umożliwił wyjaśnienie wyników eksperymentów adsorpcji fibrynogenu na powierzchniach hydrofilowych dla pH = 7.4 [49,51]. Jednakże w eksperymentach używających innych powierzchni lub roztworów o niższym pH mierzono znacznie większe stężenie fibrynogenu w warstwie adsorpcyjnej [49,51,52]. W pracy [H11] pokazano, że można to wytłumaczyć innym mechanizmem adsorpcji fibrynogenu polegającym na możliwości adsorpcji cząsteczki w pozycji prostopadłej do powierzchni (rys. 7).



Rysunek 7. Dwie możliwości adsorpcji fibrynogenu wyjaśniające jego dużą koncentrację na powierzchni miki [H11].

Podsumowaniem zagadnień związanych z analizą adsorpcji fibrynogenu w różnych warunkach jest praca [H12], w której dodatkowo uwzględniono zmianę morfologii cząsteczki fibrynogenu w niskich *pH*. Zastosowany model pochodził z pracy [53] i uwzględniał rozwijające się ramiona A α (rys. 8). Pomimo nieuwzględnienia elastyczności cząsteczki otrzymane numerycznie wyniki tłumaczą szerokie spektrum danych eksperymentalnych.



Rysunek 8. Model struktury fibrynogenu w niskich pH [53] wykorzystany w pracy [H12].

Najważniejsze wyniki uzyskane w pracach [H10-H12] to:

- określenie efektywnego modelu cząsteczki fibrynogenu oraz mechanizmu adsorpcji zarówno na powierzchniach hydrofilowych [H10], jak i stałych [H11];
- określenie zestawu mechanizmów adsorpcji odpowiedzialnych za powstawanie monowarstw w szerokim zakresie *pH* [H12].

Podsumowanie

Za najistotniejsze osiągnięcia naukowe przedstawionego cyklu prac uważam:

- opracowanie gruboziarnistego modelu cząsteczki fibrynogenu, tłumaczącego wyniki szeregu doświadczeń przeprowadzonych w różnych warunkach eksperymentalnych;
- skatalogowanie własności warstw adsorpcyjnych zbudowanych z prostych oligomerów i powstałych w wyniku symulacji RSA;
- zainicjowanie badań nad losowymi upakowaniami (adsorpcją) kul w przestrzeniach o ułamkowym wymiarze.

5. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo - badawczych (artystycznych).

Na pozostały dorobek naukowo badawczy składa się przede wszystkim poniższa lista piętnastu artykułów opublikowanych w czasopismach znajdujących się na liście JCR. Prace zostały wypisane poniżej w porządku chronologicznym. Artykuły [D1-D3] zostały opublikowane przed uzyskaniem stopnia doktora. Artykuł [D4] został przygotowany i opublikowany po uzyskaniu stopnia doktora, jednak zawiera wyniki wcześniej opisane w pracy doktorskiej.

[D1] A. M. Maroja, F. A. Oliveira, M. Cieśla, L. Longa *Polymer fragmentation in extensional flow*Physical Review E, 63 061801 (2001), <u>doi: 10.1103/PhysRevE.63.061801</u>

[D2] M. Cieśla, S. P. Dias, L. Longa, F. A. Oliveira
Synchronization induced by Langevin dynamics
Physical Review E, 63 065202(R) (2001), doi: 10.1103/PhysRevE.63.065202

[D3] L. Longa, M. Cieśla, H.-R. Trebin
 Correlations in the isotropic phases of chiral liquid crystals: The role of helicity modes Physical Review E, 67 061705 (2003), doi: 10.1103/PhysRevE.67.061705

[D4] M. Cieśla, L. Longa
Self-consistent model of blue phase III to isotropic phase transition
Physical Review E, 70 012701 (2004), doi: 10.1103/PhysRevE.70.012701

[D5] W. Józefowicz, M. Cieśla, L. Longa Structure of chiral isotropic phases
Molecular Crystals and Liquid Crystals, 438 9 (2005), doi: 10.1080/15421400590955181

[D6] M. Cieśla, L. Longa Noise-induced synchronization in the Fahy-Hamann model Acta Physica Polonica B 38 1719 (2007), http://www.actaphys.uj.edu.pl/_old/vol38/pdf/v38p1719.pdf

[D7]. R. Morgado, M. Cieśla, L. Longa, F.A. Oliveira Synchronization in the presence of memory
Europhysics Letters 79 10002 (2007), doi:10.1209/0295-5075/79/10002, arXiv:nlin/0610026v2

[D8]. M. Cieśla, J. Pawłowicz, L. Longa
 Molecular dynamics simulation of the Lennard-Jones polymers in a good solvent
 Acta Physica Polonica B 38 1727 (2007), http://www.actaphys.uj.edu.pl/_old/vol38/pdf/v38p1727.pdf

[D9]. J. Barbasz, M. Cieśla
Molecular Dynamics Simulation of Polyelectrolites
Procedia Chemistry, 1 1547 (2009), doi: 10.1016/j.proche.2009.11.002

[D10] M. Ciesla, L. Longa
 Landau-de Gennes Theory of Thermotropic Biaxial Nematics: A Role of Fluctuations
 Molecular Crystals and Liquid Crystals, 545 214 (2011), doi: 10.1080/15421406.2011.572017

[D11] A. Bratek-Skicki, P. Żeliszewska, Z. Adamczyk, M. Cieśla *Human Fibrinogen Monolayers on Latex Particles: Role of Ionic Strength* Langmuir, **29**(11) 3700 (2013), doi: 10.1021/la400419y.

[D12]. J.Barbasz, M. Cieśla, A. Michna
 Competitive Adsorption of Bimodal Latex Suspension Acta Physica Polonica B, 44 (2013) 945, doi: 10.5506/APhysPolB.44.945

[D13] A. Strzelewicz, M. Krasowska, G. Dudek, A. Rybak, R. Turczyn, M. Cieśla Anomalous Diffusion on Fractal Structure of Magnetic Membranes Acta Physica Polonica B, 44 955 (2013), doi: 10.5506/APhysPolB.44.955

[D14] M. Cieśla, E. Gudowska-Nowak, F. Sagués, I. M. Sokolov *Tracer diffusion inside fibrynogen layers* The Journal of Chemical Physics, **140** 044706 (2014); <u>doi: 10.1063/1.4862170</u>

[D15] M. Cieśla, J. Barbasz *Kinetics of random sequential adsorption of nearly spherically symmetric particles*Physical Review E, **89** 022401 (2014); doi: 10.1103/PhysRevE.89.022401

Poniżej krótko przedstawię tematykę tych prac oraz najistotniejsze z uzyskanych wyników.

Modelowanie układów polimerowych [D1, D8, D9]

Moje pierwsze badania naukowe były związane z numerycznym modelowaniem dynamiki łańcuchów polimerowych, w których sąsiednie monomery były powiązane siłami Lennarda-Jones'a [54] (rys. 9):

(9)
$$F(x_i(t)) = F_{LJ}(x_i(t) - x_{i-1}(t)) + F_{LJ}(x_{i+1}(t) - x_i(t)) - m\gamma \dot{x}(t) + \xi_i(t)$$

gdzie $x_i(t)$ jest pozycją *i*-tego monomeru w chwili t, m jego masą, γ współczynnikiem tłumienia, ξ_i losowym szumem, natomiast:

(10)
$$F_{LJ} = -\frac{dU_{LJ}(x)}{dx},$$
$$U_{LJ} = -\varepsilon \left[\left(\frac{a}{x}\right)^{12} - \left(\frac{a}{x}\right)^6 \right].$$

Równania ruchu były rozwiązywane numerycznie z wykorzystaniem algorytmu prędkościowego Verleta [55], natomiast do generowania liczb losowych używałem algorytmu przedsta-



Rysunek 9. Potencjał Lennarda-Jonesa (linia ciągła) w porównaniu z potencjałem harmonicznym (linia przerywana).

wionego w pracach [56,57]. W przeciwieństwie do typowo używanych modeli, w których monomery były związane potencjałem harmonicznym, powyższy model umożliwiał rozerwanie polimeru oraz pozwalał na badanie wpływu nieliniowych oddziaływań na dynamikę łańcucha. Różne odmiany tego modelu były wykorzystane w pracach [D1, D2, D8, D9].

Celem pracy [D1] było wytłumaczenie zaobserwowanych rozkładów masy fragmentów rozerwanych nici polimerowych, umieszczonych w wirującej cieczy [58,59]. Cel ten udało się osiągnąć zakładając, że środek polimeru znajduje się w centrum wiru, a siła rozrywająca, pochodząca od oddziaływania monomerów z cząsteczkami cieczy, rośnie liniowo wraz z odległością od środka polimeru. Ponadto wyznaczono zależność czasu rozerwania łańcucha oraz dyspersji rozmiarów powstałych fragmentów od temperatury. Zaproponowano także efektywny model zjawiska rozrywania korzystający z analogii do teorii Krammersa opisującej proces przejścia przez barierę potencjału [60].

W pracach [D8, D9] używano nieco innego modelu polimeru – sąsiednie monomery były związane potencjałem harmonicznym, uniemożliwiającym rozrywanie łańcucha [61], a dodatkowo każda para monomerów była związana siłami Lennarda-Jonesa [62]. Taki trójwymiarowy model umożliwił badanie przejścia pomiędzy stanem zwiniętym i rozwiniętym nici polimerowej. W pracy [D8] wyznaczono temperaturę tego przejścia a także przeanalizowano radialny rozkład gęstości monomerów w kłębku polimerowym oraz wpływ zewnętrznej siły rozciągającej na rozmiar cząsteczki. Badania te były kontynuowane w pracy [D9], w której model polimeru został dodatkowo wzbogacony o oddziaływania elektrostatyczne. Tutaj głównie interesowały nas różne konfiguracje polimeru wynikające z niejednorodnego rozkładu ładunków na poszczególnych monomerach.

Synchronizacja wywołana przez szum [D2, D6, D7]

Model polimeru Lennarda-Jonesa został także wykorzystany w pracy do badań procesu synchronizacji dwóch odrębnych łańcuchów pod wpływem działającego na nie wspólnego szumu. Ze względu na nieliniowy charakter wewnętrznych oddziaływań dynamika takiego polimeru charakteryzuje się dużą wrażliwością na warunki początkowe. Oznacza to, że dwa niemal identycznie wyglądające polimery z czasem (pod wpływem wewnętrznej dynamiki) przyjmą zupełnie różne konfiguracje. Okazuje się jednak, że pod wpływem dodatkowych czynników zewnętrznych można odwrócić ten proces, tzn. zsynchronizować dynamikę obu układów. Jednym z takich czynników może być szum [63,64].

W pracy [D2] analizowano możliwość synchronizacji dynamiki dwóch niezależnych polimerów Lennarda-Jonesa pod wpływem działającego na nie identycznego białego szumu gaussowskiego. Wcześniejsze podobne badania były prowadzone dla prostszych układów o niewielkiej (mniejszej niż trzy) liczbie stopni swobody [65,66]. Kolejnym istotnym nowym elementem było wprowadzenie dynamiki Langevinowskiej z założeniem równowagi termodynamicznej poprzez równanie fluktuacyjno-dyssypacyjne. Wbrew intuicji okazuje się, że za synchronizację odpowiedzialna jest siła tłumienia, natomiast, gdy szum jest dostatecznie duży, układ pozostaje chaotyczny. Co ciekawe, parametrem kontrolnym dla przejścia pomiędzy stanem chaotycznym a synchronizacją nie jest temperatura tylko współczynnik dyfuzji. Dodatkowo zaobserwowano, że większa liczba stopni swobody układu (długość polimeru) utrudnia synchronizację.

W pracach [D6, D7] kontynuowano badania procesów synchronizacji pod wpływem wspólnego szumu, tym razem skorelowanego przez proces Ornsteina-Uhlenbecka. Taki szum poprzez równanie fluktuacyjno-dyssypacyjne implikuje pojawienie się w równaniach ruchu członu odpowiadającego pamięci: $\gamma \dot{x}_l(t) \rightarrow \int^t dt' \gamma(t - t') \dot{x}(t')$. Badanym układem był tym razem punkt materialny umieszczony w nieliniowym potencjale z pracy [63] (rys. 10):



Rysunek 10: Potencjał (12) wykorzystany w pracach [D6] i [D7]

(12)
$$U(x,y) = \frac{\sin(2\pi x)}{2\pi x} + \frac{\sin(2\pi y)}{2\pi y} + \frac{(x^2+y^2)^2}{16\pi}.$$

Okazało się, że wbrew intuicji⁵ a także wbrew wcześniejszym obserwacjom [67,68] pamięć może mieć konstruktywny wpływ na synchronizację. Praca [D7] rozszerzyła zakres poczynionych ustaleń na mapy logistyczne.

Układy ciekłokrystaliczne [D3, D4, D5, D10]

Inny obszar moich zainteresowań naukowych stanowiły fazy izotropowe występujące w chiralnych układach ciekłokrystalicznych. W tym przypadku badania koncentrowały się na analitycznym opisie tych faz w ramach teorii Landaua-Ginzburga-deGennes'a [69,70], w której hamiltonian układu dany jest przez:

(11)
$$\mathcal{H} = \int d^3r \; \frac{a}{2} Tr[Q^2] + \frac{\beta}{\sqrt{24}} Tr[Q^3] + \frac{\gamma}{24} Tr[Q^4] + \frac{1}{2} \{c_1 Q_{ij,k} Q_{ij,k} + c_2 Q_{ij,i} Q_{kj,k} - 2\kappa \epsilon_{ijk} Q_{in} Q_{kn,j}\},$$

gdzie Q jest symetrycznym bezśladowym tensorem opisującym lokalny orientacyjny porządek molekuł ciekłokrystalicznych, c_1 i c_2 to stałe elastyczne, κ jest miarą chiralności na poziomie molekularnym, a, β , γ to parametry hamiltonianu, natomiast ϵ_{ijk} to symbol Leviego-Civity (zupełnie asymetryczny). Mikroskopową interpretację tensora Q dla prostych modeli molekularnych można znaleźć w pracach [71,72]. W pracy [D3] zawarto ogólną analizę dwupunktowej funkcji korelacji w przestrzeni rzeczywistej $G_{ijkl}(r_1, r_2) = \langle Q_{ij}(r_1)Q_{kl}(r_2) \rangle_{\mathcal{H}}$. Ponadto prowadząc obliczenia

w pierwszym rzędzie rozwinięcia kumulantów [73,74] wyznaczono zasięg korelacji, aktywność optyczną oraz ciepło właściwe w obszarze przejścia pomiędzy wysokotemperaturową fazą izotropową i fazą BPIII.

W pracy [D4] pokazano, jak w ramach teorii Landaua-GinzburgadeGennes'a (11) można wyjaśnić istnienie obserwowanego eksperymentalnie punktu krytycznego pomiędzy fazą izotropową a BPIII [75,76] (rys. 11).



Rysunek 11. Schematyczny diagram fazowy chiralnego ciekłego kryształu w przestrzeni temperaturachiralność [76].

⁵ pamięć wprowadza dodatkowe stopnie swobody związane z historią układu, a, jak pokazano choćby w pracy [D2], wraz ze wzrostem liczby stopni swobody coraz trudniej zsynchronizować za pomocą wspólnego szumu układy, których dynamika jest dana przez równania Langevina.

W pierwszym rzędzie rozwinięcia kumulantów przejście to nie jest obserwowane, tzn. zasięg korelacji orientacyjnych stopni swobody reprezentowanych przez tensor Q, będący w tym przypadku parametrem porządku, jest ciągły. Aby analitycznie otrzymać przejście pierwszego i drugiego rodzaju, należało uwzględnić trzeci rząd rozwinięcia kumulantów oraz zastosować kilka uproszczeń, które uczyniły analityczny rachunek możliwym do przeprowadzenia.

Dwupunktowe funkcje korelacji zostały także wykorzystane w pracy [D5], gdzie za ich pomocą analizowano struktury otrzymane w symulacjach Monte-Carlo. Oddziaływania pomiędzy parami molekuł ciekłokrystalicznych były modelowane za pomocą potencjału Gay-Berne'a [77], rozszerzonego dodatkowo o oddziaływania o charakterze chiralnym [78,79]. W takim modelu dla dostatecznie dużych chiralności zaobserwowano zmianę struktury układu, która może być związana z serią przejść fazowych od cholesteryka poprzez fazy niebieskie aż do fazy izotropowej, co jest zgodne z przewidywaniami teoretycznymi. Nie udało się natomiast zaobserwować punktu krytycznego pomiędzy fazą BPIII a fazą izotropową najprawdopodobniej ze względu na zbyt mały rozmiar symulowanego układu (10x10x10 cząsteczek).

Kolejne badania z zakresu faz ciekłokrystalicznych koncentrowały się na problemie stabilności termotropowej fazy dwuosiowej. Jej istnienie w przyrodzie nadal pozostaje problemem nierozstrzygniętym [80]. Punktem wyjścia do badań prezentowanych w pracy [D10] była teoria Landaua i jej stany podstawowe sklasyfikowane analitycznie w pracy [81]. Do analizy wybrano jeden z opisanych tam diagramów fazowych i analizowano go za pomocą symulacji Monte-Carlo. Celem było zbadanie wpływu fluktuacji termicznych na stabilność poszczególnych faz. Zgodnie z oczekiwaniami fluktuacje znacznie obniżają temperatury przejść fazowych. Nieoczekiwane natomiast były niewielkie wartości pojemności cieplnej w okolicach przemian fazowych pomiędzy fazą jednoosiową a dwuosiową.

Adsorpcja i RSA [D11, D12, D15]

Problematyka związana z modelowaniem procesów adsorpcji za pomocą algorytmu RSA została opisana przy okazji omawiania cyklu [H1-H12]. Dlatego też w tej części tylko pokrótce omówię pozostałe, prowadzone przeze mnie badania związane z tą tematyką.

W pracy [D11] badano eksperymentalnie wpływ siły jonowej z zakresu od 10^{-3} do 0.15 *M NaCl* na własności monowarstw utworzonych z cząsteczek fibrynogenu. Na bazie wyników tych eksperymentów zaproponowano schemat pozwalający na generowanie pokryć fibrynogenowych o określonej gęstości na cząsteczkach lateksowych. Warto zwrócić uwagę, że w modelowaniu tych warstw dobrze sprawdzał się model cząsteczki fibrynogenu rozważany w pracy [H12].

Celem pracy [D12] było badanie adsorpcji mieszaniny kul lateksowych o dwóch różnych średnicach (150nm i 750nm) na powierzchni miki. Pokazano, że algorytm RSA poprawnie odtwarza

współczynnik nasyconego pokrycia. Wyniki symulacji numerycznych jakościowo odpowiadają także rezultatom rozważań analitycznych dla takiej adsorpcji na kolektorze jednowymiarowym [82].

Powodem przeprowadzenia badań opisanych w pracy [D15] była obserwacja, że dla tetramerów [H5] i heksamerów [H6] kinetyka RSA, opisana wzorem (1), jest charakteryzowana przez wykładnik d = 3, pomimo że kształty tych cząsteczek są często przybliżane przez dyski, dla których parametr d = 2. Powstało więc naturalne pytanie, jaki jest graniczny stopień anizotropii, dla którego następuje przejście pomiędzy powyższymi obiema wartościami wykładnika d. Okazało się, że dla niemal sferycznie symetrycznych modeli cząsteczek kinetyka RSA jest taka jak dla cząsteczek anizotropowych (d = 3), podczas gdy pozostałe parametry, wyznaczane w symulacjach RSA, w miarę wzrostu symetrii molekuł dążą do wartości znanych z symulacji RSA dla dysków.

Prace [D11, D12, D15] są blisko związane z tematyką cyklu habilitacyjnego. Artykuły [D11, D12] nie zostały do niego włączone ze względu na ich eksperymentalny charakter. Praca [D15] dotyczyła własności algorytmu RSA, które nie są bezpośrednio związane z modelowaniem adsorpcji w układach biologicznych.

Modelowanie dyfuzji w niejednorodnych ośrodkach [D13, D14]

W pracy [D13] badano własności dyfuzji punktowych cząsteczek w losowych magnetycznych membranach, których kształt można scharakteryzować używając wymiaru ułamkowego. Analiza teoretyczna była oparta o ułamkowe równanie dyfuzji zaproponowane w pracy [83]. Proces dyfuzji był symulowany numerycznie – trajektorie punktowych dyfundujących cząsteczek odtwarzały proces dwuwymiarowego błądzenia przypadkowego na powierzchni będącej zdjęciem rzeczywistej membrany. Uzyskane wyniki wskazują, iż ruch cząstki brownowskiej w takiej strukturze ma charakter subdyfuzyjny.

Analogiczne badania przeprowadzono w pracy [D14] z tym, że w miejsce membran wykorzystano warstwy adsorpcyjne zbudowane z cząsteczek fibrynogenu [H9]. Analiza koncentrowała się na ustaleniu zależności pomiędzy poziomem orientacyjnego porządku cząsteczek w warstwie a własnościami dyfuzji sferycznie symetrycznej cząsteczki poruszającej się w takim ośrodku. Pokazano, że ruch tej cząsteczki, podobnie jak w pracy [D13], ma charakter subdyfuzyjny, jednak jest on dodatkowo silnie anizotropowy. Własności dyfuzji zależą od stopnia uporządkowania, rozmiarów dyfundującej cząsteczki oraz od koncentracji przeszkód.

Poza artykułami opublikowanymi w czasopismach z bazy JCR chciałbym zwrócić uwagę na jedną publikację: M. Cieśla, P. Kozioł *Eye Pupil Location Using Webcam* (2012) <u>arXiv:1202.6517</u> umieszczoną w serwisie arXiv.org, poruszającą problem lokalizacji źrenicy za pomocą kamery internetowej. Artykuł stanowi opis najważniejszych tez pracy magisterskiej jednego z moich magistrantów. Jednym z efektów tej pracy jest program, który umożliwia sterowanie komputerem wyłącznie za pomocą ruchu źrenic i mrugnięć powiek.

Poza publikacjami, na mój dorobek naukowy składa się udział w wielu międzynarodowych konferencjach naukowych, w ramach których dwukrotnie przedstawiłem wyniki swoich badań w formie wystąpień plenarnych oraz osobiście prezentowałem dwadzieścia siedem plakatów, z czego prezentacja jedenastu z nich obejmowała krótkie (5-10 min) wystąpienia w ramach tzw. preposter sessions. Wielokrotnie wyniki moich prac były także prezentowane przez współautorów badań. Ponadto byłem członkiem komitetu naukowego V Krakowskiej Konferencji Kognitywistycznej (2011) oraz recenzowałem artykuły dla takich czasopism jak Acta Physica Polonica B, The Journal of Chemical Physics, Physical Review E oraz Physical Chemistry Chemical Physics.

Podsumowanie bibliometryczne dorobku:

Całkowita liczba artykułów w czasopismach z listy JCR: 27 (w tym 24 po doktoracie). Sumaryczny impact factor publikacji: 59.6 (w tym na cykl [H1-H12] przypada 33.3). Liczba cytowań wg bazy WoS / Google Scholar: 172 (118 bez autocytowań) / 225. Indeks Hirsha wg WoS / Google Scholar: 7 / 8.

Bieżące dane bibliometryczne są dostępne na stronach: (WoS): <u>http://www.researcherid.com/rid/F-3422-2012</u> (Google Scholar): <u>http://scholar.google.pl/citations?user=v5iVXR0AAAAJ&hl=pl</u>

6. Działalność dydaktyczna i organizacyjna.

Działalność dydaktyczna i organizacyjna stanowi istotny element mojej dotychczasowej pracy, głównie ze względu na fakt utworzenia w 2003 przez wydział, na którym jestem zatrudniony, nowego kierunku studiów - Informatyki Stosowanej. Moje informatyczne wykształcenie oraz doświadczenie zdobyte w branży IT spowodowało, że byłem angażowany zarówno w prace organizacyjne, jak i dydaktyczne związane z tym kierunkiem studiów. W latach 2003-2013 opracowałem i wielokrotnie prowadziłem wykłady z następujących przedmiotów: Sieci Komputerowe, Programowanie Sieciowe, Java, Java – techniki programowania, Aplikacje Biznesowe, e-Biznes. Jestem także koordynatorem Warsztatów Programowania Zespołowego. Ponadto prowadziłem ćwiczenia z Języka C, Języka C++, Inżynierii Programowania, Systemów Operacyjnych, Baz Danych, Teoretycznych Podstaw Informatyki oraz Algorytmów i Struktur Danych. Byłem także promotorem dwudziestu prac magisterskich i recenzentem wielu innych. Moja aktywność w zakresie prac dydaktycznych i organizacyjnych została doceniona przez Rektora UJ nagrodą pierwszego stopnia za działalność organizacyjną (2007). Działalność dydaktyczna w zakresie fizyki obejmowała prowadzenie ćwiczeń z Algebry i Geometrii, Matematycznych Metod Fizyki, Elektrodynamiki, Fizyki Statystycznej oraz zajęć na Pracowni Fizycznej. Jestem też autorem artykułu popularnonaukowego pt. "*Kosmiczni wędrowcy*", który ukazał się w czasopiśmie Neutrino nr 21 (Lato 2013).

Na działalność organizacyjną nie związaną z dydaktyką składa się wielokrotny udział w komitetach organizacyjnych cyklicznej konferencji *M. Smoluchowki Symposium on Statistical Physics*, współorganizowanej przez Zakład Fizyki Statystycznej UJ oraz dodatkowo w komitecie organizacyjnym *23rd International Liquid Crystal Conference, Kraków 2010.* W latach 2003-2007 byłem przedstawicielem niesamodzielnych pracowników naukowych w Radzie Instytutu Fizyki i Radzie Wydziału Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej UJ. Od 2009 roku pełnię obowiązki sekretarza naukowego w Zakładzie Fizyki Statystycznej. Opracowałem bądź koordynowałem pracę nad kilkoma rozwiązaniami informatycznymi wdrożonymi na wydziale Fizyki Astronomii i Informatyki Stosowanej UJ (np. system do obsługi praktyk studenckich, system do wymiany informacji w ramach projektu Kognitywistyka-Foresight itp.).

Literatura

- [1] A. Dąbrowski, Adv. Colloid Interface Sci. 93, 135 (2001).
- [2] M. Adamczak, H. J. Hoel, G. Gaudernack, J. Barbasz, K. Szczepanowicz, and P. Warszyński, Colloids Surf. B. Biointerfaces 90, 211 (2012).
- [3] J. Petlicki and T. G. M. van de Ven, Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp. 83, 9 (1994).
- [4] A. Rafati, A. Boussahel, K. M. Shakesheff, A. G. Shard, C. J. Roberts, X. Chen, D. J. Scurr, S. Rigby-Singleton, P. Whiteside, M. R. Alexander, and M. C. Davies, J. Control. Release 162, 321 (2012).
- [5] V. K. Gupta, A. Mittal, L. Kurup, and J. Mittal, J. Colloid Interface Sci. 304, 52 (2006).
- [6] C. A. Haynes and W. Norde, Colloids Surfaces B Biointerfaces 2, 517 (1994).
- [7] B. Hall, L. Jones, and J. a Forrest, J. Biomed. Mater. Res. A 101, 755 (2013).
- [8] T. Rimmelé and J. A. Kellum, Crit. Care 15, 205 (2011).
- [9] M. Rabe, D. Verdes, and S. Seeger, Adv. Colloid Interface Sci. 162, 87 (2011).
- [10] A. Hinderliter, R. L. Biltonen, and P. F. F. Almeida, Biochemistry 43, 7102 (2004).
- [11] C. M. Jackson and Y. Nemerson, Annu. Rev. Biochem. 49, 765 (1980).
- [12] V. Vogel and G. Baneyx, Annu. Rev. Biomed. Eng. 5, 441 (2003).
- [13] R. Walker and S. Krishnaswamy, J. Biol. Chem. 269, 27441 (1994).
- [14] S. Kalasin and M. M. Santore, Colloids Surfaces B Biointerfaces 73, 229 (2009).
- [15] R. A. Latour, Biointerphases 3, FC2 (2008).
- [16] J. Feder, J. Theor. Biol. 87, 237 (1980).
- [17] R. Jullien and P. Meakin, J. Phys. A. Math. Gen. 25, L189 (1992).
- [18] P. Schaaf, J.-C. Voegel, and B. Senger, J. Phys. Chem. B 104, 2204 (2000).
- [19] Z. Adamczyk, Curr. Opin. Colloid Interface Sci. 17, 173 (2012).
- [20] Y. Pomeau, J. Phys. A. Math. Gen. 13, 193 (1980).
- [21] R. Swendsen, Phys. Rev. A 24, 504 (1981).
- [22] V. Privman, J. Wang, and P. Nielaba, Phys. Rev. B 43, 3366 (1991).
- [23] S. Torquato, O. Uche, and F. Stillinger, Phys. Rev. E 74, 061308 (2006).

- [24] E. L. Hinrichsen, J. Feder, and T. Jssang, 44, (1986).
- [25] P. Viot and G. Tarjus, EPL (Europhysics Lett. 13, 295 (1990).
- [26] P. Viot, G. Tarjus, S. Ricci, and J. Talbot, J. Chem. Phys. 97, 5212 (1992).
- [27] A. Renyi, Publ. Math. Inst. Hung. Acad. Sci. 3, 109 (1958).
- [28] B. Bonnier, D. Boyer, and P. Viot, J. Phys. A. Math. Gen. 27, 3671 (1994).
- [29] S. M. Ricci, J. Talbot, G. Tarjus, and P. Viot, J. Chem. Phys. 97, 5219 (1992).
- [30] P. Schaaf and J. Talbot, Phys. Rev. Lett. 62, 175 (1989).
- [31] Z. Adamczyk, Particles at Interfaces: Interactions, Deposition, Structure (2006).
- [32] P. Schaaf, P. Wojtaszczyk, E. K. Mann, B. Senger, J.-C. Voegel, and D. Bedeaux, J. Chem. Phys. 102, 5077 (1995).
- [33] Y. Jiao, F. Stillinger, and S. Torquato, Phys. Rev. Lett. 100, 245504 (2008).
- [34] C. Finch, T. Clarke, and J. J. Hickman, J. Comput. Phys. 244, 212 (2013).
- [35] P. Pfeifer and D. Avnir, J. Chem. Phys. 79, 3558 (1983).
- [36] D. Avnir, D. Farin, and P. Pfeifer, J. Chem. Phys. 79, 3566 (1983).
- [37] P. Pfeifer, D. Avnir, and D. Farin, Surf. Sci. 126, 569 (1983).
- [38] D. Avnir, D. Farin, and P. Pfeifer, Nature 308, 261 (1984).
- [39] M. Khasanov and I. Abyzbaev, J. Eng. Phys. 61, 1516 (1991).
- [40] É. Basillais, Comptes Rendus l'Académie Des Sci. Ser. III Sci. La Vie **321**, 295 (1998).
- [41] É. Basillais, Comptes Rendus l'Académie Des Sci. Ser. III Sci. La Vie **320**, 653 (1997).
- [42] A. H. Fuchs and A. K. Cheetham, J. Phys. Chem. B 105, 7375 (2001).
- [43] S. Torquato and F. H. Stillinger, Rev. Mod. Phys. 82, 2633 (2010).
- [44] G. Zhang and S. Torquato, Phys. Rev. E 88, 053312 (2013).
- [45] S. H. Mollmann, J. T. Bukrinsky, S. Frokjaer, and U. Elofsson, J. Colloid Interface Sci. 286, 28 (2005).
- [46] M. Kujda, Z. Adamczyk, G. Jagura-Burdzy, and M. Adamczyk, Colloids Surf. B. Biointerfaces 112, 165 (2013).
- [47] M. R. Oberholzer, N. J. Wagner, and A. M. Lenhoff, J. Chem. Phys. 107, 9157 (1997).
- [48] Z. Adamczyk, M. Zembala, B. Siwek, and P. Warszyński, J. Colloid Interface Sci. 140, 123 (1990).
- [49] A. Toscano and M. M. Santore, Langmuir 22, 2588 (2006).
- [50] C. E. Hall and H. S. Slayter, J. Biophys. Biochem. Cytol. 5, 11 (1959).
- [51] J. . Ortega-Vinuesa, P. Tengvall, and I. Lundström, Thin Solid Films 324, 257 (1998).
- [52] Z. Bai, M. J. Filiaggi, and J. R. Dahn, Surf. Sci. 603, 839 (2009).
- [53] Z. Adamczyk, B. Cichocki, M. L. Ekiel-Jeżewska, A. Słowicka, E. Wajnryb, and M. Wasilewska, J. Colloid Interface Sci. 385, 244 (2012).
- [54] F. A. Oliveira and P. L. Taylor, J. Chem. Phys. 101, 10118 (1994).
- [55] W. C. Swope, J. Chem. Phys. 76, 637 (1982).
- [56] G. Marsaglia and A. Zaman, Ann. Appl. Probab. 1, 462 (1991).
- [57] G. Marsaglia and A. Zaman, *Toward a Universal Random Number Generator (No. FSU-SCRI-87-50)* (1987).
- [58] D. E. Smith, Science (80-.). 281, 1335 (1998).
- [59] J. A. Odell and A. Keller, J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys. 24, 1889 (1986).
- [60] P. Hänggi and M. Borkovec, Rev. Mod. Phys. 62, 251 (1990).
- [61] T. P. Doerr and P. L. Taylor, J. Chem. Phys. 101, 10107 (1994).
- [62] F. Calvo, J. P. K. Doye, and D. J. Wales, J. Chem. Phys. 116, 2642 (2002).
- [63] S. Fahy and D. R. Hamann, Phys. Rev. Lett. 69, 761 (1992).
- [64] C. Zhou and J. Kurths, Phys. Rev. Lett. 88, 230602 (2002).
- [65] C.-H. Lai and C. Zhou, Europhys. Lett. 43, 376 (1998).
- [66] S. Rim, D.-U. Hwang, I. Kim, and C.-M. Kim, Phys. Rev. Lett. 85, 2304 (2000).
- [67] F. Atay, J. Jost, and A. Wende, Phys. Rev. Lett. 92, 144101 (2004).
- [68] C. Masoller and A. Martí, Phys. Rev. Lett. 94, 134102 (2005).

- [69] H. Grebel, R. M. Hornreich, and S. Shtrikman, Phys. Rev. A 28, 1114 (1983).
- [70] H. Grebel, R. Hornreich, and S. Shtrikman, Phys. Rev. A 30, 3264 (1984).
- [71] B. Mulder, Phys. Rev. A **39**, 360 (1989).
- [72] L. Longa and G. Pająk, Liq. Cryst. **32**, 1409 (2005).
- [73] J. Englert, L. Longa, H. Stark, and H.-R. Trebin, Phys. Rev. Lett. 81, 1457 (1998).
- [74] J. Englert, H. Stark, L. Longa, and H.-R. Trebin, Phys. Rev. E 61, 2759 (2000).
- [75] E. P. Koistinen and P. H. Keyes, Phys. Rev. Lett. 74, 4460 (1995).
- [76] T. Lubensky and H. Stark, Phys. Rev. E 53, 714 (1996).
- [77] G. R. Luckhurst, R. A. Stephens, and R. W. Phippen, Liq. Cryst. 8, 451 (1990).
- [78] R. Memmer, J. Chem. Phys. 114, 8210 (2001).
- [79] R. Memmer, Liq. Cryst. 27, 533 (2000).
- [80] C. Tschierske and D. J. Photinos, J. Mater. Chem. 20, 4263 (2010).
- [81] D. Allender and L. Longa, Phys. Rev. E 78, 011704 (2008).
- [82] A. Subashiev and S. Luryi, Phys. Rev. E 76, 011128 (2007).
- [83] R. Metzler, W. G. Glöckle, and T. F. Nonnenmacher, Phys. A Stat. Mech. Its Appl. 211, 13 (1994).

M. Cista