Dr hab. Paweł Wydro, prof. UJ
UNIWERSYTET JAGIELLOŃSKI w KRAKOWIE, WYDZIAŁ CHEMII
Zakład Chemii Fizycznej i Elektrochemii
Zespół Fizykochemii Powierzchni
ul. Gronostajowa 2, 30-387 Kraków
tel. (12) 686-25-19
e-mail: pawel.wydro@uj.edu.pl

Kraków, 25.05.2026

Recenzja

rozprawy doktorskiej Pana mgr inż. Rafała Zbonikowskiego

pt. **„Nanoarchitectonics of Adaptive Colloidal Langmuir Films at the Air-Water Interface”**

Materiały reagujące na bodźce zewnętrzne, zdolne do zmiany organizacji i właściwości pod wpływem zmian otoczenia, należą obecnie do najintensywniej rozwijanych kierunków współczesnej nanotechnologii. Szczególne znaczenie mają przy tym układy cienkowarstwowe i międzyfazowe, ponieważ umożliwiają precyzyjne sterowanie organizacją materii w dwóch wymiarach, a tym samym kontrolę oddziaływań międzyobiektowych, właściwości mechanicznych oraz funkcjonalnych. Zagadnienie to ma istotne znaczenie zarówno poznawcze, jak i aplikacyjne, gdyż układy takie mogą znaleźć zastosowanie między innymi w projektowaniu inteligentnych powłok, materiałów funkcjonalnych, sensorów oraz układów biomimetycznych. Mimo dynamicznego rozwoju nanonauki, responsywne układy 2D i pseudo-2D funkcjonujące na granicach faz pozostają nadal znacznie słabiej poznane niż analogiczne układy trójwymiarowe. W ten właśnie aktualny i bardzo interesujący nurt badawczy wpisuje się tematyka badań realizowanych w ramach recenzowanej pracy doktorskiej.

Rozprawa doktorska Pana mgr inż. Rafała Zbonikowskiego została wykonana w Instytucie Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk w Warszawie pod kierunkiem dr hab. Jana Jakuba Paczesnego, prof. IChF. Praca została zredagowana w języku angielskim i liczy 154 strony. Rozprawę rozpoczynają streszczenia w języku polskim i angielskim oraz wykaz osiągnięć naukowych Doktoranta. Dalsza część obejmuje przedmowę, wprowadzenie, obszerną część literaturową, cel pracy, część eksperymentalną, rozdziały poświęcone wynikom i ich dyskusji, podsumowanie, dodatki oraz spis cytowanej literatury.

Rozprawa ma charakter spójnego opracowania monograficznego, a jej zasadniczy trzon merytoryczny opiera się na publikacjach naukowych Doktoranta poświęconych adaptacyjnym filmom Langmuira utworzonym z nanocząstek pokrytych termoresponsywnym PNIPAM.

Część literaturowa pracy została przygotowana starannie i na wysokim poziomie merytorycznym. Doktorant nie ograniczył się do klasycznego omówienia podstaw nanotechnologii i techniki Langmuira, ale osadził tematykę badań własnych w szerszym kontekście współczesnych wyzwań nauki, koncentrując się na układach adaptacyjnych, responsywnych strukturach 2D i pseudo-2D oraz zasadach ich projektowania. Dobór i kolejność omawianych zagadnień tworzą logiczną całość i dobrze uzasadniają aktualność oraz wartość naukową podjętej problematyki. Na tej podstawie mogę stwierdzić, że Doktorant posiada bardzo dobrą znajomość aktualnego stanu wiedzy w obszarze związanym z tematyką rozprawy.

Warto przy tym podkreślić, że Autor podjął próbę uporządkowania obszaru adaptacyjnych układów 2D i pseudo-2D oraz osadzenia własnych badań w szerszym nurcie nanoarchitektoniki. Świadczy to o umiejętności syntetycznego i krytycznego spojrzenia na badaną problematykę. Zasadnicza wartość naukowa rozprawy ujawnia się jednak przede wszystkim w części eksperymentalnej.

Doktorant skoncentrował się na badaniu układu opartego na nanocząstkach pokrytych krótkimi termoresponsywnymi oligomerami PNIPAM, analizując ich zachowanie na granicy faz powietrze–woda oraz wpływ zwiększenia siły jonowej subfazy poprzez zastosowanie roztworu KCl. Taki dobór modelu badawczego należy uznać za interesujący i oryginalny. Większość znanych z literatury układów termoresponsywnych opartych na PNIPAM dotyczy bowiem wolnych polimerów albo nanocząstek pokrytych dłuższymi łańcuchami polimerowymi, podczas gdy w recenzowanej pracy analizowany jest układ zbudowany ze stosunkowo dużych nanocząstek pokrytych krótkimi oligomerami, funkcjonujący dodatkowo w silnie ograniczonej geometrii międzyfazowej.

Do najważniejszych wyników uzyskanych przez Doktoranta należy zaliczyć wykazanie, że dla badanych warstw obserwuje się spadek ciśnienia powierzchniowego wraz ze wzrostem temperatury, co nie odpowiada prostym intuicjom wynikającym z opisu klasycznych układów termodynamicznych. Bardzo interesująca jest również obserwacja

agregacji nanocząstek poniżej dolnej krytycznej temperatury roztworu, a więc w zakresie temperatur przeciwnym do tego, w którym podobnego zachowania można byłoby oczekiwać dla klasycznych układów opartych na wolnym polimerze PNIPAM. Nie mniej ważnym osiągnięciem jest wykazanie, że wzrost siły jonowej subfazy prowadzi do zmian organizacji filmu, którym towarzyszy wzrost odległości między nanocząstkami przy tym samym ciśnieniu powierzchniowym, mimo ekranowania oddziaływań elektrostatycznych i skracania promienia Debye'a. Wyniki te należy uznać za wartościowe i oryginalne, ponieważ pokazują, że zachowanie takich filmów międzyfazowych nie może być opisane wyłącznie w kategoriach prostego modelu elektrostatycznego czy klasycznej odpowiedzi PNIPAM na zmianę temperatury, ale wymaga uwzględnienia sprzężenia efektów sterycznych, konformacyjnych i międzyfazowych.

Na szczególne uznanie zasługuje sposób, w jaki Doktorant analizuje i interpretuje obserwowane zjawiska. Autor nie poprzestaje na opisie samych efektów, lecz bada właściwości fizykochemiczne układu z wykorzystaniem wielu komplementarnych technik, obejmujących między innymi izotermy kopresji, moduł ściśliwości powierzchniowej, reologię powierzchniową, eksperymenty relaksacyjne, obserwacje metodą mikroskopii Brewstera, analizę filmów przeniesionych na podłoża stałe oraz charakterystykę zawiesin nanocząstek. Tak szeroki zestaw metod należy uznać za jedną z najmocniejszych stron rozprawy. Świadczy on zarówno o bardzo dobrym warsztacie eksperymentalnym Doktoranta, jak i o umiejętności prawidłowego planowania badań. Dzięki temu Autor uzyskał wieloaspektowy obraz badanych zjawisk i przeszedł od obserwacji fenomenologicznych do próby sformułowania machanizmów odpowiedzialnych za zachowanie się badanych układów.

Na tle dostępnej literatury największa wartość rozprawy nie polega wyłącznie na wykazaniu, że film Langmuira może reagować na temperaturę lub zmianę składu subfazy. Sama idea układów responsywnych i adaptacyjnych jest już obecna w literaturze. Rzeczywisty wkład Doktoranta polega na pokazaniu, że koloidalny film Langmuira można traktować jako rzeczywiście adaptacyjny układ międzyfazowy, w którym odpowiedź na bodziec jest wynikiem współdziałania wielu czynników: oddziaływań elektrostatycznych, zmian konformacyjnych warstwy polimerowej, efektów sterycznych oraz ograniczeń

wynikających z geometrii granicy międzyfazowej. W mojej ocenie właśnie ten aspekt stanowi o ponadprzeciętnej wartości naukowej rozprawy.

Uwagę zwraca także bardzo przejrzysty sposób przedstawienia wyników. Autor najpierw analizuje układ oparty na czystej wodzie, a następnie przechodzi do układu o większej złożoności, w którym zmieniono siłę jonową subfazy. Takie uporządkowanie materiału sprawia, że tok rozumowania Doktoranta jest łatwy do śledzenia, a czytelnik może obserwować, jak wprowadzanie kolejnych parametrów wpływa na zachowanie warstwy. Warto również podkreślić, że Doktorant poprawnie i wnikliwie dyskutuje własne wyniki na tle literatury.

Do najważniejszych osiągnięć Doktoranta zaliczyłbym:

1. Opracowanie i fizykochemiczną charakterystykę adaptacyjnego koloidalnego filmu Langmuira zbudowanego ze stosunkowo dużych nanocząstek pokrytych krótkimi termoresponsywnymi oligomerami PNIPAM.
2. Wykazanie, że badany układ wykazuje nietypowy spadek ciśnienia powierzchniowego wraz ze wzrostem temperatury.
3. Stwierdzenie, że agregacja nanocząstek zachodzi poniżej dolnej krytycznej temperatury roztworu, a więc w sposób przeciwny do zachowania klasycznych układów opartych na wolnym polimerze termoresponsywnym.
4. Wykazanie wpływu siły jonowej subfazy na organizację filmów oraz ujawnienie wzrostu odległości między nanocząstkami wraz ze wzrostem stężenia KCl.
5. Połączenie wyników uzyskanych z szeregu komplementarnych metod badawczych w spójny opis mechanizmu zachowania adaptacyjnych filmów Langmuira.
6. Wniesienie istotnego wkładu do rozwoju badań nad responsywnymi układami 2D i pseudo-2D oraz do fizykochemii filmów międzyfazowych.

W tym miejscu pragnę zaznaczyć, że lektura rozprawy była dla mnie niezwykle przyjemna, ponieważ jest to praca napisana dojrzale, bardzo starannie zredagowana i oparta na ciekawym, dobrze przemyślanym materiale eksperymentalnym. Autor prowadzi czytelnika przez kolejne etapy rozumowania w sposób uporządkowany i przekonujący, a sposób prezentacji wyników sprawia, że łatwo śledzić zarówno logikę badań, jak i ich znaczenie na tle literatury. W trakcie lektury nasunęło mi się jednak kilka pytań, uwag

polemicznych i komentarzy, które mogą stać się punktem wyjścia do interesującej dyskusji podczas obrony:

1. Część wprowadzająca pracy, zwłaszcza fragmenty dotyczące ekonomicznych i scientometrycznych aspektów rozwoju nanotechnologii, jest momentami bardziej rozbudowana, niż wymagałby tego główny fizykochemiczny nurt rozprawy. W mojej opinii nieco większa kondensacja tej części poprawiłaby proporcje całej pracy.
2. Choć interpretacja obserwowanych zjawisk jest przekonująca i dobrze uzasadniona wynikami pochodzącymi z wielu technik komplementarnych, to pewnym ograniczeniem pracy pozostaje brak bardziej bezpośrednich metod strukturalnych prowadzonych *in situ*, które mogłyby jeszcze silniej potwierdzić proponowany model organizacji badanych warstw. Czy Autor rozważał zastosowanie w przyszłości takich metod jak GISAXS, GIXD lub reflektometria?
3. Interesujące byłoby szersze rozwinięcie zagadnienia odwracalności obserwowanych zmian, zwłaszcza w kontekście wielokrotnych cykli temperaturowych oraz zmian warunków kompresji. Na ile obserwowane efekty mają charakter w pełni odwracalny, a na ile mogą prowadzić do częściowej reorganizacji lub historii zależnej od przebiegu eksperymentu?
4. Na etapie obrony warto byłoby szerzej przedyskutować, które z zaobserwowanych efektów mają charakter najbardziej ogólny dla tej klasy układów, a które mogą być specyficzne dla konkretnego modelu badawczego zastosowanego w rozprawie. Innymi słowy, w jakim stopniu przedstawione wnioski można ekstrapolować na inne koloidalne filmy Langmuira zbudowane z nanocząstek pokrytych polimerami responsywnymi?
5. Interesujące byłoby również rozwinięcie kwestii praktycznego znaczenia otrzymanych wyników. Który z obserwowanych efektów Autor uważa za najbardziej obiecujący z punktu widzenia projektowania rzeczywistych układów funkcjonalnych lub inteligentnych warstw międzyfazowych?
6. Jako uwagę redakcyjną chciałbym zaznaczyć, że Autor sporadycznie używa niewłaściwego określenia „izoterma Langmuira”, mając na myśli „izotermę kompresji”; dotyczy to między innymi stron 64 i 81. Jest to uwaga drobna, niemająca

wpływu na wartość merytoryczną pracy, ale warto ją odnotować dla zachowania precyzji terminologicznej.

Powyższe uwagi mają charakter dyskusyjny i w żaden sposób nie obniżają mojej bardzo pozytywnej oceny pracy.

Ocena i wniosek końcowy

Rozprawę doktorską Pana mgr inż. Rafała Zbonikowskiego oceniam bardzo wysoko. Praca zawiera oryginalne i wartościowe wyniki badań, wnosi istotny wkład do fizykochemii powierzchni oraz do rozwijającego się obszaru badań nad adaptacyjnymi układami międzyfazowymi, a przedstawione w niej wyniki zostały uzyskane z wykorzystaniem szerokiego i właściwie dobranego warsztatu eksperymentalnego. Doktorant wykazał się bardzo dobrą znajomością aktualnego stanu wiedzy, umiejętnością samodzielnego formułowania i rozwiązywania problemów naukowych oraz dojrzałością w interpretacji uzyskanych wyników. W mojej ocenie wartość naukowa rozprawy jest wysoka i w pełni uzasadnia pozytywną ocenę pracy.

Biorąc pod uwagę powyższe, powyższe, stwierdzam, że rozprawa doktorska Pana mgr inż. Rafała Zbonikowskiego pt. „Nanoarchitectonics of Adaptive Colloidal Langmuir Films at the Air-Water Interface" odpowiada warunkom określonym w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz.U. z 2024 r., poz. 1571 ze zm.) oraz wnoszę o dopuszczenie Pana mgr inż. Rafała Zbonikowskiego do dalszych etapów postępowania w sprawie nadania stopnia doktora.

Jednocześnie składam wniosek o wyróżnienie recenzowanej rozprawy doktorskiej. U podstaw tego wniosku leży zarówno wysoka wartość naukowa uzyskanych wyników, ich oryginalność oraz dojrzałość interpretacyjna, jak i bardzo bogaty dorobek naukowy Doktoranta, wyraźnie przekraczający poziom, którego można oczekiwać na etapie ubiegania się o stopień doktora. Na szczególne podkreślenie zasługują publikacje bezpośrednio związane z tematyką rozprawy, obejmujące artykuł przeglądowy opublikowany w czasopiśmie *Nanomaterials*, pracę eksperymentalną w *ACS Omega* oraz artykuł w *The Journal of Physical Chemistry C*, a więc w uznanych, wysoko cenionych czasopismach o międzynarodowym zasięgu, istotnych dla chemii fizycznej, nauki o nanomateriałach i badań międzyfazowych. Równocześnie Doktorant jest współautorem

szeregu innych publikacji opublikowanych w renomowanych czasopismach, takich jak *Small*, *ACS Applied Materials & Interfaces*, *The Journal of Physical Chemistry B*, *Advanced Healthcare Materials*, *Applied Microbiology and Biotechnology*, *Environmental Science: Water Research & Technology*, *Sensors*, *Scientometrics* czy *Journal of Environmental Quality*, co świadczy nie tylko o dużej aktywności publikacyjnej, ale również o szerokości zainteresowań naukowych i umiejętności prowadzenia badań interdyscyplinarnych na wysokim poziomie. Na uwagę zasługuje także aktywność o charakterze aplikacyjnym, potwierdzona zgłoszeniem patentowym dotyczącym układu do badań warstw Langmuira w polu elektrycznym z jednoczesnym pomiarem ciśnienia powierzchniowego. Wysoko oceniam również to, że najważniejsze wyniki przedstawione w rozprawie nie ograniczają się do samego opisu efektu responsywności, lecz prowadzą do pogłębionego spojrzenia na zachowanie adaptacyjnego układu międzyfazowego. Za szczególnie istotne osiągnięcia uważam wykazanie nietypowej odpowiedzi badanych filmów na zmianę temperatury, stwierdzenie agregacji nanocząstek poniżej LCST, ujawnienie nieintuicyjnego wpływu siły jonowej subfazy na organizację filmu oraz połączenie wyników wielu komplementarnych metod badawczych w spójny opis mechanizmu działania badanego układu. Wszystkie te elementy w pełni uzasadniają mój wniosek, że rozprawa doktorska Pana mgr inż. Rafała Zbonikowskiego ma charakter pracy wyróżniającej się.

Podpisany elektronicznie przez
Paweł Wydro
25.05.2026
12:31:04 +02'00'