UNIWERSYTET WARSZAWSKI
Wydział Chemii

dr hab. Wiktor Lewandowski, prof. ucz.
Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego
ul. Pasteura 1, 02-093 Warszawa
e-mail: wlewandowski@chem.uw.edu.pl

Warszawa, 14 lipca 2026 r.

Ocena pracy doktorskiej mgr inż. Rafała Zbonikowskiego pt. „Nanoarchitectonics of Adaptive Colloidal Langmuir Films at the Air-Water Interface"

Przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska mgr inż. Rafała Zbonikowskiego pt. „Nanoarchitectonics of Adaptive Colloidal Langmuir Films at the Air-Water Interface" została wykonana w Instytucie Chemii Fizycznej PAN, w grupie Living Materials, pod kierunkiem dr hab. Jana Paczesnego, prof. IChF PAN.

W ostatnich latach nastąpił szybki rozwój badań nad samoorganizującymi się układami nanocząstek, które należą do intensywnie rozwijanych obszarów współczesnej chemii materiałów. Już na początku tej drogi prof. Whitesides i prof. Grzybowski w pracy „Self-Assembly at All Scales" (Science 2002, 295, 2418–2421) wskazywali uzyskiwanie samoorganizujących się układów dynamicznych jako jeden z najważniejszych kierunków rozwoju tej dziedziny. Obecny poziom wyrafinowania syntezy elementów budulcowych takich układów, czyli nanocząstek i molekuł organicznych, pozwala z dużą swobodą projektować materiały spełniające te oczekiwania (np. Nature 2023, 617, 499–506 czy Nat. Commun. 2024, 15, 9891). Jednak nadal istotnym wyzwaniem pozostaje otrzymywanie układów, które nie tylko wykazują przełączalność, lecz robią to w sposób precyzyjnie kontrolowany, powtarzalny i możliwy do wyjaśnienia na poziomie fizykochemicznym. W tym kontekście szczególnie ważne staje się powiązanie wpływu bodźca ze zmianą stanu powierzchni nanocząstek, oddziaływań między elementami budulcowymi,kolektywnych właściwości materiału, a ostatecznie z kontrolowaną zmianą jego organizacji i funkcji.

W ten nurt badań wpisuje się praca doktorska mgr inż. Rafała Zbonikowskiego. Doktorant podejmuje zagadnienia aktualne i ważne z punktu widzenia rozwoju chemii nanomateriałów, rozważając quasi-dwuwymiarowe układy nanocząstek, czyli koloidalne filmy Langmuira, reagujące na bodźce zewnętrzne. W szczególności bada nanocząstki sfunkcjonalizowane termoresponsywnym polimerem, których organizacja zmienia się pod wpływem temperatury i siły jonowej subfazy. Praca wpisuje się także w nurt badań prowadzonych przez dr hab. Jana Paczesnego, prof. IChF PAN, nad projektowaniem dynamicznych nanomateriałów inspirowanych Naturą, a w szerszym otoczeniu naukowym w badania prowadzone przez liczne, szeroko rozpoznawalne grupy badawcze.

Dotychczasowe osiągnięcia w tej dziedzinie stanowią solidny punkt wyjścia dla rozprawy doktorskiej mgr inż. Rafała Zbonikowskiego. Autor rozwija je w nowatorskim kierunku relatywnie dużych nanocząstek typu rdzeń–powłoka pokrytych krótkimi łańcuchami termoresponsywnego polimeru,

kładąc nacisk na zrozumienie oddziaływań pomiędzy komponentami organicznymi i nieorganicznymi a subfazą oraz przyczyn zmian struktury otrzymanych filmów.

Ocena strony formalnej

Przedstawiona do recenzji praca przedstawai badania oparte na trzech publikacjach. Jest to praca przeglądowa opublikowana w czasopiśmie *Nanomaterials* w 2023 r., oraz dwa artykuły oryginalne opublikowane w czasopismach *ACS Omega* w 2023 r. i w *The Journal of Physical Chemistry C* w 2025 r. O kluczowym wkładzie Doktoranta świadczy fakt, że we wszystkich tych pracach jest pierwszym autorem, w pracy przeglądowej wspólnie z dwoma innymi autorami, a w jednej również jednym z dwóch autorów korespondencyjnych. Z opisu rozprawy wynika, że Doktorant odpowiadał za zasadniczą sekwencję badań, uczestniczył w doborze materiału i warunków prowadzenia eksperymentów, wykonywał większość pomiarów, analizował dane oraz współprzygotowywał publikacje. Co istotne, w rozprawie wyraźnie wskazano elementy badawcze wykonane przez inne osoby. Warto też wspomnieć, że Doktorant jest współautorem 14 prac w recenzowanych czasopismach oraz wykazuje imponującą jak na ten etap rozwoju liczbę cytowań i dynamikę ich przyrostu. Szerokość tematyczna tych prac świadczy o rozbudowanych zainteresowaniach Doktoranta i skutecznym wykorzystywaniu możliwości rozwoju oferowanych przez grupę dr hab. Jana Paczesnego, prof. IChF PAN.

Rozprawa została napisana w języku angielskim i liczy 152 numerowane strony. Rozpoczynają ją streszczenia w języku polskim i angielskim, wykaz osiągnięć Autora, spis treści, przedmowa oraz wprowadzenie. Następnie przedstawiono 34-stronicowy przegląd literatury i cel pracy. Kolejna część, zbiorczo zatytułowana *Experimental*, obejmuje 48 stron. Składają się na nią: opis założeń dotyczących projektu nanocząstek, materiały i metody oraz omówienie wyników i ich dyskusja dla układów organizowanych na czystej wodzie i na subfazach zawierających KCl. Obie główne części eksperymentalne zakończono odrębnymi podsumowaniami. Całość zamykają ogólne podsumowanie, sześć zestawów materiałów dodatkowych oraz bibliografia.

Struktura rozprawy jest logiczna, a proporcje pomiędzy przeglądem literatury, opisem metod i prezentacją wyników są właściwe. Szczegółowy spis treści pozwala bez trudu poruszać się po rozbudowanej części zatytułowanej *Experimental*. Wprowadzenie teoretyczne prowadzi do części eksperymentalnej, a dwa główne bloki badań są opisane w logicznej sekwencji od charakterystyki układu na czystej wodzie do zbadania wpływu siły jonowej subfazy. Praca została przygotowana bardzo starannie i w sposób sprzyjający odbiorowi. Jej formalna konstrukcja nie budzi moich zastrzeżeń.

Ocena wstępu literaturowego

Część literaturowa jest dowodem na szerokie zorientowanie Doktoranta w zagadnieniach związanych z nanoarchitektoniką, responsywnymi i adaptacyjnymi nanomateriałami, układami dwu- i pseudodwuwymiarowymi, techniką Langmuira oraz podstawami reologii międzyfazowej. Wywód jest wystarczająco obszerny, by wprowadzić zagadnienia na poziomie szczegółowości niezbędnym do zrozumienia pracy, i prowadzi do jasno określonego problemu w jaki sposób relatywnie cienka

otoczka PNIPAM wokół nanocząstek typu rdzeń–powłoka odpowiada na zmiany temperatury i składu jonowego subfazy, wpływając na organizację nanocząstek na granicy powietrze–woda.

Za intrygujące uważam rozpoczęcie rozprawy od pytania, czy nanotechnologia spełniła wiązane z nią oczekiwania, i próbę odpowiedzi na podstawie ogólnego rozwoju tej dziedziny, wskaźników rynkowych oraz przykładów kulturowych. Pomimo pozornej ogólności Autor wyciąga z tego wywodu wnioski odnoszące się do własnej pracy, wskazując, że nanotechnologia ma obecnie solidne podstawy eksperymentalne i wdrożenia o dużym wpływie gospodarczym, lecz nadal nie osiągnęliśmy pełnej zdolności racjonalnego konstruowania złożonych, dynamicznych układów o przewidywalnej funkcji. Takie postawienie problemu jest ambitne i wartościowe, choć wywód zyskałby na jednym końcowym zdaniu formułującym wprost odpowiedź Doktoranta na postawione przez siebie pytanie oraz kryterium, według którego dokonuje ostatecznej oceny.

Bardzo dobrze oceniam dalszą część wstępu, w której Doktorant dyskutuje sposób rozumienia terminów quasi-dwuwymiarowy nanomateriał, *stimuli-responsiveness, switchability, dynamism* i *adaptiveness*. Zauważa, że terminy te są w literaturze stosowane niejednolicie, przedstawia alternatywne definicje adaptacyjności, wiążące ją między innymi ze sprzężeniem zwrotnym, zależnością czasową lub pamięcią i przyjmuje definicję operacyjną używaną w rozprawie. Próba uporządkowania nieprecyzyjnego języka i skonfrontowania własnego wyboru z innymi ujęciami z literatury światowej świadczy o dojrzałości naukowej Doktoranta. Jednocześnie wywód ten podnosi poprzeczkę interpretacyjną, ponieważ odwracalność i powtarzalność odpowiedzi stają się kryteriami oceny układów przedstawionych w części eksperymentalnej. Bardzo doceniam, że przegląd literaturowy służy w ten sposób do zbudowania własnych ram pojęciowych.

Dalsza część wstępu świadczy o biegłości Autora w szerokim zakresie zagadnień. Od małocząsteczkowych materiałów organicznych, poprzez polimery i układy koloidalne, po granice międzyfazowe, szczegółowe omówienie techniki tworzenia monowarstw z wykorzystaniem wanienki Langmuira oraz podstaw fizykochemicznych związanych z tą techniką.

Bibliografia jest niezwykle obszerna i obejmuje 355 pozycji, przy czym prace te są prawidłowo cytowane i nie stanowią jedynie dekoracji. Duża część przytoczonych artykułów została opublikowana w ciągu ostatnich kilku lat, co czyni przegląd aktualnym. Autor cytuje także klasyczne pozycje z tematyki pracy. W szczególności odnosi wyniki do wcześniejszych badań nanocząstek złota funkcjonalizowanych PNIPAM oraz cząstek magnetytowych z responsywnymi ligandami, wskazując na brak badań poświęconych nanocząstkom, dla których rozmiar rdzenia znacząco przekracza długość łańcucha polimerowego. Precyzyjnie wskazuje w ten sposób nowość niniejszej pracy i uzasadnia podjęcie tematyki.

Następnie Autor przedstawia cel pracy, który najpierw formułuje bardzo ogólnie i niezwykle ambitnie jako „*add a step in the direction of nanorobotics, nanomachines, and revolutionary smart materials – a vision so far mostly presented in the science-fiction literature and media*", a następnie precyzuje jako badania termoresponsywnych koloidalnych filmów Langmuira opartych, w odróżnieniu od większości układów literaturowych, na nanocząstkach o dużym rdzeniu i cienkiej powłoce polimerowej. Całościowo praca stanowi przyczynek do racjonalnego projektowania materiałów na

podstawie bloków budulcowych zaprojektowanych zarówno na poziomie nieorganicznym, jak i organicznym.

Ocena części eksperymentalnej

W kolejnej części pracy mgr inż. Rafał Zbonikowski przedstawia opis dwóch prac badawczych. Ponieważ wyniki te zostały opublikowane w recenzowanych czasopismach naukowych, a zatem ocenione już przez specjalistów w dziedzinie, poniżej nie przedstawiam ich szczegółowej recenzji. Chciałbym jedynie zaznaczyć elementy, które zwróciły moją szczególną uwagę.

Po pierwsze, eksperymenty zostały zaplanowane logicznie i opierają się na wielu metodach badawczych. Podstawą badań filmów są pomiary izoterm ciśnienie powierzchniowe–pole, potencjału powierzchniowego, badania reologiczne, relaksacja naprężeń, mikroskopia kąta Brewstera, transfer Langmuira–Blodgett oraz obrazowanie za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej. Charakterystykę nanomateriałów przeprowadzono za pomocą DLS, pomiarów potencjału zeta, spektroskopii Ramana, UV–Vis, EDX oraz profilometrii. Użycie metod dostarczających informacji w różnych skalach wielkości jest istotne dla zrozumienia badanych układów. Za trafne uważam prowadzenie badań termoresponsywności w 20 i 40°C, czyli w temperaturach leżących bezsprzecznie po przeciwnych stronach oczekiwanego zakresu temperaturowego przejścia z uwodnionego do zdehydratowanego stanu otoczki PNIPAM. Za ciekawe i wartościowe uznaję wykorzystanie nanocząstek o dużych rozmiarach i racjonalny dobór długości termoresponsywnych łańcuchów PNIPAM.

Po drugie, bardzo wysoko oceniam sposób prezentacji danych. Wykresy mają jednorodną szatę graficzną, konsekwentnie stosowane czcionki oraz czytelne legendy i opisy osi, co ułatwia odczyt danych i bezpośrednie porównania. Chciałbym też szczególnie podkreślić wysoką jakość obrazów SEM, uzyskanych pomimo nietrywialnego charakteru próbek. O biegłości w prezentowaniu tych danych świadczy także zestawianie mikrografii przy tych samych powiększeniach i skalach, co jest metodologicznie użyteczne. Doceniam również prostotę i informatywność rysunku 17, który stanowi szczególnie udaną syntezę możliwych konformacji i oddziaływań otoczek polimerowych. Równania są na ogół wprowadzane przejrzyście i z objaśnieniem symboli.

Po trzecie, Autor wprost omawia część ograniczeń analizowanych układów, na przykład różnicę w wielkości nanocząstek stosowanych w pierwszej i drugiej części pracy. Doceniam tę transparentność, podobnie jak wskazywanie analiz wykonanych przez współpracowników oraz wyników, których powtarzalność okazała się niewystarczająca do wyciągnięcia wniosków.

W pierwszej z wymienionych prac Doktorant scharakteryzował zachowanie nanocząstek typu rdzeń–powłoka, nazywanych PSiFeNPs, osadzonych na czystej wodzie. Zarejestrował izotermy ciśnienia i potencjału powierzchniowego, zbadał wpływ ilości naniesionej dyspersji, temperatury i kolejnych cykli kompresji, wykonał pomiary reologii i relaksacji, a strukturę warstw analizował za pomocą BAM oraz SEM po transferze. Najpierw wykazał powierzchniową aktywność i pozostawanie cząstek na granicy faz, a następnie prześledził zmianę organizacji filmu.

Najciekawszą obserwacją tej części pracy jest odpowiedź termiczna nietypowa na poziomie całego filmu. Mianowicie przy 20°C Autor obserwował struktury silnie zagregowane i dendrytyczne, natomiast przy 40°C warstwy bardziej jednorodne i uporządkowane. Sama zmiana konformacji PNIPAM pod wpływem temperatury jest oczekiwana jednak intrygujący jest kierunek wynikającej z niej reorganizacji zbiorowej, ponieważ zapadanie się PNIPAM w podwyższonej temperaturze często sprzyja agregacji, a tutaj ogrzewanie prowadzi do lepszego uporządkowania filmu. Doktorant przekonująco pokazuje, że zachowania swobodnego polimeru nie można bezpośrednio przenieść na krótki łańcuch zakotwiczony na silnie zakrzywionej powierzchni i zamknięty w filmie międzyfazowym.

Warto podkreślić, że Autor wykazał powtarzalność kolejnych kompresji oraz makroskopową przełączalność odpowiedzi temperaturowej. Pełna odwracalność nie została jednak udokumentowana równie mocno, np. stan wysokotemperaturowy był bardziej powtarzalny niż niskotemperaturowy, a cztery etapy (rysunek 12D) rozdzielono nierównymi czasami stabilizacji. Autor wykazał także w przybliżeniu regularny wzrost pola zajmowanego przez film wraz z kolejnymi porcjami materiału, choć zależność nie była idealnie proporcjonalna. Doktorant rozważnie przedstawia kilka możliwych przyczyn tego odstępstwa, lecz na podstawie przedstawionych danych nie wskazuje procesu dominującego.

Na szczególne podkreślenie zasługują rozdziały 3.7 i 3.8, które imponują dojrzałością argumentacji i interpretacji, oraz fakt, że Doktorant swobodnie i konsekwentnie odnosi się do literatury przedmiotu. Kolejne hipotezy są konfrontowane z wynikami różnych metod, a ich ograniczenia są wskazywane.

W drugiej z wymienionych prac Doktorant scharakteryzował zachowanie analogicznych, choć mniejszych nanocząstek typu rdzeń/powłoka na subfazach zawierających różne stężenia KCl, ponownie prowadząc badania w 20 i 40°C. Jest to logiczne zwiększenie złożoności względem układu z pierwszej części i uznaję pomysł na te badania za jeden z najoryginalniejszych elementów rozprawy.

Uzyskane przez Doktoranta wyniki dobrze wspierają eksperymentalną tezę, że KCl zmienia izotermy, przebieg kompresji i morfologię filmu. Zmiany względem subfazy z czystej wody były szczególnie wyraźne dla 0,1 mol dm^{-3} KCl i właśnie dla tego układu zarejestrowano najbardziej intrygujące wyniki. Najbardziej nieoczekiwane jest niemal nakładanie się izoterm po naniesieniu 500 i 1500 µl dyspersji, podczas gdy układ na wodzie wykazuje bardziej regularną zależność od ilości naniesionego materiału. Doktorant wprost określa tę obserwację jako zastanawiającą i rozważa desorpcję, tworzenie struktur trójwymiarowych oraz ciągłe zapadanie się filmu jako możliwe przyczyny.

Bardzo interesujący jest wynik z tabeli 4 wskazujący, że stosunek pola przypadającego na nanocząstkę dla 0,1 mol dm^{-3} KCl i dla wody rośnie wraz z ciśnieniem powierzchniowym, szczególnie w 20°C. Wskazuje to, że wpływ KCl nie jest prostym przeskalowaniem liczby cząstek, choć sam wzrost ilorazu nie rozstrzyga natury dodatkowej bariery oddziaływań. Obecność osadów soli i transfer ex situ utrudniają z kolei ilościową interpretację odległości wyznaczonych z SEM. Eksperymentalny wpływ KCl jest dobrze wykazany.

Pytania i komentarze:

1. We wstępie Autor stawia pytanie, czy nanotechnologia spełniła wiązane z nią oczekiwania. Nie znalazłem jednak bezpośredniej odpowiedzi Doktoranta. Jak brzmiałaby jego krótka odpowiedź na to pytanie?

2. Czy Doktorant rozważał ilościowe określenie gęstości szczepienia PNIPAM na powierzchni nanocząstek? W jakim stopniu różnice w gęstości szczepienia albo rozkładzie długości łańcuchów pomiędzy dwiema partiami nanocząstek mogły wpływać na porównanie wyników uzyskanych na wodzie i w roztworach KCl?

3. Autor wyjaśnia, że warstwy nanoszono w 40°C, aby ograniczyć desorpcję nanocząstek. Czy wybór ten był oparty na próbach eksperymentalnych? Czy próbowano nanoszenia w 20°C i jakiego wpływu temperatury nanoszenia na wstępną agregację oraz późniejszą odwracalność filmu można byłoby się spodziewać?

4. Dla filmów na wodzie zależność pola filmu od ilości naniesionej dyspersji była w przybliżeniu liniowa, ale nie wprost proporcjonalna. Ponadto po normalizacji względem masy krzywe na rysunku A2.1 nie nakładają się całkowicie. Autor przedstawia kilka możliwych wyjaśnień tego zjawiska. Które z nich uważa za najbardziej prawdopodobne i jaki dodatkowy eksperyment pozwoliłby je rozróżnić?

5. Na ile uzyskane wyniki są powtarzalne pomiędzy niezależnie przygotowanymi filmami i odrębnymi seriami pomiarowymi? Ile niezależnych powtórzeń wykonano dla najważniejszych eksperymentów? Czy oceniano statystyczną istotność różnic dla raportowanych danych np. w tabeli 3?

6. Za szczególnie zagadkowe uważam niemal identyczne izotermy uzyskane po naniesieniu 500 i 1500 µl dyspersji na 0,1 M KCl. Co, zdaniem Doktoranta, dzieje się z dodatkową ilością nanocząstek i jak można byłoby to zweryfikować eksperymentalnie?

7. Autor definiuje układ adaptacyjny jako reagujący na bodziec i odwracalnie przełączalny. Co dokładnie stanowi adaptacyjność badanego filmu i który wynik najlepiej ją potwierdza? Na ile powrót izoterm na rysunku 12d dowodzi odwracalności organizacji nanocząstek i czy podobny wynik utrzymałby się po większej liczbie równoważnych cykli?

8. Jak dokładnie wyznaczano odległości pomiędzy nanocząstkami przedstawione na rysunku 21: ile niezależnych filmów, obrazów i cząstek przeanalizowano? Ponieważ Autor zauważa obecność osadów KCl i możliwość modyfikacji filmu podczas suszenia, na ile można wykluczyć, że część różnic odległości powstała dopiero podczas transferu lub suszenia próbki?

9. Na ile hipoteza chmur jonowych i odpychania osmotycznego wynika bezpośrednio z przedstawionych wyników i pozwala odróżnić ten mechanizm od np. ekranowania elektrostatycznego, agregacji lub desorpcji cząstek? Jaki pomiar in situ miałby największą zdolność rozstrzygającą?

10. Magnetytowy rdzeń wybrano, aby uzyskać odpowiedź na pole magnetyczne, jednak jak Doktorant opisuje efekt był niepowtarzalny. Co było tego główną przyczyną i czy podobnego

zachowania termicznego oraz jonowego należałoby oczekiwać dla niemagnetycznych nanocząstek o tej samej wielkości i chemii powierzchni?

Drobne komentarze redakcyjne, które podaję z obowiązku recenzenckiego: na str. 15 dwa kolejne zdania rozpoczynające się od „Despite" i „Nonetheless" niemal powtarzają tę samą myśl; na str. 51 częstość kołowa powinna być opisana zależnością $\omega = 2\pi f$, a nie $\omega = 2\pi/f$; na str. 76–77 należy sprawdzić definicje t i τ w równaniu KWW oraz opis osi rysunku 14F; na s. 91 powinno być „the isotherms were responsive to temperature", a nie „responsible for temperature", oraz „contraction", a nie „contradiction"; na s. 100 powtórzono jedno zdanie. Warto także ujednolicić symbol i jednostkę częstotliwości w rysunku A5.2, jednoznacznie przypisać LT i HT w podpisie rysunku A5.3 oraz uzupełnić opis obrazowania SEM o typ detektora, napięcie przyspieszające, odległość roboczą, sposób napylania i liczbę analizowanych próbek.

Powyższe komentarze i pytania mają być jedynie przyczynkiem do dyskusji i nie wpływają na moją wysoką ocenę zaprezentowanej pracy.

Przedstawiony cykl prac dowodzi, że rozprawa doktorska mgr inż. Rafała Zbonikowskiego została starannie zaplanowana, a zastosowane techniki badawcze dobrze dobrane i wykorzystane do wielowymiarowej analizy badanych układów.

Praca ma wysoki walor oryginalności związany z aspektem materiałowym i fizykochemicznym, w szczególności z badaniem słabo rozpoznanych układów o dużym rdzeniu nanocząstki i krótkiej responsywnej otoczce. W zbudowanych z nich filmach Doktorant wykazał niespodziewany kierunek odpowiedzi termicznej, scharakteryzował właściwości mechaniczne oraz ujawnił silny i nieliniowy wpływ KCl. Podsumowując, Autor wykazał się szeroką wiedzą w zakresie syntezy nanomateriałów, opanowaniem wielu technik badawczych oraz zdolnością do ich kreatywnego wykorzystania. Przeprowadził szczegółowe analizy porównawcze i uzyskał bardzo wartościowe wyniki naukowe. Rozprawa doktorska mgr inż. Rafała Zbonikowskiego jest osiągnięciem naukowym świadczącym o Jego umiejętności prowadzenia badań na wysokim poziomie.

Stwierdzam, że rozprawa spełnia wymagania określone w art. 187 ust. 1 i 2 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce. Wnoszę do Rady Naukowej Instytutu Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk o dopuszczenie mgr inż. Rafała Zbonikowskiego do publicznej obrony rozprawy doktorskiej.

Z poważaniem

Wiktor Lewandowski; Uniwersytet Warszawski

Elektronicznie podpisany przez Wiktor Lewandowski; Uniwersytet Warszawski
Data: 2026.07.15 08:58:53 +02'00'

Wiktor Lewandowski

ul. Ludwika Pasteura 1, 02-093 Warszawa
tel.: 22 55 26211 (Biuro Dziekana), 22 55 26230 (Administracja)
e-mail: dziekan@chem.uw.edu.pl, chemia@chem.uw.edu.pl, www.chem.uw.edu.pl