

Częstochowa, 13.01.2022r.

Prof., dr hab. inż. Andriy Kityk
Politechnika Częstochowska
Wydział Elektryczny
Al. Armii Krajowej 17
42-218 Częstochowa

Recenzja rozprawy doktorskiej

Autor rozprawy: mgr. Daniel Duarte

Tytuł rozprawy: Impact of the High Electric Field on the Crystallization Behavior of a Molecular Liquid, Vinyl Ethylene Carbonate

Promotor rozprawy: dr hab. Karolina Adrjanowicz

Dyscyplina: nauki fizyczne

Podstawa opracowania: ocenę rozprawy doktorskiej przygotowano na zlecenie dr hab. inż. Elżbiety Stephan, prof. UŚ, Zastępcy Dyrektora Instytutu Fizyki im. Augusta Chełkowskiego Wydziału Nauk Ścisłych i Technicznych Uniwersytetu Śląskiego zgodnie z Uchwałą Rady Instytutu Fizyki Uniwersytetu Śląskiego z dnia 16.11.2021.

1. Tematyka rozprawy oraz wykorzystane narzędzia

Zasadniczym celem pracy doktorskiej mgra Daniela Duarte pod tytułem "Impact of the High Electric Field on the Crystallization Behavior of a Molecular Liquid, Vinyl Ethylene Carbonate" było określenie wpływu przemiennego lub statycznego pola elektrycznego na krystalizację przechłodzonych cieczy molekularnych. Procesy krystalizacji mają istotne znaczenie w inżynierii materiałowej. Stosowanie w takich procesach pola elektrycznego jest niezwykle ciekawe zarówno z punktu widzenia fundamentalnego jak i praktycznego. W fundamentalnym aspekcie mechanizmy wpływu zewnętrznego pola elektrycznego na krystalizację materiałów molekularnych są bardzo słabo poznane. A zatem postępy w ich rozumieniu mogą otworzyć nowe możliwości do kontrolowania procesu krystalizacji w odpowiednich procesach technologicznych. Wybór tematu aktualnej pracy doktorskiej był w znacznym stopniu inspirowany wcześniejszymi pracami jej Promotora, w których po raz pierwszy zademonstrowano, że wysokie

statyczne pole elektryczne ma istotny wpływ na proces krystalizacji w prostych polarnych układach molekularnych, takich jak na przykład węglan winylu propylenu. Krystalizacja indukowana polem jest zdumiewającym odkryciem, ponieważ w przypadku większości materiałów molekularnych poddanych działaniu silnych pól elektrycznych energia potencjalna do ustawienia dipola w kierunku pola jest zawsze znacznie mniejsza w porównaniu z energią cieplną. Obiektem wybranym do badań w aktualnej rozprawie doktorskiej jest węglan winylu etylenu (VEC) reprezentujący silnie polarną pochodną węglanu propylenu zawierającą w swojej strukturze podstawnik winylowy. Podstawową metodą badawczą procesu krystalizacji stanowi tu spektroskopia dielektryczna stosowana w warunkach przyłożonego pola elektrycznego, zarówno statycznego jak i zmiennego o różnej amplitudzie i częstotliwości. Jako kluczowe kroki do realizacji celów rozprawy Doktorant wymienia: (i) charakteryzację wpływu wysokiego przemiennego pola elektrycznego na krystalizację VEC, w tym zależność procesu krystalizacji od częstotliwości i amplitudy przyłożonego pola elektrycznego; (ii) analiza wpływu statycznego i przemiennego pola elektrycznego na kinetykę krystalizacji VEC w różnych temperaturach; (iii) zbadanie wpływu silnego pola elektrycznego na zachowanie temperaturowe szybkości krystalizacji; (iv) weryfikacja stabilności krystalicznych odmian polimorficznych indukowanych polem. Zdaniem recenzenta wybór zarówno obiektu badań jak i stosowanych technik doświadczalnych jest właściwy i adekwatny do celów określonych w rozprawie doktorskiej. Reasumując stwierdzam, że podjęta przez mgra Daniela Duarte tematyka rozprawy została wybrana trafnie i jest aktualną a sama praca doktorska reprezentuje *oryginalne rozwiązanie problemu naukowego*. W tym sensie jest ona zgodna z art.187 ust.2 Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2018 r. poz.1668 ze zm.).

2. Charakterystyka struktury recenzowanej rozprawy, udział w badaniach oraz publikacjach naukowych

Rozprawa doktorska mgra Daniela Duarte w rozumieniu art.187 ust.3 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2018 r. poz.1668 ze zm.) stanowi *prace pisemną w postaci zbioru opublikowanych i powiązanych tematycznie artykułów naukowych wraz z przewodnikiem w języku*

angielskim. Do rozprawy dołącza się streszczenie w języku polskim. Zbiór publikacji zawiera 4 artykuły współautorskie opublikowanych w czasopismach z listy JCR:

[A1] Duarte, D.M.; Richert, R.; Adrjanowicz, K. Frequency of the AC Electric Field Determines How a Molecular Liquid Crystallizes, *J. Phys. Chem. Lett.* 2020, 11, 10, 3975–3979

Impact Factor (year publication): 6.710

Number of points from MNiSW list (2021): 200

[A2] Duarte, D.M.; Richert, R.; Adrjanowicz, K. Watching the Polymorphic Transition from a Field-Induced to a Stable Crystal by Dielectric Techniques, *Cryst. Growth Des.* 2020, 20, 5406-5412

Impact Factor (year publication): 4.089

Number of points from MNiSW list (2021): 100

[A3] Duarte, D.M.; Richert, R.; Adrjanowicz, K. AC versus DC field effects on the crystallization behavior of a molecular liquid, vinyl ethylene carbonate (VEC), *Phys. Chem Chem. Phys.*, 2021, 23, 498

Impact Factor (year publication): 3.430

Number of points from MNiSW list (2021): 100

[A4] Duarte, D.M.; Richert, R.; Adrjanowicz, K. Bimodal Crystallization Rate Curves of a Molecular Liquid with Field-Induced Polymorphism, *J. Molecular Liquid*, 2021, 342, 117419

Impact Factor (year publication): 6.165

Number of points from MNiSW list (2021): 100

Doktorant nie określa procentowego udziału w poszczególnych publikacjach współautorskich. Zgodnie z oświadczeniami dołączonymi do rozprawy doktorskiej jego wkład w powstanie tych prac polegał na wykonaniu pomiarów, analizie danych oraz przygotowaniu manuskryptów artykułów. Biorąc pod uwagę powyższe oraz przedstawione oświadczenia reszty współautorów można stwierdzić, że udział Doktoranta w wymienionych wyżej publikacjach jest *dominujący*.

Temat rozprawy doktorskiej był realizowany w ramach projektu SONATA BIS Narodowego Centrum Nauki pt. „Zachowanie materiałów formujących stan szklisty w obecności silnego pola elektrycznego – dynamika w obszarze odpowiedzi nieliniowej i indukowane zewnętrznym polem elektrycznym zmiany w tendencji do krystalizacji” na podstawie umowy UMO-2017/26/E/ST3/00077.

3. Ocena merytoryczna rozprawy doktorskiej

W publikacji [A1] zaprezentowano wyniki wpływu przemiennego pola elektrycznego na proces krystalizacji VEC. Badania te należy rozpatrywać jak kontynuację podobnego rodzaju doświadczeń zapoczątkowanych we wcześniejszej pracy K. Adrijanowicz *i in.* [Phys. Chem. Chem. Phys. 20 (2018) 925], mianowicie dielektrycznych badań krystalizacji VEC w obecności statycznego pola elektrycznego. W mojej opinii badanie procesów krystalizacji w obecności zmiennego pola elektrycznego stanowi znaczący postęp w zrozumieniu mechanizmów krystalizacji. Istotna tu jest eksploracja procesu krystalizacji w zależności od częstotliwości i amplitudy przemiennego pola elektrycznego przyłożonego do próbki. Szybkość krystalizacji wzrasta wraz ze wzrostem amplitudy pola elektrycznego, przy czym krystalizacja zachodzi jedynie w zakresie częstotliwości, który jest co najmniej 5 dekad poniżej od charakterystycznej częstotliwości relaksacji dipolowej spowodowanej reorientacją molekularną. Jako najbardziej prawdopodobną przyczynę takiego zachowania częstotliwościowego wymienia się dynamikę orientacyjną nanokrystalitów ($r < 3$ nm) dla których redukcja energii swobodnej w obecności pola elektrycznego wspomaga proces nukleacji (zarodkowania) określonej odmiany polimorficznej VEC o niższej temperaturze topnienia dzięki ich polarnej strukturze. Oznacza to, że pole elektryczne raczej sprzyja pojawieniu się takiej polarnej odmiany polimorficznej, a nie modyfikuje proces krystalizacji który by skutkował realizacji niepolarniej struktury krystalicznej. W aspekcie praktycznym krystalizacja w przemiennym polu elektrycznym może być rozpatrywana jako nowa strategia kontrolowania technologii krystalizacji substancji organicznych w kontekście inżynierii materiałowej i zastosowań farmaceutycznych.

W publikacji [A2] przedstawiono badania dielektryczne które są skupione na przejściu polimorficznym od metastabilnej struktury krystalicznej, indukowanej elektrycznym polem zewnętrznym, do stabilnej struktury krystalicznej, realizowanej w przypadku braku pola elektrycznego. Stosowano przy tym dwa różne protokoły zmiany temperatury różniące się temperaturą schłodzenia próbki (T_{min}) w fazie początkowej eksperymentu, określonych w artykule jako protokół A ($T_{min} = T_g + 2$ K) i protokół B ($T_{min} = 198$ K = $T_g + 27$ K). Warto zaznaczyć, że w przypadku braku pola elektrycznego VEC wykazuje stabilną strukturę krystaliczną bez oznak polimorfizmu, która topi się przy $T_{m,s} = 227$ K. Niewątpliwie ciekawym wynikiem tej pracy jest

pojawienie się metastabilnej odmiany polimorficznej VEC która może być zarodkowana i wydajnie hodowana w temperaturze $T_c = 198$ K (protokół B). W rezultacie szybkość zarodkowania stabilnego polimorfu jest znikoma a indukowaną polem metastabilną strukturę krystaliczną można uzyskać z wysoką czystością polimorficzną. Sytuacja jednak istotnie zmienia się przy zastosowaniu protokołu A, gdyż zbliżenie się do temperatury przejścia szklistego T_g skutkuje zarodkowaniu stabilnej struktury polimorficznej, przy czym ten wynik jest niezależny od pola elektrycznego. Ponieważ przenikalność dielektryczna liniowo zależy od frakcji pojemnościowych obecnych odmian polimorficznych, pozwala to na bezpośrednią obserwację przejścia polimorficznego w czasie rzeczywistym. Przedstawione w artykule wyniki wskazują zatem na niezwykłą skuteczność technik dielektrycznych w monitorowaniu polimorficznych przejść fazowych.

Publikację [A3] można uznać za kontynuację prac [A1] oraz [A2]. Stosując różne protokoły zmiany temperatury badano wpływ przemiennego pola elektrycznego o różnej amplitudzie i częstotliwości na kinetykę krystalizacji VEC a także na końcowy produkt krystaliczny. Szczególną uwagę zwraca się na analizę różnicy w oddziaływaniu pól przemiennych i statycznych. W porównaniu z polami przemiennymi, statyczni pola elektryczne prowadzą do bardziej poważnej akumulacji jonów domieszek w pobliżu elektrod, prawdopodobnie wpływając na zachowanie krystalizacji. Dostrajając amplitudę i częstotliwość przemiennego pola elektrycznego, szybkość krystalizacji można modyfikować, przy czym wynikiem krystalizacji może być pożądana odmiana polimorficzna o wysokiej czystości. Istotnym wynikiem tych badań jest stwierdzenie, że przemiennie pola elektryczne o niskiej częstotliwości skracają czas wytwarzania faz polimorficznych, sprzyjają procesowi nukleacji w pobliżu temperatury przejścia szklistego oraz wpływają na szybkość krystalizacji, czyli analogicznie, jak ma to miejsce w przypadku pola statycznego. Stąd oczywiste jest, że statyczne pola elektryczne można zastąpić przemiennymi polami elektrycznymi o niskiej częstotliwości, co ma istotne znaczenie praktyczne np. w wypadku próbek z ruchomymi ładunkami i wynikającą z tego przewodnością.

W **publikacji [A4]** przedstawiono badania wpływu przemiennego pola elektrycznego na ogólną kinetykę krystalizacji VEC w szerokim zakresie temperatur, przy czym szczególna uwaga koncentruje się na metastabilnym molekularnym układzie polimorficznym indukowanym polem. Udział objętościowy takiego polimorfu jest kontrolowany ustawieniem parametrów przemiennego pola elektrycznego, tj.

częstotliwości i amplitudy. Wyniki badań wskazują, że maksimum szybkości krystalizacji metastabilnej fazy polimorficznej VEC, indukowanej przemiennym polem elektrycznym, znajduje się w niższych temperaturach w porównaniu z krystalizacją polimorfa stabilnego. Stwierdzono przy tym, że przemienne pole elektryczne nie ma wpływu na temperaturę odpowiadającą maksimum szybkości krystalizacji polimorfa stabilnego, jednak szybkość krystalizacji zależy od jego amplitudy.

W mojej opinii mgr Daniel Duarte wykazał się dostateczną ogólną wiedzą w zakresie fizyki, w tym szczegółową wiedzą w zakresie spektroskopii dielektrycznej oraz jej stosowania do badań przemian fazowych w układach molekularnych, zdolności wykonywania eksperymentów oraz trafnej interpretacji wyników.

W trakcie analizy pracy doktorskiej nasunęło mi się także kilka uwag. Mają one charakter dyskusyjny i nie wpływają na moją pozytywną ocenę rozprawy. Istotnymi problemami dla bardziej pogłębionej interpretacji wyników są:

- brak jakichkolwiek danych odnośnie struktur krystalicznych odmian polimorficznych realizowanych w VEC przy niskich temperaturach, zarówno stabilnej jak i tej metastabilnej indukowanej polem elektrycznym. Badania rentgenowskie byłyby tu jak najbardziej wskazane, ponieważ w sposób jednoznaczny mogłyby potwierdzić istnienie wspomnianych wyżej odmian polimorficznych, określić ich strukturę krystaliczną oraz symetrię.
- brak regularnych badań charakterystyk częstotliwościowych zespolonej przenikalności dielektrycznej VEC w szerokim zakresie temperatur i częstotliwości ($\varepsilon^*(\omega, T) = \varepsilon'(\omega, T) + i\varepsilon''(\omega, T)$) w celu eksploracji własności relaksacyjnych krystalicznych odmian polimorficznych, realizowanych zarówno w polu elektrycznym jak i bez pola. Badania te mogli by w sposób bardziej dokładny scharakteryzować własności relaksacyjne zarówno stabilnej jak i metastabilnej struktur polimorficznych VEC, uzyskać charakterystyczne parametry relaksacyjne w tych fazach, w tym czasy relaksacji strukturalnej.
- niejasnym jest stan próbek VEC w wymienionych odmianach polimorficznych. Są one polikrystaliczne czy monokrystaliczne? Jeżeli monokrystaliczne to byłyby tu jak najbardziej wskazane badania dielektryczne w różnych kierunkach przyłożonego pola pomiarowego, przynajmniej w kierunkach

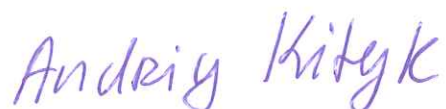
równoległym oraz prostopadłym do przyłożonego statycznego lub przemiennego pola elektrycznego.

Wymienione wyżej uwagi nie mają charakteru negującego wysoką wartość pracy doktorskiej, można i należy z nimi polemizować.

4. Podsumowanie

Zdaniem recenzenta przedłożona rozprawa *spełnia* warunki określone w art.186 oraz art.187 Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2018 r. poz.1668 ze zm.). W zakresie osiągnięć naukowo-badawczych mgr Daniel Duarte jest współautorem 7 publikacji umieszczonych w wykazach JCR oraz MEiN i opatrzonych IF, w tym 4 tematycznie powiązane publikacji z zakresu rozprawy doktorskiej. Doktorant prezentował wyniki badań na konferencjach krajowych i zagranicznych, jest aktywny w zakresie inicjatyw badawczych, w tym realizacji grantów badawczych, wykazuje umiejętności w zakresie samodzielnego prowadzenia pracy naukowej, łącznie z budową stanowisk pomiarowych, planowaniem i realizacją eksperymentów. Analiza treści zbioru opublikowanych i powiązanych tematycznie artykułów naukowych, będących przedmiotem rozprawy doktorskiej, pokazuje, że cykl ten spełnia warunki oryginalnego rozwiązania problemu naukowego jakim jest zastosowanie spektroskopii dielektrycznej do eksploracji zjawiska krystalizacji w polarnych cieczach molekularnych.

Reasumując, stwierdzam, że recenzowana rozprawa doktorska mgra Daniela Duarte pt. "Impact of the High Electric Field on the Crystallization Behavior of a Molecular Liquid, Vinyl Ethylene Carbonate" **spełnia** wymogi stawiane rozprawom doktorskim w Ustawie. Wnioskuje do Rady Instytutu Fizyki Uniwersytetu Śląskiego o jej dopuszczenie do publicznej obrony.



Andriy Kityk

Lwów, 03.02.2022r.

Prof., dr hab. inż. Andriy Kityk
Politechnika Częstochowska
Wydział Elektryczny
Al. Armii Krajowej 17
42-218 Częstochowa

Wniosek

o wyróżnienie rozprawy doktorskiej mgra Daniela Duarte pt. "Impact of the High Electric Field on the Crystallization Behavior of a Molecular Liquid, Vinyl Ethylene Carbonate"

W nawiązaniu do recenzowanej przeze mnie rozprawy doktorskiej mgra Daniela Duarte niniejszym wnioskuję o przyznanie jej wyróżnienia. Zarówno tematykę badawczą jak i uzyskane wyniki należy uznać za niezwykle ważne dla zrozumienia mechanizmów krystalizacji zachodzących w polarnych cieczach molekularnych w obecności statycznego oraz przemiennego pola elektrycznego. W aspekcie praktycznym otwiera to realne możliwości do kontrolowania procesu krystalizacji mające istotne znaczenie w farmaceutyce oraz biotechnologii. W sensie merytorycznym na wyróżnienie zasługują szczególnie badania wpływu wysokiego przemiennego pola elektrycznego na proces krystalizacji cieczy polarnej VEC (węglan winylu etylenu), w tym zależność jej od częstotliwości i amplitudy przyłożonego pola elektrycznego, analiza wpływu statycznego i przemiennego pola elektrycznego na kinetykę krystalizacji, weryfikacja stabilności krystalicznych odmian polimorficznych indukowanych polem. Wyniki tych badań zaprezentowano w czterech publikacjach współautorskich opublikowanych w renomowanych wysoko punktowanych czasopismach z listy JCR. Reasumując, jako recenzent stwierdzam, że rozprawa doktorska mgra Daniela Duarte pt. "Impact of the High Electric Field on the Crystallization Behavior of a Molecular Liquid, Vinyl Ethylene Carbonate", wykonana w Instytucie Fizyki Uniwersytetu Śląskiego pod kierunkiem dr hab. Karoliny Adrjanowicz, zasługuje na wyróżnienie.



Andriy Kityk