



dr hab. Mirosław Gałązka, prof. IFJ PAN
Zakład Badań Strukturalnych
Oddział Fizyki Materii Skondensowanej
Instytut Fizyki Jądrowej
im. Henryka Niewodniczańskiego
Polskiej Akademii Nauk
ul. E. Radzikowskiego 152
31-342 Kraków

Kraków, 25.01.2022 r.

Recenzja rozprawy doktorskiej
pt. „*Impact of the High Electric Field on the Crystallization Behavior
of a Molecular Liquid, Vinyl Ethylene Carbonate*”
napisanej przez **mgr. Daniela Duarte**
pod kierunkiem **dr hab. Karoliny Adrjanowicz, prof. UŚ**

Rozprawa doktorska **mgr. Daniela Duarte** pt. „*Impact of the High Electric Field on the Crystallization Behavior of a Molecular Liquid, Vinyl Ethylene Carbonate*”, pod kierunkiem dr hab. Karoliny Adrjanowicz, prof. UŚ, wykonana została w Instytucie Fizyki im. Augusta Chełkowskiego, Wydziału Nauk Ścisłych i Technicznych, Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach. Dysertacja powstała dzięki wsparciu finansowemu w ramach projektu SONATA BIS Narodowego Centrum Nauki „*Zachowanie materiałów formujących stan szklisty w obecności silnego pola elektrycznego – dynamika w obszarze odpowiedzi nieliniowej i indykowane zewnętrznym polem elektrycznym zmiany w tendencji do krystalizacji*”, której kierownikiem jest dr hab. Karolina Adrjanowicz. Mgr Duarte jest współautorem, oprócz czterech prac stanowiących niniejszą rozprawę doktorską, w sumie siedmiu prac naukowych opublikowanych w bardzo dobrych czasopismach (znajdujących się na liście *Journal Citation Report*) dla których wartość współczynnika wpływu (ang. *Impact Factor*) mieści się w granicach od 3,430 do 6,710. Wyniki badań będących przedmiotem rozprawy doktorskiej były prezentowane na konferencjach międzynarodowych w formie plakatu i referatu, za który Doktorant otrzymał nagrodę. Przedstawiona do recenzji dysertacja składa się łącznie z 83 stron: w tym przewodnika (dziesięć stron nienumerowanych oraz strony 1-44), czterech artykułów naukowych zamieszczonych na stronach 45-69 oraz oświadczeń autora i współautorów znajdujących się na stronach 70-73 rozprawy doktorskiej. Praca zawiera 35 rysunków, przy czym 9 rysunków jest jednopanelowych, a 13 – dwupanelowych.

Rozprawa składa się z: abstraktu w języku angielskim (dwie strony), abstraktu w języku polskim (dwie strony, nazwanym *Streszczeniem*), spisu treści (jedna strona), przedstawionej motywacji (dwie strony, strony 1-2 niniejszej pracy), celu pracy (jedna strona, str. 3), spisu publikacji stanowiących przedstawioną pracę (jedna strona, str. 4), pozostałej działalności



naukowej zawierającej spis pozostałych opublikowanych prac naukowych oraz wystąpień konferencyjnych na jakich przedstawione zostały wyniki badań (jedna strona, str. 5), wprowadzenia zawierającego trzy podrozdziały (jako rozdział 1, str. 6-17), rozdziału 2 w którym zebrane są wyniki i przeprowadzona dyskusja a składającego się z trzech podrozdziałów (str. 18-38), rozdziału 3 zawierającego wnioski i podsumowanie otrzymanych wyników (str. 39-41), spisu literatury (str. 42-44) – zawierającego 40 pozycji (tylko 9 pozycji pochodzi sprzed roku 2000 i są to odwołania do oryginalnych prac – na przykład prace M. Avramiego), załączonych czterech prac będących częścią rozprawy, a mianowicie: (i) pracy pt. „*Frequency of the AC Electric Field Determines How a Molecular Liquid Crystallizes*” autorstwa D.M. Duarte, R. Richert, K. Adrjanowicz, opublikowanej w *J. Phys. Chem. Lett.* **11** (2020) 3975-3979 (dalej oznaczanej jako [A1], oznakowanie przyjęte z recenzowanej dysertacji) zawartej na str. 46-50; (ii) pracy pt. „*Watching the Polymorphic Transition from a Field-Induced to a Stable Crystal by Dielectric Techniques*” autorstwa D.M. Duarte, R. Richert, K. Adrjanowicz, opublikowanej w *Cryst. Growth Des.* **20** (2020), 5406-5412 (oznaczanej jako [A2]) zawartej na str. 51-57; (iii) pracy pt. „*AC versus DC field effects on the crystallization behavior of a molecular liquid, vinyl ethylene carbonate (VEC)*” autorstwa D.M. Duarte, R. Richert, K. Adrjanowicz, opublikowanej w *Phys. Chem. Chem. Phys.* **23** (2021) 498 (oznaczanej jako [A3]) zawartej na str. 58-64; (iv) pracy pt. „*Bimodal Crystallization Rate Curves of a Molecular Liquid with Field-Induced Polymorphism*” autorstwa D.M. Duarte, R. Richert, K. Adrjanowicz, opublikowanej w *J. Mol. Liq.* **342** (2021) 117419 (oznaczanej jako [A4]) zawartej na str. 65-69 oraz oświadczenia autora (strona 71) i oświadczeń dwóch współautorów – dr hab. Karoliny Adrjanowicz (str. 72) oraz dr hab. Ranko Richerta (strona 73). Całą rozprawę napisano w języku angielskim, poza *Streszczeniem* (w języku polskim).

OPIS MERYTORYCZNY:

Motywacją recenzowanej pracy, jak pisze sam Autor, było, między innymi, przedstawienie dogłębnej charakterystyki w jaki sposób pole elektryczne o dużej amplitudzie (którego źródłem jest prąd przemienny o różnych częstotliwościach lub prąd stały) wpływa na proces krystalizacji „prostych” związków molekularnych. Tutaj określenie „prostych” (z ang. *simple*) oznacza związki posiadające prostą budowę molekularną. Mgr D. Duarte dążył aby przedstawione artykuły naukowe [A1-A4] oraz rozprawa doktorska były „kompleksowym przewodnikiem” stymulującym przyszłe eksperymenty dotyczące zastosowania pola elektrycznego o dużej amplitudzie do kontrolowania krystalizacji różnych związków molekularnych. W moim odczuciu oceniana rozprawa doktorska jest nie tylko swoistym „przewodnikiem” czy szczegółowym raportem z przeprowadzonych dobrze zaplanowanych licznych doświadczeń, ale także wartościowym dziełem naukowym przedstawiającym otrzymane wyniki i opisującym, do tej pory słabo poznany, wpływ pola elektrycznego na proces krystalizacji, zarodkowania i wzrostu krystalitów jak także indukowanie nowego polimorfu badanego związku. Głównymi celami recenzowanej rozprawy są, między innymi; zbadanie wpływu pól elektrycznych, których źródłem jest prąd przemienny o dużej amplitudzie napięcia i różnych częstotliwościach (wartość natężenia/napięcia prądu zmienia się jak funkcja sinus), na proces krystalizacji związków molekularnych w różnych temperaturach mniejszych



od temperatury topnienia a większych od temperatury witrifikacji (temperatury przemiany szklistej); porównanie procesów krystalizacji przeprowadzonych w różnych temperaturach w obecności przemiennego lub stałego pola elektrycznego (o dużej amplitudzie); zbadanie czy zewnętrzne pole elektryczne ma wpływ na proces zarodkowania i wzrostu krystalitów oraz czy można poprzez przyłożenie pola elektrycznego (przemiennego albo stałego) indukować powstanie nowego polimorfu i jak stabilny jest polimorf indukowany polem elektrycznym. Badanie stabilności nowej formy związków molekularnych ma kluczowe znaczenie, między innymi, w przemyśle farmaceutycznym, ponieważ wciąż poszukiwane są nowe stabilne fazy lepiej rozpuszczalne (w wodzie, w kwasie żołądkowym, itp.) oraz posiadające lepszą biodostępność. Temat podjęty przez mgr. Duarte jest bardzo ciekawy, doskonale wpisuje się w rozwijane kierunki badań w nauce, nie tylko z poznawczego punktu widzenia ale i z możliwego aplikacyjnego charakteru przedstawionych badań, a także, co warto podkreślić, eksplorujący do tej pory słabo poznany obszar nauki jakim jest proces krystalizacji i indukowania nowych form (polimorfów) pod wpływem zewnętrznego pola elektrycznego. Motywacja badań naukowych oraz cele rozprawy doktorskiej zostały szczegółowo przedstawione w rozdziałach *Motivation* oraz *The aim of the thesis*.

Rozdział pierwszy zatytułowany *Introduction* zawiera ogólny wstęp wprowadzający czytelnika do tematyki rozprawy, a między innymi opis własności stanu szklistego (zawarty w podrozdziale *1.1. Glass Transition*) oraz sposoby otrzymywania stanu szklistego (w głównej mierze Doktorant skupia się na szkle fazy izotropowej ciekłej, która może być otrzymana w badanym związku molekularnym). W drugim podrozdziale, zatytułowanym *Crystallization* (podrozdział 1.2), autor bardzo szczegółowo opisuje proces krystalizacji, zarodkowania i wzrostu krystalitów, wpływu zewnętrznego pola elektrycznego na proces krystalizacji (w oparciu o literaturę naukową) i możliwego zastosowania tegoż procesu w przemyśle spożywczym czy inżynierii materiałowej. Trzeci podrozdział, zatytułowany *Dielectric Spectroscopy* (podrozdział 1.3), bardzo dokładnie opisuje metodę Szerokopasmowej Spektroskopii Dielektrycznej (BDS), zachowania się materiałów polarnych w zewnętrznych polach elektrycznych (stałym i przemiennym). Co więcej podrozdział ten wprowadza czytelnika w arkana pomiarów odpowiedzi dielektrycznej nie tylko dla standardowych procedur używanych w metodzie BDS, ale także z zastosowaniem silnych pól elektrycznych (pól elektrycznych o dużej amplitudzie). Wszystkie wspomniane podrozdziały są bogato zaopatrzone w cytowania do starannie wyselekcjonowanych pozycji literaturowych. Niestety omawiane podrozdziały zawierają drobne niedociągnięcia redakcyjne (zebrane na stronach 7-10 tej recenzji). Jednak na tym etapie należy podkreślić, że wspomniane niedociągnięcia redakcyjne w żaden sposób nie obniżają naukowej wagi przedstawionej rozprawy doktorskiej.

Rozdział 2 zatytułowany *Results and Discussion* składa się z trzech podrozdziałów i zawiera opis przeprowadzanych doświadczeń w różnych warunkach zewnętrznych, to znaczy dla różnych temperatur krystalizacji w obecności lub bez zewnętrznego pola elektrycznego oraz z zastosowaniem różnych wariantów osiągnięcia temperatury krystalizacji, to jest ochładzanie z fazy izotropowej ciekłej wprost do zadanej temperatury krystalizacji bądź do temperatury bliskiej temperaturze witrifikacji i ogrzanie do zadanej temperatury krystalizacji. Rozdział ten jest głównym trzonem recenzowanej dysertacji i zawiera opis



wyników opublikowanych w artykułach [A1-A4] zawartych w tym dziele. Jako materiał doświadczalny Doktorant wybrał węglan winyloetylenowy (ang. *vinyl ethylene carbonate*) oznaczany dalej jako VEC, który jest bardzo dobrym materiałem szklotwórczym.

W podrozdziale 2.1 zatytułowanym *Effect of High AC Field on Crystallization* Doktorant opisał wpływ pola elektrycznego na krystalizację polarnego związku molekularnego VEC. Opisał dwie procedury (w dysertacji określone mianem „*protocols*”) wykonania pomiarów odpowiedzi dielektrycznej, dalej dla uproszczenia nazywane procedurą „A” oraz procedurą „B”. Wnioski przedstawione w tym podrozdziale zostały opublikowane w pracach [A1] i [A3]. Dla procedury „A” próbka z fazy izotropowej ciekłej jest ochładzana wprost do temperatury 198 K (o 27 K wyższej od temperatury witrifikacji). W tej temperaturze następuje krystalizacja w obecności zewnętrznego pola elektrycznego (o dużej amplitudzie, przy czym zastosowano kilka wybranych amplitud pól elektrycznych z zakresu do około 180 kV/cm, których częstotliwości mieściły się w zakresie od 56,2 mHz do 10 kHz), a następnie próbka jest ogrzewana do temperatury 243 K (temperatury początkowej). Zastosowanie takiej procedury pomiarowej pozwoliło na wyznaczenie nie tylko czasu potrzebnego na pełne skryształizowanie próbki w temperaturze 198 K, jako funkcji amplitudy i częstotliwości zewnętrznego pola elektrycznego, ale także, po dopasowaniu równania Avramiego, wyliczenie charakterystycznego czasu krystalizacji τ_{cry} (lub jego odwrotności – tempa krystalizacji k) jak również współczynnika Avramiego n zależnego od wymiarowości i geometrii wzrostu krystalitów. Ważnym wnioskiem wynikającym z opisanej procedury pomiarowej jest zależność charakterystycznego czasu krystalizacji oraz współczynnika n od amplitudy zewnętrznego pola elektrycznego i jego częstotliwości. Mianowicie, dla małych wartości częstotliwości (dążących do 0 Hz) lub dla dużych wartości amplitudy zewnętrznego pola elektrycznego (większych od 150 kV/cm) charakterystyczny czas krystalizacji jest o jeden rząd wielkości mniejszy niż dla dużych wartości częstotliwości (większych od około 100 Hz) lub dla małej amplitudy zewnętrznego pola elektrycznego (mniejszej od około 50 kV/cm). Co więcej, dla większych wartości charakterystycznego czasu krystalizacji współczynnik n wynosi około 3,6; co wskazuje na sferyczny wzrost krystalitów, natomiast dla mniejszych wartości charakterystycznego czasu krystalizacji współczynnik n dąży do wartości 1,5; co sugeruje prętopodobną morfologię krystalitów wzrastających z szybko tworzących się zarodków. Bardzo ważnym wnioskiem, przedstawionym przez Doktoranta, jest także pokazanie wpływu zarówno amplitudy jak i częstotliwości zewnętrznego pola elektrycznego na otrzymanie nowej formy polimorficznej, nazwanej ‘polimorfem indukowanym polem (elektrycznym)’ (tłumaczenie z języka angielskiego ‘*field-induced polymorph*’). Jak zostało to pokazane dla małej wartości amplitudy pola elektrycznego (560 mHz dla pola 80 kV/cm) lub dla silnego pola elektrycznego (dla 130 kV/cm nawet dla częstotliwości 56,2 Hz) jest możliwe otrzymanie tylko formy polimorficznej, której temperatura topnienia wynosi około 208,5 K (około 19 K niższa od temperatury topnienia „zwykłej” formy polimorficznej). Natomiast dla dużych częstotliwości (56,2 Hz dla pola elektrycznego 80 kV/cm) lub dla małych wartości amplitudy pola elektrycznego otrzymuje się tylko „zwykłą” formę polimorficzną (taką samą jaką otrzyma się dla krystalizacji bez zewnętrznego pola elektrycznego, można ją także nazywać formą „standardową”, „podstawową” bądź „normalną”, ang. *ordinary*). Możliwe jest także



otrzymanie mieszaniny obydwu form polimorficznych. Tutaj warto zaznaczyć, co niestety nie zostało dokładnie opisane, że stabilność otrzymanej mieszaniny obydwu form, jak i procentowa zawartość poszczególnych komponentów wspomnianej mieszaniny, ściśle zależy od wartości obydwu parametrów zewnętrznego pola elektrycznego – jego amplitudy jak i częstotliwości. Pomiar przeprowadzono dla elektrod wykonanych ze stali nierdzewnej oraz tytanu. Materiał z jakiego wykonane są elektrody nieznacznie wpływa na wartości otrzymywanych parametrów, to znaczy charakterystycznego czasu krystalizacji jak i wymiarowości i geometrii procesu krystalizacji. Kolejna opisana procedura pomiarowa (procedura „B”) polegała na szybkim ochłodzeniu próbki z temperatury 243 K do temperatury o 2 K wyższej od temperatury witrifikacji, włączeniu zewnętrznego pola elektrycznego o różnych wartościach amplitudy (130 lub 180 kV/cm) i częstotliwości (10 lub 30 mHz) na jedną godzinę, następnie ogrzaniu próbki do temperatury 198 K, w której oczekiwano na pełną krystalizację próbki i ostatecznie wolnym ogrzaniu do temperatury początkowej (243 K). Do obserwacji zachowania się próbki w poszczególnych fazach zastosowanej procedury pomiarowej użyto metody BDS. Jak zostało pokazane dla częstotliwości 10 mHz (dla obydwu wartości amplitudy pola elektrycznego) otrzymano tylko polimorf indukowany polem elektrycznym. Natomiast dla częstotliwości 30 mHz – tylko „zwykły” polimorf. W recenzowanym podrozdziale Doktorant pokazał, jak amplituda i częstotliwość przyłożonego zewnętrznego pola elektrycznego wpływają na kinetykę krystalizacji i morfologię wzrastających krystalitów. Ponadto mgr Duarte wykazał, w przemyślny sposób dobierając procedury pomiarowe, że jest możliwe ingerowanie w „produkt końcowy” – poddanie badanego związku działaniu przemiennej pól elektrycznych o określonej wartości amplitudy lub częstotliwości nie tylko indukuje krystalizację, ale faworyzuje powstaniu nowej, do tej pory nieobserwowanej, formy polimorficznej.

Podrozdział 2.2 zatytułowany *Effect of Electric Field on Crystallization Rate Curves*, przedstawia wnioski wynikające z przeprowadzonych badań opublikowanych w pracy [A4]. Opisana procedura pomiarowa – procedura „C” – skonstruowana jest jak procedura „B” z jednym wyjątkiem – po godzinnym przetrzymaniu próbki w temperaturze 173 K w obecności zewnętrznego przemiennego pola elektrycznego o różnych wartościach amplitudy (100, 160 kV/cm) i częstotliwości (10 mHz, 100 mHz, 1 Hz), lub dla stałego pola elektrycznego (o amplitudzie 100 lub 200 kV/cm), ogrzano ją do różnych temperatur, z przedziału pomiędzy 193 K a 223 K, w których oczekiwano na krystalizację. Dla zewnętrznego pola elektrycznego dla częstotliwości mniejszych od 100 mHz możliwe jest otrzymanie polimorfu indukowanego polem elektrycznym. W związku z tym obserwuje się dwa maksima szybkości krystalizacji. Szybkość krystalizacji wzrasta, gdy amplituda zewnętrznego (stałego bądź przemiennego) pola elektrycznego wzrasta (dla ustalonej wartości częstotliwości) lub gdy częstotliwość pola elektrycznego maleje (dla ustalonej wartości amplitudy pola elektrycznego). Natomiast na wartość parametru n , opisującego wymiarowość jak i geometrię procesu krystalizacji/narastania krystalitów, wpływa jedynie, w znaczący sposób, wartość amplitudy zewnętrznego pola elektrycznego – wraz ze wzrostem wspomnianej amplitudy wzrasta wartość parametru n . Bardzo ważną odpowiedź przyniosły badania odpowiedzi dielektrycznej VEC dla wolnego ogrzewania (z tempem 1 K/min.) próbki z temperatur w których oczekiwano



na całkowitą krystalizację do temperatury 243 K. Dla przypadków braku zewnętrznego pola elektrycznego oraz dla zewnętrznych pól elektrycznych o dużej wartości częstotliwości, to znaczy 1 Hz (brakuje adnotacji w pracy „oraz wyższych częstotliwości”), dla wybranych temperatur krystalizacji zaobserwowano tylko jeden proces topnienia – charakterystyczny dla „zwykłego” polimorfu, to jest około 227 K. Natomiast dla częstotliwości zewnętrznego pola elektrycznego mniejszych od 100 mHz oraz dla temperatur krystalizacji mniejszych od 208 K, to jest dla temperatur 193 K, 198 K i 203 K, zaobserwowano dodatkowy proces topnienia w temperaturze około 208 K – charakterystyczny dla polimorfu indukowanego polem elektrycznym. Ze względu na obecność krystalitów (zarodków) „zwykłej” formy polimorficznej (których objętość zależy od amplitudy i częstotliwości zewnętrznego pola elektrycznego, jak również temperatury krystalizacji) dalsze ogrzewanie pokazuje proces topnienia w temperaturze 227 K. Należy zaakcentować przemyślany sposób doboru warunków przeprowadzenia doświadczenia tak, aby uniknąć, między innymi, przebiecia lub spalenia próbki. Dowodzi to iż Doktorant bardzo dobrze opanował warsztat doświadczalny i z łatwością porusza się w omawianych zagadnieniach fizycznych.

Ostatni podrozdział – 2.3 – zatytułowany *Stability of the Field-Induced Polymorph* zawiera wyniki badań przedstawione głównie w pracy [A2]. W tym podrozdziale podjęty został bardzo ważny temat – dotyczący stabilności nowej formy polimorficznej indukowanej polem elektrycznym. W tym celu Doktorant zaproponował dwie procedury przeprowadzenia doświadczeń. Procedura „D” polegała na bardzo szybkim ochłodzeniu próbki (z tempem około 10 K/min., z pracy [A2]) z temperatury 243 K do temperatury o 2 K wyższej od temperatury witrifikacji, a następnie szybkim ogrzaniu do temperatury krystalizacji 198 K, w której włączone zostało zewnętrzne pole elektryczne o amplitudzie około 80 kV/cm z częstotliwością 5,62 Hz (dla pola przemiennego) lub 0 Hz (dla pola stałego). Po zakończeniu procesu krystalizacji próbka przetrzymywana była w obecności bądź bez zewnętrznego pola elektrycznego (o amplitudzie około 80 kV/cm i częstotliwości 5,62 Hz) przez okres od 0 do 72 godzin. Następnie skryształizowana próbka poddana została wolnemu ogrzewaniu do temperatury 243 K. Planując inną procedurę badawczą, procedurę „E”, mgr Duarte chciał uniknąć możliwości otrzymania „zwykłego” polimorfu. Dlatego próbka VEC została bardzo szybko ochłodzona (tak jak w przypadku poprzednich procedur z tempem około 10 K/min.) wprost do temperatury krystalizacji 198 K. Dalsze kroki postępowania pozostały takie same jak w procedurze „D”. Na wszystkich szczeblach zaplanowanych procedur pomiarowych Doktorant używał metody BDS do pomiaru odpowiedzi dielektrycznej układu. Doktorant wykazał, że polimorf indukowany polem elektrycznym może z czasem przekształcić się w stabilny „zwykły” kryształ VEC. W zależności od zewnętrznych warunków mających miejsce przed procesem krystalizacji, indukowany polem elektrycznym kryształ VEC można otrzymać jako kryształ zbudowany tylko z polimorfu indukowanego polem elektrycznym – zastosowana procedura „E” omijająca temperatury bliskie temperaturze witrifikacji – albo jako mieszaninę obydwu polimorfów (procedura „D”). W takim przypadku zachodzi przejście polimorficzne. Ważne jest, co zostało mocno zaakcentowane przez Doktoranta, że nie obserwuje się oznak przemian pomiędzy różnymi postaciami polimorficznymi, gdy indukowaną polem elektrycznym strukturę krystaliczną uzyskuje się przy braku postaci



„zwykłej”. Pozostawienie włączonego pola elektrycznego bądź jego wyłączenie tuż po krystalizacji nie ma wpływu na kinetykę transformacji i stabilność polimorfu.

Ostatni rozdział – rozdział 3 zatytułowany *Conclusions and Summary* – zawiera podsumowanie otrzymanych wyników, którymi są: (i) dogłębny opis wpływu amplitudy i częstotliwości zewnętrznego pola elektrycznego (w przypadku pola przemiennego obydwu wielkości, a w przypadku pola stałego – tylko amplitudy) na proces krystalizacji i morfologię narastania krystalitów związku molekularnego VEC; (ii) pokazanie, że zewnętrzne pole elektryczne o dużej amplitudzie (a w przypadku pól przemiennych o odpowiednio małych częstotliwościach) wpływają głównie na zarodkowanie, a nie na tempo wzrostu kryształów; (iii) poprzez dobór różnych procedur pomiarowych Doktorant jasno wykazał, że możliwe jest otrzymanie kryształu VEC zbudowanego tylko z polimorfu indukowanego polem elektrycznym – jest to bardzo ważne z możliwego aplikacyjnego charakteru opisanych procedur, które otwierają drogę do poszukiwania nowych form polimorficznych innych substancji (na przykład leków lub związków używanych w przemyśle spożywczym) bardziej stabilnych lub lepiej przyswajalnych przez organizm (nie tylko ludzki); (iv) dostarczenie jasnych dowodów wynikających z danych doświadczalnych pokazujących wpływ zewnętrznego pola elektrycznego (głównie o dużej amplitudzie) na ogólną kinetykę krystalizacji w szerokim zakresie temperatur dla układu molekularnego o polimorfizmie indukowanym polem elektrycznym; (v) stwierdzenie, że przemiana z polimorfu indukowanego polem elektrycznym do „zwykłego” polimorfu może zajść jedynie w obecności zarodków stabilnej „zwykłej” formy polimorficznej. Jeżeli w otrzymanej objętości próbki nie będzie zarodków „zwykłego” polimorfu wówczas nie można obserwować wspomnianej przemiany pomiędzy stałymi formami VEC; (vi) mgr Duarte wykazał ponadto, że spektroskopia dielektryczna może być stosowana (w czasie rzeczywistym) do obserwacji nie tylko przejścia pomiędzy różnymi formami polimorficznymi ale także do opisu zachowania badanej substancji.

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska dowodzi, że Doktorant doskonale opanował omawianą technikę badawczą jak i sposoby analizy wyników i ich interpretacji. Zaprojektowanie poszczególnych procedur pomiarowych, opracowanie danych eksperymentalnych i przedstawienia ich w sposób klarowny dowodzi iż mgr Daniel Duarte opanował w stopniu zaawansowanym warsztat badacza, który jest niezbędny do realizacji wielowątkowych projektów naukowych. Nie sposób nie wspomnieć o wysokim poziomie merytorycznym zagadnień omawianych w dysertacji. Niewątpliwie zaangażowanie Pani promotor – dr hab. Karoliny Adrjanowicz, profesora Uniwersytetu Śląskiego, wywodzącej się ze znakomitej szkoły prof. dr. hab. Mariana Palucha, miało tutaj istotny wpływ.

UWAGI KRYTYCZNE I PYTANIA:

Oceniając pozytywnie rozprawę doktorską, muszę wskazać kilka uwag krytycznych, mających raczej charakter niedociągnięć redakcyjnych a nie błędów merytorycznych, a które należy rozumieć nie jako zarzuty do dysertacji, ale podanie wskazówek do dalszego udoskonalenia warsztatu edytorskiego Doktoranta. Strona redakcyjna przedstawionej dysertacji ma kilka mankamentów różnej wagi. **(I)** W pracy występują bardzo rzadko błędy literowe lub nieprecyzyjnie sformułowane zdania: (1) w *Streszczeniu* (w języku polskim, w ostatnim



akapicie na pierwszej stronie tegoż streszczenia) jest „*Jest ono związane z obecnością odmiany polimorficznej indukowanej polem o niższej temperaturze topnienia...*”. To zdanie, nie budząc jakichkolwiek wątpliwości, mogło by brzmieć „*Jest ono związane z obecnością odmiany polimorficznej o niższej temperaturze topnienia indukowanej polem...*”; (2) na str. 10 jest „ $\mu E = k_B T$ ” a powinno być „ $\mu E \ll k_B T$ ”; (3) na str. 11 jest: „*In the absence of an applied electric field, polar molecules are randomly oriented*”. Powinna być wskazana faza do której to zdanie się odnosi, ponieważ w uporządkowanej fazie krystalicznej nawet bez zewnętrznego pola elektrycznego molekuly są odpowiednio zorientowane; (4) str. 17, rys. 7 – nie opisano zastosowanej kolorystyki zależności rzeczywistej jak i urojonej części przenikalności dielektrycznej od częstotliwości; (5) str. 18 w pierwszym zdaniu napisano, używając skrótu myślowego: „*(...) the properties of the external electric field can influence (...)*” – potencjalny czytelnik może mieć problemy ze zrozumieniem o jakie własności pola elektrycznego chodzi (należało jasno wskazać „amplitudę” oraz „częstotliwość”); (6) na str. 22 Doktorant pisze: „*(...) the [characteristic – dop. wł.] crystallization times analyzed as a function of the field magnitude (...) also follow an S-shaped dependence. With increasing the magnitude of the applied ac field, the crystallization rate will increase. However, at some point, it also saturates. Thus, the two limiting values of τ_{cry} [characteristic crystallization time – dop. wł.] for VEC are (...)*”. Pierwsze i ostatnie cytowane zdania opisują zależność charakterystycznego czasu krystalizacji, natomiast zdania pośrednie odnoszą się do tempa krystalizacji. Omawiając dane pokazane na rysunku 12 (obrazujące zależność charakterystycznego czasu relaksacji od częstotliwości i amplitudy zewnętrznego pola elektrycznego) Doktorant nie powinien przechodzić między zdaniem opisującym raz τ_{cry} a raz k ; (7) na str. 25 jest: „*(...) the lower the frequency or the higher the magnitude of the ac field, the large the volume fraction (...)*”, a powinno być: „*(...) the lower the frequency or the higher the magnitude of the ac field, the larger the volume fraction (...)*”; (8) na str. 25 Doktorant określa polimorf otrzymywany w „tradycyjny” sposób (bez zewnętrznego pola elektrycznego) w zdaniu podsumowującym „*Therefore, it is termed in this thesis as the ordinary or low-field polymorph*” jako „*ordinary polymorph*” oraz „*low-field polymorph*”. Niestety w następnym zdaniu czytelnik może napotkać trzecie oznaczenie do tej formy polimorficznej jako „*high-temperature polymorph*”, a w opisie rys. 26 (i na następnych stronach) – także jako „*regular polymorph*”. Lepiej by było aby wszystkie oznaczenia dla danej formy polimorficznej były zebrane w jednym zdaniu; (9) str. 33, podpis pod rys. 19, jest „*245 K*” a powinno być „*243 K*”; (10) na str. 34 i 36-37 (8 razy) jest napisane „*t_w*” a powinno być „*t_{wr}*”; (11) na str. 37, rys. 22(b) jest napisane „*T_{m,m}*” a powinno być „*T_{m2}*”; (12) na str. 38 jest napisane „*Switching the field on/on (...)*”, a powinno być „*Switching the field on/off (...)*”; (13) na str. 45 jest „*Bimadal*”, a powinno być „*Bimodal*”; (14) na str. 48 (str. 3977 w pracy [A1]) jest napisane „*On the contrary, a field of $E_{rmf} = 180 \text{ kVcm}^{-1}$ (...) see Figure 5b*”, a powinno być „*On the contrary, a field of $E_{rmf} = 130 \text{ kVcm}^{-1}$ (...) see Figure 5b*”; (15) Doktorant nie załączył strony 500 artykułu [A3]. Na wspomnianej stronie omawiana jest procedura pomiarowa pominięta w dysertacji, jednak powinno być zaznaczone, że owa strona została pominięta; (16) str. 66 (str. 2 artykułu [A4]): w ostatnim akapicie rozdziału 3 brakuje równania Avramiego (równania (4)). (II) Rozprawa doktorska zawiera także pewne rozbieżności informacyjne podawane w poszczególnych zdaniach, mianowicie: (1) str. 7, rys. 1



i podpis pod tymże rysunkiem: na rysunku podane są dwie wartości temperatur witrifikacji $T_{g(1)}$ i $T_{g(2)}$ natomiast pod rysunkiem opisana jest temperatura zeszklenia (witrifikacji) tylko jako T_g ; (2) na str. 11 napisane jest: „(...) [BDS technique] analyses the cooperative movements of molecules in (...) a wide range of temperature 433 K to 673 K”. Tutaj zapewne Doktorant powinien wskazać o wiele niższą temperaturę niż 433 K (jako iż sam pokazuje wyniki dla temperatur około 171 K); (3) ostatni akapit na str. 16 – Doktorant opisuje zachowanie się rzeczywistej i urojonej części przenikalności elektrycznej kończąc ten akapit zdaniem „This is also demonstrated in Figure 7”. Niestety z rysunku 7 wcale w jasny sposób nie wynika zachowanie się wspomnianych wielkości w zależności od temperatury/fazy; (4) str. 19 i późniejsze – do oznaczenia techniki pomiarów odpowiedzi dielektrycznej Doktorant używa raz oznaczenia „DS” (*Dielectric Spectroscopy*) a raz „BDS” (*Broadband Dielectric Spectroscopy*) – nazewnictwo powinno być jednolite wewnątrz pracy; (5) str. 22, rys. 12 – użyto skrótów „SS” i „Ti” do oznaczenia elektrod użytych do pomiarów ale ich nie wyjaśniono. Dopiero na stronie następnej jest „Different electrode materials, titanium and stainless steel were used (...)”. Warto nadmienić, że zamiast łącznika “and” lepiej było użyć “or” ponieważ Doktorant nie używał elektrod mieszanego typu; (6) str. 29, rys. 16 (procedura „C”) – brakuje wskazania temperatury krystalizacji 193 K; (7) str. 32 i następne – do oznaczenia temperatury topnienia polimorfu indukowanego polem elektrycznym Doktorant używa T_{m2} , na stronach wcześniejszych $T_{m,2}$, a do topnienia polimorfu „zwykłego” – T_{m1} , na stronach wcześniejszych $T_{m,1}$. Oznaczenia do tych samych temperatur powinny być jednolite wewnątrz rozprawy; (8) na str. 35 jest: „As a reference, the same experiment was also performed in the absence of a high electric field (...) (~ 0 kV/cm)”. Takie samo oznaczenie jest zastosowane na rys. 2, str. 53 (artykuł [A2], str. 5408). Natomiast na rys. 21(a) to samo pole jest oznaczone jako „10 kV/cm” (pełne czerwone kółko). Doktorant wcześniej pisał, że pola mierzące są mniejsze od wartości 16 kV/cm i mogą być traktowane jako zerowe. Czy nie lepiej byłoby wprowadzić oznaczenie dla standardowej wartości pola mierzącego jako E_{meas} . i stosować je konsekwentnie przez cały czas? (III) Edycja niektórych rysunków powinna być staranniejsza: (1) Ogólna uwaga – Doktorant używa dużych znaczników do obrazowania mierzonych albo wyliczonych wartości, tak iż bardzo często pokrywają się one z innymi i nie pozwalają na dogłębną analizę danych prezentowanych; (2) str. 15, rys. 6 (schemat celki pomiarowej BDS): poszczególne elementy powinny być wskazane/opisane na rysunku; (3) str. 21, rys.11; str. 31, rys. 17 – jako separatora części całkowitej od ułamkowej, na osi wertykalnej, użyto przecinka zamiast kropki; (4) str. 32, rys. 18a – użyto znaczników: pełnego brązowego sześciokąta (dla pomiarów dla 100 kV/cm, 1,0 Hz) oraz pełnej oliwkowej gwiazdy (dla pomiarów dla 160 kV/cm, 1,0 Hz), których w ogóle nie widać na prezentowanym rysunku. (IV) Pojawiają się także drobne merytoryczne nieprawidłowości: (1) str. 31, rys. 17 – w opisie rysunku jest “The characteristic time of crystallization” natomiast na rysunku pokazane są zależności tempa krystalizacji k – dlatego powinno być „The crystallization rate”; (2) str. 35, rys. 20 – na obydwu rysunkach błędnie użyto oznaczenia „80 kV_{rms}/cm”, gdzie „rms” oznacza „root-mean-square (amplitude)”. Tutaj „V” oznacza **jednostkę volt** a nie napięcie „V”, a jednostka, na przykład volt, ma takie samo oznaczenie dla wartości chwilowej czy średniej, bez potrzeby stosowania indeksów dolnych!



Po lekturze przedstawionej do recenzji pracy nasuwa się kilka pytań. Mianowicie: (1) str. 21, Doktorant informuje, że zostało dopasowane równanie Avramiego jednak tego dopasowania nie pokazał na rysunku, na przykład, 11. Jak wyglądają dopasowania równania Avramiego do danych doświadczalnych? (2) str. 23, rys.12 i str. 24, rys. 13 – widać, że materiał z jakiego wykonane są elektrody (SS lub Ti) ma większy wpływ na wartość parametru n (zależność od częstotliwości) niż na wartość charakterystycznego czasu krystalizacji. Tutaj pragnę nadmienić, że podobny efekt był już obserwowany przy badaniu wpływu materiału z jakiego wykonane są elektrody na polaryzację elektryczną elektrod (zmiana wykładnika potęgowego opisującego wkład od warstwy przyokładkowej do rzeczywistej części przenikalności elektrycznej jako funkcja częstotliwości) – np. zob. T. Ragheb, L.A. Geddes, „*The polarization impedance of common electrode metals operated at low current density*”, Ann. Biomed. Eng. **19** (1991) 151-163 (po raz pierwszy opisano ten efekt); (3) str. 34 – Doktorant pisze “*All other melting curves associated with crystallization temperatures between 208 K and 223 K follow the same behavior as the non-field case, indicating a melting process of the ordinary polymorph (T_{m1}).*” Czy poprawne byłoby stwierdzenie: „Wybrane temperatury krystalizacji powyżej temperatury 208 K, ponieważ są wyższe od temperatury T_{m2} (albo $T_{m,2}$) – temperatury topnienia polimorfu indukowanego polem elektrycznym, to należy oczekiwać, że wspomniany polimorf nie będzie obserwowany”? Interesujące byłoby sprawdzenie, czy zaobserwuje się polimorf indukowany polem elektrycznym jeśli temperatura krystalizacji będzie o kilka K niższa od T_{m2} , np. 206 K; (4) Rodzą się jeszcze pytania – dla przypadku w którym otrzymano czysty polimorf indukowany polem elektrycznym. Jak bardzo otrzymana forma polimorfu jest stabilna (czy są to godziny czy dni)? oraz Jak na stabilność otrzymanej formy wpływa temperatura przechowywania?

WNIOSKI KOŃCOWE:

Pragnę podkreślić, że pomimo powyżej wskazanych uwag krytycznych, przedłożona do recenzji rozprawa doktorska zawiera bardzo wartościowe i oryginalne wyniki. Jest także pionierskim opisem wpływu zewnętrznego pola elektrycznego na krystalizację związków molekularnych. Mgr Duarte wykazał się znajomością danych opublikowanych w aktualnej literaturze przedmiotu. Warto podkreślić kompleksowe zaprojektowanie poszczególnych pomiarów w taki sposób, aby osiągnąć cele postawione na samym początku. W ten sposób pomiary przeprowadzone przez mgr. Duarte, a co ważniejsze wnioski wynikające z tych pomiarów, dostarczyły wielu interesujących i obiecujących wyników, na które warto zwrócić uwagę przy poszukiwaniu nowych form, na przykład, leków. W mojej opinii, wyniki zaprezentowane w rozprawie doktorskiej wnoszą istotny wkład w opracowanie nowatorskich rozwiązań dla, między innymi, medycyny czy przemysłu spożywczego oraz w zrozumienie zjawisk związanych z krystalizacją, tworzeniem się krystalitów czy formowaniem nowych form polimorficznych. Biorąc pod uwagę znaczenie pracy, formę przygotowania i zaprojektowania doświadczeń naukowych, analizy i przedstawienia otrzymanych wyników badań, z przekonaniem stwierdzam, że rozprawa doktorska spełnia wymagania stawiane pracom doktorskim.



INSTYTUT FIZYKI JĄDROWEJ
im. Henryka Niewodniczańskiego
POLSKIEJ AKADEMII NAUK

Uważam, że recenzowana rozprawa doktorska autorstwa mgr. Daniela Duarte spełnia wymagania ustawy z dnia 3 lipca 2018 r. – Przepisy wprowadzające ustawę – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. 2018 r. poz. 1669, z późniejszymi zmianami). Na tej podstawie wnioskuję do Rady Instytutu Fizyki Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach o dopuszczenie Pana mgr. Daniela Duarte do publicznej obrony rozprawy doktorskiej.

WNIOSEK O WYRÓŻNIENIE:

Jednocześnie wnioskuję o przyznanie wyróżnienia przedłożonej do oceny rozprawie doktorskiej przygotowanej przez mgr. Daniela Duarte.

Doktorant w ramach pracy zaplanował szereg procedur pomiarowych tak, aby w kompleksowy sposób zbadać wpływ zewnętrznego pola elektrycznego na proces krystalizacji i narastania krystalitów. W tym celu Doktorant wykonał pięć różnych procedur badawczych (w publikacjach jest opisana jeszcze jedna procedura badawcza, o której Doktorant pobieżnie wspominał w pracy doktorskiej), w których z pieczołowitością zbadał wpływ pola elektrycznego (jego amplitudy w przypadku pola przemiennego i stałego oraz częstotliwości dla pola przemiennego) przykładanego do badanego związku w różnych temperaturach, jak także wybrał różne drogi doprowadzenia badanego związku do temperatury krystalizacji (wprost z fazy izotropowej ciekłej albo poprzez ochłodzenie do temperatury bliskiej temperaturze przemiany szklistej). Tak zaprojektowany zestaw różnych procedur zastosowanych w pomiarach dowodzi dojrzałości naukowej Doktoranta. Co więcej, otrzymując nową formę polimorficzną, która jest indukowana polem elektrycznym, dążył do zebrania możliwie największej ilości informacji, które można było otrzymać na bazie zastosowanej metody (tutaj BDS), aby opisać nie tylko warunki faworyzujące powstaniu nowego polimorfu ale i jego stabilność. Na podkreślenie zasługuje fakt, iż Doktorant uzyskał szereg wyników, które do tej pory nie były przedmiotem prac w tym obszarze. Podjęta tematyka doktoratu stanowi unikalny zestaw badań, otrzymanych rezultatów oraz jest nieodzownym przewodnikiem do dalszych badań dla innych związków, które mogą mieć zastosowanie, między innymi, w przemyśle spożywczym czy farmakologii. W tym miejscu nie sposób nie wspomnieć o publikacjach, będących częścią dzieła naukowego, nie tylko ze względu na rangę czasopism naukowych, ale także na wkład ze strony Doktoranta do ich powstania – to jest zaplanowanie i przeprowadzenie doświadczeń, analiza otrzymanych danych eksperymentalnych jak i przygotowanie manuskryptów publikacji. Stwierdzam, że zarówno temat podjęty przez Doktoranta jak i całokształt prac badawczych wykonanych i przedstawionych w rozprawie doktorskiej zasługuje na wyróżnienie.

Mirosław Bielecki