



Prof. dr hab. Kazimierz Orzechowski
Wydział Chemii
Uniwersytet Wrocławski

Wrocław, 25.08.2025

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Sary Zimny

W dniu 24.06.2025 Rada Naukowa Instytutu Chemii Uniwersytetu Śląskiego powołała mnie na recenzenta rozprawy doktorskiej mgr Sary Zimny zatytułowanej *Badanie dynamiki molekularnej wybranych polisiloksanów o różnych topologiach w zmiennych warunkach termodynamicznych*. Promotorem pracy jest Pan Prof. dr hab. Kamil Kamiński z Instytutu Fizyki Uniwersytetu Śląskiego.

Zanim przejdę do omówienia przedstawionej mi rozprawy chciałbym zwrócić uwagę, że doktorantka jest absolwentką Instytutu Chemii, tam też otwarty jest przewód doktorski, natomiast promotorem jest fizyk, pracownik Instytutu Fizyki Uniwersytetu Śląskiego. Nie jest to często spotykana sytuacja, moim jednak zdaniem jest to najlepszy z możliwych sposobów uprawiania nauki. W przypadku doktorantki, możliwość czerpania z doświadczeń zarówno pracowników macierzystego Instytutu Chemii, jak i z pomocy promotora będącego kierownikiem świetnego zespołu zajmującego się fizyką dielektryków są szansą ale i wyzwaniem dla młodego naukowca. Z pewnością nie jest to łatwa droga, zwłaszcza biorąc pod uwagę różnice w wykształceniu chemika i fizyka. Moim zdaniem Doktorantka dobrze sobie z tym wyzwaniem poradziła..

Rozprawa doktorska Pani mgr Sary Zimny została przygotowana jako zbiór trzech powiązanych tematycznie publikacji opatrzonej wstępem literaturowym i podsumowaniem otrzymanych rezultatów. Prace zostały opublikowane w dobrych międzynarodowych czasopismach:

A1. S. Zimny, M. Tarnacka, E. Kamińska, R. Wrzalik, K. Adrjanowicz, M. Paluch, K. Kamiński, *Studies on the Molecular Dynamics at High Pressures as a Key Identify the Sub-Rouse Mode in PMMS*. *Macromolecules*, 2022, 55 (13), 5581-5590.

A2. S. Zimny, M. Tarnacka, Ż. Wojnarowska, D. Heczko, P. Maksym, M. Paluch, K. Kamiński, *Impact of the Graft' Structure on the Behavior of PMMS-Based Brushes*. *High Pressure Studies*, Polymer, 2023, 271, 125790,

A3. S. Zimny, M. Tarnacka, P. Maksym, Ż. Wojnarowska, M. Paluch, K. Kamiński, *The Influence of Graft Rigidity on the Dynamical Behavior of PMMS-Based Polymer Brushes at Ambient and High Pressures*, *Macromolecules*, 2024, 57 (22), 10754-10766.

Są to prace wieloautorskie, jednak Doktorantka jest we wszystkich publikacjach pierwszym autorem i do rozprawy dołączone zostały oświadczenia określające wkład poszczególnych autorów. Z lektury załączonych oświadczeń

wynika, że Doktorantka wykonywała samodzielnie pomiary dielektryczne, natomiast synteza materiałów, badania kalorymetryczne, badania relaksacji mechanicznej i obliczenia teoretyczne były wykonane przez współautorów prac. Jest to typowy podział pracy w publikacjach wieloautorских.

Obok trzech wymienionych prac Doktorantka jest współautorką 2 innych prac nie włączonych do rozprawy, wyniki badań były prezentowane na sześciu konferencjach.

Badania przeprowadzone w ramach doktoratu były współfinansowane z 2 projektów NCN: OPUS 17 pt. „Korelacja między ograniczoną rozmiarowością i oddziaływaniami z powierzchnią i ich wpływ na dynamikę molekularną materiałów ograniczonych przestrzennie dwuwymiarowo. Czy rozmiar zastosowanego ograniczenia przestrzennego ma znaczenie?”, którego kierownikiem była dr hab. Magdalena Tarnacka, prof. UŚ; oraz OPUS 24, pt. „Badanie dynamiki molekularnej i oddziaływań międzymolekularnych w miękkich materiałach infiltrowanych do nanostrukturyzowanych mezoporowatych membran”, którego kierownikiem był prof. dr hab. Kamil Kamiński.

Dorobek publikacyjny i zaangażowanie Doktorantki w upowszechnianiu wyników są całkowicie wystarczające do ubiegania się o stopień naukowy doktora nauk chemicznych.

Przedstawienie rozprawy jako zbioru opublikowanych prac ułatwia nieco zadanie recenzenta, bowiem wszystkie opublikowane prace były już wnikliwie recenzowane przez niezależnych recenzentów, a ich treść była zapewne poprawiana zgodnie z ich zaleceniami. Z tego względu jako bardzo ważny dokument przedstawionej rozprawy traktuję autoreferat Doktorantki, w którym przedstawia Ona jej własny osąd otrzymanych rezultatów, ich znaczenie i miejsce w dyskusji naukowej na temat postawionych pytań badawczych. Oczywiście przeczytałem uważnie prace będące podstawą dysertacji i będę się do nich odwoływał w trakcie dyskusji. Aby nie naruszać ciągłości narracji, ewentualne pytania mogące być zaczynem dyskusji w czasie obrony, będę pisał kursywą.

Zgodnie z deklaracją Doktorantki celem pracy jest scharakteryzowanie dynamiki molekularnej poli(merkaptopropylenolilanu) PMMS oraz zsyntezowanych na jego bazie pochodnych zawierających łańcuchy boczne połączone poprzez grupę tiolową. Poszukiwana jest relacja między obrazem relaksacyjnym i budową przestrzenną monomeru. Bardzo często przewija się w pracy pytanie o naturę procesów obserwowanych w relaksacji dielektrycznej i powodów, dla których czasem widoczny jest jeden proces relaksacji, a czasem dwa. Jest to bez wątpienia ciekawe i aktualne pytanie. Nieco razi mnie terminologia dotycząca nazywania syntezy pochodnych polisiloksanu „szczepieniem” Nie jest to oczywiście zarzut do Doktorantki, ale niechęć recenzenta do wprowadzania specyficznej nomenklatury w sytuacji, kiedy nie jest to konieczne. Zdaje sobie sprawę z tego, że jest to termin zwyczajowo stosowany w tego typu badaniach jednak nie jest on konieczny i wprowadza niepotrzebny zamęt językowy.

Doktorantka zainteresowała się polimerami opartymi na polisiloksanie. Jest to bez wątpienia dobry wybór ze względu na ogromne znaczenie praktyczne tego typu polimerów. Jako jedną z cech tego typu cząsteczek, ważną

w kontekście badania ich dynamiki, jest stwierdzenie, że łańcuch krzemo-tlenowy jest bardziej elastyczny i ma większą swobodę rotacji niż polimery zawierające węgiel. *Na jakiej podstawie jest wyciągany ten wniosek?*

Pierwsza praca (A1) i opis zamieszczony w autoreferacie są częściowo powtórzeniem badań i dyskusji przeprowadzonych przez Promotora i współpracowników w roku 2020 (Tarnacka, M.; Jurkiewicz, K.; Hachuła, B.; Wojnarowska, Z.; Wrzalik, R.; Bielas, R.; Talik, A.; Maksym, P.; Kaminski, K.; Paluch, M. Correlation between Locally Ordered (Hydrogen-Bonded) Nanodomains and Puzzling Dynamics of Polymethylsiloxane Derivative. *Macromolecules* 2020, 53, 22, 10225–10233). Prace te dotyczą badań przeprowadzonych w poli(merkpto-propylo-metylo-silanie) (PMMS). Badania poprzedzające doktorat pokazały, że obok typowej relaksacji segmentalnej (α) istnieje dodatkowy proces relaksacyjny w obszarze niskich częstotliwości. Wyjaśnieniu natury tego właśnie zjawiska Doktorantka poświęciła znaczną część swojej rozprawy. Mgr Zimny jednoznacznie odwołuje się do wcześniejszych prac uzasadniając ich powtórzenie i rozszerzenie. Powtórzeniem są badania dielektryczne prowadzone przy ciśnieniu atmosferycznym, natomiast badania prowadzone w ciśnieniu dochodzącym do 5000 barów są nowym elementem i pozwalają na wyciągnięcie dodatkowych wniosków. Z zainteresowaniem przeczytałem zarówno pracę dołączoną do rozprawy, jak i pracę wcześniejszą. *Ciekawi mnie różnica między wartościami ϵ'' PMMS mierzonymi wcześniej (Macromolecules, 2020) i obecnie.* Kształt krzywych absorpcji jest podobny, jednak bezwzględna wartość ϵ'' we wcześniejszej pracy nie przekraczała wartości 0.02, natomiast w pomiarach Doktorantki sięga nawet 0.4. Względna ujemna urojona przenikalność jest wielkością materiałową i nie powinna zależeć od warunków przeprowadzenia pomiaru. Rezultaty pomiarów jednak jakościowo odtwarzają pomiary poprzednie. Zaobserwowano relaksację przypisywaną relaksacji segmentowej i niskoczęstotliwościowy proces (α'). Autorka nie ma pewności, czy jest to relaksacja związana z tworzeniem sub-struktury za pośrednictwem słabych wiązań wodorowych tworzonych przez grupy tiolowe, czy relaksacji zwanej sub-Rose. Mechanizm relaksacji segmentowej polimerów jest dość dobrze znany i opisany, natomiast natura relaksacji sub-Rose nie jest, przynajmniej dla recenzenta, zbyt dobrze znana. *Czy mógłbym prosić o wyjaśnienie jej mechanizmu?* Nie znalazłem takiej informacji ani w autoreferacie, ani w pracach oryginalnych Doktorantki.

Obok pomiarów dielektrycznych prowadzonych dla ciśnienia atmosferycznego, analizowane są pomiary relaksacji mechanicznej, nie ma jednak żadnego opisu metody tych badań, ani w autoreferacie, ani w pracy oryginalnej, są one natomiast w publikacji z 2020 roku i w pracach A2 i A3, co częściowo uzupełnia ten brak. Warto by było jednak podać te informacje w autoreferacie lub w pracy oryginalnej A1 w której są te wyniki dyskutowane.

Nowym elementem badań pracy A1 są badania wysokociśnieniowe. Jest to bez wątpienia najważniejszy element pierwszej pracy z załączonego cyklu. Ciekawi mnie sposób przeprowadzenia pomiarów wysokociśnieniowych. Odczuwam tutaj pewien brak, bo również tutaj *opis aparatury nie został szczegółowo podany, a nie jest to ogólnodostępny układ pomiarowy. Prosiłbym o kilka słów wyjaśnienia.*

Niepokoï mnie brak zadeklarowania błędów doświadczalnych na wszystkich etapach badań. Uwaga ta dotyczy zarówno autoreferatu jak i opublikowanych prac. Dogłębna analiza błędów jest równie ważna jak same pomiary, ponieważ pozwala na ocenę co jest faktem doświadczalnym, a co złudzeniem. Nieco dziwi mnie, że recenzenci tak dobrych czasopism jak te w który opublikowano wyniki nie zwrócili uwagi na ten mankament. *Prosiłbym Doktorantkę o podanie błędów pomiarowych i błędów dopasowania parametrów opisujących rezultaty pomiarów.*

Przechodząc do analizy zasadniczych osiągnięć pracy Alwanto podkreślić, że zarówno w badaniach dielektrycznych jak i mechanicznych otrzymano po dwa procesy relaksacyjne. Proces wysokoczęstotliwościowy obu rodzajów badań przypisano relaksacji segmentalnej, natomiast procesy niskoczęstotliwościowe miały różne interpretacje: w badaniach dielektrycznych τ_α procesowi sub-Rose, w badaniach mechanicznych τ_1 relaksacji całego łańcucha. *Przypisanie takie uzasadniano podobieństwami z innymi badaniami, a również podobną zależnością temperaturową. Można się z tym zgodzić, jednak zaobserwowana dobra zgodność między niskoczęstotliwościowym procesem obserwowanym w badaniach dielektrycznych i wysokoczęstotliwościowym procesem badań mechanicznych jest zastanawiająca. Czy Doktorantka rozważała inne możliwości? Ważnym argumentem za interpretacją Doktorantki jest porównanie z wynikami badań innych polimerów. Do porównania takiego konieczne było przeskalowanie otrzymanych wyników (T_g/T). Niektóre z zależności $\log(\tau)=f(T_g/T)$ wyglądają podobnie, jednak nie jest to moim zdaniem dostateczny dowód na potwierdzenie proponowanego przypisania, a raczej silny argument za takim tłumaczeniem. Podoba mi się ostrożność Doktorantki w wyciąganiu wniosków. Badania dielektryczne przeprowadzone przy wysokich ciśnieniach są ciekawe i rzadko spotykane w pracach doświadczalnych. Pozwoliły na obliczenie objętości aktywacji dla obu procesów relaksacyjnych obserwowanych dielektrycznie. Doktorantka stwierdza, że podobna objętość aktywacji jest argumentem „za” interpretacją relaksacji niskoczęstotliwościowej jako sub-Rouse. Prosiłbym o rozwinięcie tej interpretacji.*

W kolejnej pracy dyskutowanej w autoreferacie (A3) analizowane są pochodne PMMS, w których podstawiono poprzez grupę tiolową akrylany i 2-metyloakrylany o różnej długości łańcucha węglowodorowego. Wybór obiektu badań jest bardzo trafny, bowiem podstawniki blokują możliwość tworzenia wiązań wodorowych między łańcuchami polimerów. Sytuacja taka była brana pod uwagę w pracy z 2020 roku jako alternatywa w tłumaczeniu relaksacji typu sub-Rouse. Jest to bardzo eleganckie rozwiązanie dające możliwość odpowiedzi na pytanie o naturę niskoczęstotliwościowej relaksacji. Mankamentem takiego rozwiązania są dodatkowe momenty dipolowe labilnych grup bocznych, co musi skutkować dodatkowymi procesami widocznymi w dielektrycznym widmie relaksacyjnym. W kilku miejscach autoreferatu i w pracy oryginalnej wspomniano o tego typu możliwości. *Czy były podejmowane próby stwierdzenia wpływu tego typu ruchów na widmo relaksacyjne?*

Bardzo wartościowym efektem pracy A3 jest porównanie temperatur przejścia do stanu szklistego (T_g) w zależności od budowy polimeru. Porównując temperatury zeszklenia polimeru niepodstawionego (PMMS) i

pochodnych zawierających akrylany i metyloakrylany pokazano, że podstawienie wodoru grupy tiolowej znacznie podwyższa temperaturę zeszklenia, natomiast wydłużenie łańcucha węglowodorowego podstawnika przyczynia się do stopniowego spadku T_g . Czy mógłbym prosić o komentarz obserwowanego podwyższenia temperatury zeszklenia PMMS? *Wydawałoby się, że zablokowanie możliwości sieciowania powinno obniżyć, a nie podwyższyć temperaturę przejścia szklanego, tymczasem obserwujemy efekt przeciwny.*

Interesujące wyniki otrzymano w badaniach dielektrycznych. Dla pochodnych zawierających łańcuchy metyloakrylowe stwierdzono obecność 2 relaksacji, czyli tak jak w niepodstawionym polimerze, natomiast w pochodnych zawierających pochodne akrylowe pojedynczy czas relaksacji. Doktorantka wiąże to z różną labilnością łańcucha bocznego. Być może taka interpretacja jest poprawna, warto by było jednak uważnie przeanalizować sposób dopasowania badań dielektrycznych do modeli relaksacyjnych. W badanym przedziale częstotliwości mamy do czynienia z nakładaniem się relaksacji dielektrycznej, związanej z być dużym wyzwaniem obliczeniowym. Krzywe absorpcji i dyspersji dielektrycznej mogą być mono- lub polidyspersyjne, mogą też być opisane różnymi funkcjami, co dodatkowo utrudnia definitywne wyciągnięcie wniosków na ich naturę, ale i ilość obserwowanych procesów relaksacyjnych. Nie mam wątpliwości, że Doktorantka wyciągnęła poprawne wnioski w badań dielektrycznych, szkoda jednak, że szczegóły dopasowania jednego lub dwóch procesów relaksacyjnych można odszukać dopiero w materiałach uzupełniających do pracy. Z tego względu, kolejny raz, odczuwam brak solidnej analizy błędów doświadczalnych, a zwłaszcza błędów dopasowania krzywych relaksacyjnych. *Ciekawi mnie czy analizowano zarówno rzeczywistą jak i urojoną składową przenikalności.* Obie te składowe są rezultatem pomiarów dielektrycznych i ich wspólna analiza znacznie podwyższa wiarygodność przeprowadzonej analizy. Nie znalazłem informacji o wykorzystaniu pomiarów ϵ' , ani też wykresów przedstawiających tę wielkość w autoreferacie i w pracy oryginalnej i suplemencie. Uwaga ta dotyczy wszystkich prac, na których oparta jest dysertacja.

Ciekawe rezultaty otrzymano z porównania badań dielektrycznych i mechanicznych. Relaksacja segmentalna (α) była obserwowana w obu rodzajach badań, a czasy relaksacji im przypisywane były praktycznie zgodne. Uważam to za duży sukces. Jest to silny argument za opisem relaksacji wysokoczęstotliwościowej jako relaksacji segmentalnej. W odniesieniu do procesu niskoczęstotliwościowego obserwowanego dielektrycznie w pochodnych metyloakrylanowych to dla niektórych polimerów są one prawie zgodne z badaniami mechanicznymi, dla innych znacznie się różnią. Doktorantka wyciąga z tego wniosek, że niskoczęstotliwościowe procesy obserwowane dielektrycznie mają prawdopodobnie różne mechanizmy. Zgadzam się z tą opinią.

Prawdopodobnie największym wyzwaniem interpretacyjnym jest zaobserwowana różnica w ilości czasów relaksacji dielektrycznej dla pochodnych akrylowych i metyloakrylowych. Podstawienie grupy tiolowej akrylanem w PMMA spowodowało zanik relaksacji α' , dodanie podstawnika CH_3 do podstawnika akrylowego przywróciło relaksację α' . Jest to zaskakujące, że dodanie tylko niewielkiej grupy metylowej w łańcuchu

bocznym zmienia jakościowo obserwowany obraz dielektryczny. Doktorantka stara się wytłumaczyć tą obserwację zmianą sztywności bocznych łańcuchów. Na obecnym etapie badań jest to chyba poprawne wytłumaczenie, zagadnienie wymaga jednak dodatkowych eksperymentów.

Badania dielektryczne powtórzono dla wysokich ciśnień. Otrzymane rezultaty pokazały, że procesy relaksacyjne mają jednakowy charakter, jeśli odpowiednio przeskalować temperaturę i ciśnienie. Efekt ten zwany jest superpozycją temperaturowo-ciśnieniową. Istotnym rezultatem wysokociśnieniowych badań dielektrycznych jest wyznaczenie zależności temperatury zeszklenia od ciśnienia. Prowadzi to do otrzymania cennej wielkości jaką jest dT_g/dp . Okazało się, że wielkość ta inaczej zachowuje się w pochodnych akrylowych i w pochodnych metyloakrylowych. Dla tych pierwszych wzrasta ze wzrostem długości łańcucha, dla drugich pozostanie praktycznie taka sama niezależnie od długości łańcucha węglowodorowego podstawnika. Zachowanie takie jest dosyć niezwykle. Doktorantka tłumaczy to różnicami w labilności łańcucha.

Ostatnia z prac dyskutowanych w autoreferacie (A2) jest w pewnym sensie rozwinięciem badań pracy A3, chronologicznie jest jednak wcześniejsza. Dotyczy ona badań pochodnych PMMS, w tym jednak wypadku jako podstawniki połączone przez grupę tiolową zastosowano izomery akrylanu butylu. Podobnie jak we wcześniejszej pracy przeprowadzono badania kalorymetryczne, dielektryczne i reologiczne. Praca ta przynosi wiele ciekawych informacji, aby jednak je poznać trzeba sięgnąć do pracy oryginalnej, ponieważ opis zamieszczony w autoreferacie jest dosyć oszczędny i chyba nie uwypukla głównych osiągnięć. Pewnym utrudnieniem dla czytającego jest zamieszczenie wielu bardzo istotnych informacji i danych w suplemencie, który niestety nie został dołączony do rozprawy. Ostatnio obserwuje się „modę” na umieszczanie wielu informacji w suplemencie. Suplement powinien być źródłem cennych, oryginalnych danych, a nie miejscem do zamieszczenia rezultatów, które się dyskutuje w treści pracy. Czasopismo, w którym opublikowano pracę udostępnia suplement tylko subskrybentom nie miałem więc do niego dostępu.

Podobnie jak w poprzednio omawianej pracy, temperatury zeszklenia podstawionego PMMS były znacznie wyższe niż niepodstawionego polimeru. Rosły one w szeregu: pochodna n-butyłowa, izo-butyłowa, tert-butyłowa, pokazując, że wzrost zawady sferycznej łańcucha bocznego podwyższa temperaturę witrifikacji. Jest to istotny wynik, zwłaszcza w kontekście możliwych zastosowań. W pracy oryginalnej Autorzy zwracają uwagę na ten sam element, o który pytałem wcześniej, mianowicie *na wzrost temperatury zeszklenia przy przejściu od PMMS, którego łańcuchy mogą oddziaływać za pomocą wiązań wodorowych, do pochodnych w których nie ma wiązań wodorowych. Na etapie przygotowania publikacji autorzy nie podali jednoznacznego wyjaśnienia, tym chętniej wysłucham komentarza Doktorantki na ten temat.*

W przeprowadzonych badaniach relaksacji dielektrycznej we wszystkich badanych pochodnych Doktorantka zaobserwowała jeden wyraźny proces relaksacyjny przypisany relaksacji segmentowej. Jest to zgodne z obserwacjami uczynionymi w poprzednio dyskutowanej pracy (A3), że pochodne nie zawierające grupy

metylowej w sąsiedztwie mostka siarkowego nie wykazują istnienia relaksacji opisywanej jako α' . Tym niemniej w oryginalnej pracy Autorzy usilnie poszukiwali dodatkowego procesu relaksacyjnego, a ich wnioski nie są jednoznaczne. Zwrócono jednak uwagę na element, o który chciałem zwrócić moja uwagę we wszystkich badanych układach (również w pracach A1 i A3). Na krzywych absorpcji $\epsilon''(f)$, dla wysokich częstotliwości widoczny jest wzrost absorpcji dielektrycznej i Autorzy przypisali mu oznaczenie γ . *Chciałbym się nieco dowiedzieć na temat możliwego mechanizmu tej relaksacji i proszę o komentarz.* Przy okazji dyskusowania tych wyników chciałbym raz jeszcze podkreślić trudność w dopasowaniu krzywych relaksacyjnych do obszaru, w którym spodziewane są aż 4 procesy (przewodnictwo, α' , α , γ). Niewątpliwie Doktorantka dobrze poradziła sobie z tym wyzwaniem, warto by było jednak zamieścić szczegółowe wyniki dopasowania, razem z analizą błędów.

Badania dielektryczne zostały przeprowadzone również w warunkach wysokiego ciśnienia, co pozwoliło na wyznaczenie zależności temperatury zeszklenia od ciśnienia i zależności czasu relaksacji segmentalnej od ciśnienia. Ważnym rezultatem jest pokazanie, że w badanych układach wpływ ciśnienia na temperaturę zeszklenia jest mniejszy niż w większości badanych do tej pory układów, a również to, że dla wartości rośnie ze wzrostem rozgałęzienia łańcucha bocznego. Z zależności czasu relaksacji segmentalnej od ciśnienia obliczono objętość aktywacji. W tym wypadku nie otrzymano jednoznacznej korelacji między zawadą steryczną i otrzymana objętością aktywacji.

Zarówno autoreferat Doktorantki, jak i prace oryginalne są napisane dobrym zrozumiałym językiem. Nieliczne potknięcia językowe lub niewielkie błędy nie wpływają na jakość przedstawionych prac.

Stwierdzam, że przedstawiona mi do oceny praca jest ważnym i oryginalnym wkładem w wiedzę dotyczącą dynamiki polimerów z grupy polisiloksanów, a doktorantka osiągnęła założone cele. Rozprawa spełnia wszelkie wymogi stawiane rozprawom doktorskim, określone w Ustawie z dnia 14 marca 2003 roku o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. z 2017 r. poz. 1789) i w związku z art. 179 Ustawy z dnia 3 lipca 2018 r. Przepisy wprowadzające ustawę – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2018 r. poz. 1660, z późniejszymi zmianami).

Wnoszę o przyjęcie rozprawy i o dopuszczenie mgr Sarę Zimny do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

K. Orzechowski/