

dr hab. Eryk Wolarz, prof. nadzw. PP
Zakład Mikro- i Nanostruktur
Instytut Badań Materiałowych
i Inżynierii Kwantowej
Wydział Fizyki Technicznej
Politechnika Poznańska
ul. Piotrowo 3, 60-965 Poznań
e-mail: eryk.wolarz@put.poznan.pl

Poznań, 7 sierpnia 2019 r.

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Aliny Adamów
pt. „Light amplification in dye-doped liquid crystalline systems”**

Przedstawiona rozprawa doktorska została napisana w Katedrze Inżynierii i Modelowania Materiałów Zaawansowanych Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej pod opieką naukową dr. hab. inż. Jarosława Myśliwca, prof. Politechniki Wrocławskiej oraz w laboratorium *National Enterprise for Nanoscience and Nanotechnology (NEST) of the Institute of Nanoscience-CNR* i *Scuola Normale Superiore* w Pizie (Włochy) pod kopromotorską opieką dr. Andrei Camposeo. Prace badawcze stanowiące podstawę rozprawy doktorskiej prowadzone były w wymienionych ośrodkach naukowych. Recenzowana rozprawa doktorska ma formę maszynopisu książki, składa się z dziesięciu rozdziałów i liczy łącznie 172 strony.

We **wstępie** do pracy Doktorantka wskazała na rosnące zainteresowanie materiałami organicznymi ze względu na ich potencjalne zastosowania w optoelektronice. Szczególne znaczenie w optoelektronice mają ciekłe kryształy, które od prawie półwiecza są wykorzystywane w różnego rodzaju urządzeniach do obrazowania informacji, potocznie nazywanych wyświetlaczami ciekłokrystalicznymi. W tym kontekście podjęcie w ramach pracy doktorskiej badań układów wzmacniających światło, zbudowanych w oparciu o ciekłe kryształy domieszkowane barwnikami wykazującymi luminescencję, jest dobrze umotywowane. Niestety, cel pracy doktorskiej nie został wyartykułowany we wstępie w sposób zwięzły i precyzyjny. Jak można wywnioskować na podstawie lektury rozprawy, celem pracy było zaprojektowanie, wytworzenie i zbadanie różnych materiałów kompozytowych zawierających barwniki luminescencyjne, ciekłe kryształy, polimery i inne składniki pod kątem wydajności emisji spontanicznej, emisji wymuszonej oraz wzmocnionej emisji spontanicznej. Szczególne znaczenie mają tu układy trój kolorowe, zawierające trzy różne barwniki, które w odpowiednich warunkach mogą być wydajnym źródłem promieniowania odbieranego przez człowieka jako światło białe. We wstępie, w ośmiu punktach, Doktorantka przedstawiła główne zagadnienia omawiane w rozprawie, jednak w sposób nieco chaotyczny i nieprecyzyjny (np. punkt 6 wykazu sugeruje, że w pracy badana jest optyczna i konfokalna mikroskopia, co oczywiście nie ma sensu).

W **rozdziale II** Doktorantka przedstawiła najważniejsze informacje dotyczące historii badań ciekłych kryształów i ich zastosowania w wyświetlaczach ciekłokrystalicznych różnych typów. Następnie omówiła systematykę ciekłych kryształów oraz ich charakterystyczne właściwości fizyczne dotyczące w szczególności porządku orientacyjnego, anizotropii lepkości, lokalnych fluktuacji kierunku директора odpowiadających za rozpraszanie światła, anizotropii przenikalności elektrycznej i anizotropii optycznej, efektu Freedericksza w nematykach i selektywnego odbicia światła w cholesterycznych ciekłych kryształach. Doktorantka omówiła również, opierając się na bogatej literaturze, możliwości wykorzystania ciekłych kryształów do konstruowania różnego rodzaju elementów elektrooptycznych, termooptycznych, a także układów wykazujących emisję laserową z wykorzystaniem kilku barwników,

co pozwala uzyskać efekt światła białego. Chociaż zagadnienia w rozdziale II zostały przedstawione na poziomie elementarnym, to jednak należy uznać ten fragment pracy za wartościowy, szczególnie ze względu na zawartą w nim bogatą listę odnośników literaturowych. Warto również podkreślić dobry poziom stylistyczny tej części pracy doktorskiej.

Rozdział III stanowi wprowadzenie dotyczące zjawisk absorpcji i emisji światła w odniesieniu do molekuł barwników luminescencyjnych, których dotyczy rozprawa. Doktorantka podkreśliła, że przy doborze barwników do zastosowań w układach wzmacniających światło, oprócz właściwości emisyjnych, konieczne jest również uwzględnienie ich rozpuszczalności w ciekłych kryształach. W szczególności, w rozdziale tym omówione zostały od strony teoretycznej zjawiska emisji spontanicznej, emisji wymuszonej i wzmocnionej emisji spontanicznej. Omówienie to zostało przedstawione w zwięzły sposób, a treść zasadniczo nie wykracza poza zakres wiedzy przekazywanej w ramach kursów z fizyki na studiach wyższych, więc zagadnienia te są powszechnie znane w środowisku fizyków. W tej części pracy mogą pojawić się wątpliwości związane ze sposobem zapisu wzorów (13), (14) i (15) oraz błędnym oznaczeniem częstotliwości literą „V” w ich objaśnieniach. Ponadto, we wzorze (16) nie podano, co oznaczają symbole „A” i „B”. W rozdziale III Doktorantka omówiła również ogólne fizyczne podstawy techniki laserowej, a także wyjaśniła na czym polega podstawowa różnica między zjawiskami koherentnej i niekoherentnej randomicznej akcji laserowej w nieuporządkowanych ośrodkach. Jednakże zawarte w rozprawie omówienie problemu randomicznej akcji laserowej jest zdecydowanie zbyt lakoniczne, biorąc pod uwagę fakt, że znaczna część pracy doktorskiej dotyczy układów, w których to zjawisko było badane eksperymentalnie. Ze względów formalnych zmuszony jestem zwrócić uwagę na błędy w redakcji wzoru (17).

W **rozdziale IV** scharakteryzowano materiały ciekłokrystaliczne, barwniki, polimery i inne związki chemiczne wykorzystane do wytwarzania warstw luminescencyjnych, przedstawiono szczegóły techniczne i technologiczne dotyczące wykorzystywanych komórek ciekłokrystalicznych oraz omówiono technologię wytwarzania uporządkowanych warstw ciekłokrystalicznych z domieszką barwnikową. Ważne znaczenie w związku z tematyką rozprawy doktorskiej mają opisy wytwarzania warstw emulsyjnych, w których krople ciekłego kryształu domieszkowanego jednym lub kilkoma barwnikami tworzą zawiesinę w matrycy polimerowej (PVA). Matryca PVA również może zawierać domieszkę barwnika luminescencyjnego. Warstwy tego typu zostały osadzone na podłożach stałych z wykorzystaniem technik rozwirowywania lub nakraplania. Innym omówionym sposobem wytwarzania warstw polimerowych zawierających kapsułki z domieszkowanymi barwnikami ciekłymi kryształami jest technika drukowania z wykorzystaniem wiązki laserowej. W tym przypadku proces polimeryzacji zachodzi bezpośrednio na podłożu stałym, przy czym możliwa jest realizacja druku w trzech wymiarach. Z tej techniki Doktorantka korzystała podczas swojego pobytu w laboratorium NEST w *Institute of Nanoscience-CNR* w Pizie. W rozdziale IV przedstawione zostały także układy pomiarowe, z których korzystano w pracy doktorskiej. W szczególności są to układy do badania fotoluminescencji, emisji wymuszonej, wzmocnionej emisji spontanicznej, randomicznej akcji laserowej, rozdzielczej czasowo fotoluminescencji, a także mikroskop konfokalny z laserową głowicą skanującą. Można stwierdzić, że zróżnicowane metody badawcze i wykorzystywana aparatura są adekwatne do zaplanowanych badań.

W kolejnych rozdziałach przedstawiono szczegółowo wyniki eksperymentalne dla poszczególnych układów badanych w pracy doktorskiej, wykazujących wymienione rodzaje luminescencji. W **rozdziale V** omówiono dwa takie układy. Bazę pierwszego z nich stanowił komercyjny barwnik o skrótowej nazwie DCM, wykorzystywany w technice laserowej, który rozpuszczono w ciekłokrystalicznych matrycach 5CB i E7. Barwnik w postaci krystalicznej charakteryzuje się pomarańczową barwą, a rozpuszczony w wymienionych ciekłych kryształach tworzy układy, w których można obserwować wzmocnioną emisję spontaniczną oraz emisję wymuszoną. Do obserwacji

wzmocnionej emisji spontanicznej wykorzystano wykonane w laboratorium komórki z wytworzoną na jednej z ich wewnętrznych powierzchni odbiciową siatką dyfrakcyjną, natomiast do badania emisji wymuszonej zastosowano typowe komercyjne komórki przeznaczone do eksperymentów z ciekłymi kryształami. Drugi układ opierał się na barwniku będącym pochodną perylenu o skrótowej nazwie TACP, charakteryzującym się w postaci krystalicznej żółtą barwą, a także intensywną fluorescencją i emisją wymuszoną w rozpuszczalnikach organicznych i ciekłych kryształach, takich jak wykorzystana w pracy mieszanina ciekłokrystaliczna o oznaczeniu 1742, posiadająca ujemną anizotropię dielektryczną.

W przypadku barwnika DCM rozpuszczonego w matrycach ciekłokrystalicznych 5CB i E7, stosując metodę wzbudzenia barwnika impulsami świetlnymi z lasera Nd:YAG (SHG) na obszarach próbki w kształcie paska o zmiennej długości lub stosując wzbudzenie w punktach w zmiennej odległości od krawędzi próbki, z której rejestrowano emisję, wyznaczono współczynniki wzmocnienia optycznego oraz absorpcji. Dla obu układów (DCM/5CB i DCM/E7) zmierzono również wartości progowe naświetlenia, powyżej których obserwuje się zjawisko wzmocnionej emisji spontanicznej. Stwierdzono, że wartości tego parametru są większe dla barwnika w mieszaninie ciekłokrystalicznej E7 niż w ciekłym kryształ 5CB. Doktorantka nie podała jednak, czy wartości progowe wyznaczone zostały dla pojedynczych układów czy dla serii identycznie przygotowanych komórek. Pomiary seryjne pozwoliłyby uwiarygodnić wartości parametrów wyznaczonych dla rozważanych w pracy układów.

Następnie omówiono wyniki eksperymentów dotyczących wpływu przyłożonego do komórki napięcia na intensywność fluorescencji w układach DCM/5CB i DCM/E7. Stwierdzono, że intensywność fluorescencji (przy podprogowym naświetleniu) znacznie zwiększa się po przekroczeniu napięcia charakterystycznego dla każdej z próbek, co powiązано z efektem Freedericksza dla nematyków w polu elektrycznym, a następnie osiąga poziom nasycenia. Powyżej napięcia progowego wpływ na intensywność emisji może mieć struktura domenowa badanych próbek ciekłokrystalicznych. W przypadku układu DCM/E7, w eksperymencie z wykorzystaniem wytworzonej w komórce odbiciowej siatki dyfrakcyjnej, przy naświetleniu podprogowym wynoszącym $0,7 \text{ mJ/cm}^2$ i dla napięcia przyłożonego do komórki większego od 2 V zaobserwowano pojawienie się niekoherentnej randomicznej akcji laserowej.

Drugi układ, TACP/1742, badano w specjalnie przygotowanych komórkach z trimetylo-trisilanową warstwą orientującą wymuszającą homeotropową orientację molekuł matrycy ciekłokrystalicznej i rozpuszczonego w niej barwnika. Podobnie jak w poprzednim przypadku wyznaczono wartość naświetlenia progowego dla emisji wymuszonej. Około dziesięciokrotne zmniejszenie szerokości pasma emisyjnego dla naświetleń powyżej progu w stosunku do naświetleń mniejszych od niego wyraźnie wskazywało, że w układzie mamy do czynienia z emisją wymuszoną. Zbadano również wpływ napięcia przyłożonego do komórki na natężenie emitowanego światła. Zaobserwowano znaczne zwiększenie intensywności emisji w trakcie zwiększania napięcia powyżej napięcia progowego dla efektu Freedericksza. Dalsze zwiększanie napięcia prowadziło do pojawienia się turbulencji w układzie, związanego z dużymi prądami jonowymi. W konsekwencji tego w komórce obserwowano efekt dynamicznego rozpraszania światła i jednocześnie intensywność emisji ulegała stopniowemu zmniejszaniu. Zauważono ponadto, że dla układu TACP/1742 zwiększanie napięcia prowadzi do zmniejszania wartości naświetlenia progowego. Stosując naświetlenia mniejsze i większe od wartości progowej stwierdzono, że w pierwszym przypadku intensywność fluorescencji nie zależy od liczby cykli wzbudzenia światłem lasera impulsowego. Natomiast dla większych wartości naświetlenia zauważono, że początkowo następuje wzrost intensywności emisji, a następnie intensywność emisji systematycznie zmniejsza się. Efekt ten, jak to zasugerowano w pracy, może być wynikiem zmian w rozpraszaniu światła w układzie w wyniku lokalnego zwiększenia temperatury matrycy ciekłokrystalicznej.

Prezentowane w rozdziale wyniki badań zostały opublikowane w dwóch artykułach naukowych, w których Doktorantka jest współautorem. Jak się wydaje, istotnym wynikiem tej części badań jest wykazanie, że w układach typu barwnik luminescencyjny – ciekły kryształ możliwa jest realizacja wzmocnionej emisji spontanicznej i emisji wymuszonej, co jest warunkiem efektywnej akcji laserowej. Warto również podkreślić, że zastosowane barwniki luminescencyjne, szczególnie barwnik perylenowy, charakteryzują się znaczną fotostabilnością. Ma to istotne znaczenie dla ewentualnych zastosowań technicznych badanych układów.

W rozdziale VI omówiono badania układów charakteryzujących się wielobarwną emisją, w których występują równocześnie trzy różne barwniki luminescencyjne. Takie układy mogą znaleźć zastosowanie w aktywnych wyświetlaczach ze wzbudzeniem wiązką laserową. Tego typu wyświetlacze charakteryzują się wysoką jakością odwzorowania obrazu, a w szczególności żywymi kolorami i wysokim kontrastem. Z tego powodu temat badań wydaje się interesujący i aktualny. W rozdziale omówiono trzy podstawowe typy układów luminescencyjnych. Pierwszy z nich, będący rozwinięciem układów jednobarwnikowych przedstawionych w poprzednim rozdziale, bazuje na komercyjnych barwnikach DCM, CM540 i CM504 rozpuszczonych w różnej proporcji w matrycy nematycznej 5CB. Mieszaniny te wprowadzono do typowych płaskich komórek wykonanych ze szkła z warstwą ITO. W pierwszej kolejności zbadano właściwości absorpcyjne i fluorescencyjne oraz warunki naświetleniowe, przy których występuje emisja wymuszona (określono wartości progowe naświetlenia). Następnie, posługując się przestrzenią barw CIE XYZ, przeprowadzono szczegółową analizę układów zawierających wymienione barwniki w różnych proporcjach. W tym celu stosowano naświetlenia ponadprogowe prowadzące do emisji wymuszonej rozpuszczonych barwników. Optymalną, zieloną barwę uzyskano dla barwników CM504, CM540, DCM rozpuszczonych w 5CB w proporcji stężeń molowych, odpowiednio, 5:2:1. Taki stosunek wynikał przede wszystkim z konieczności uwzględnienia efektu reabsorpcji w roztworze. Dla układów tego typu możliwości dynamicznej zmiany barwy światła emitowanego są znacznie ograniczone. Jednak, jak to pokazano w pracy, istnieje możliwość nieznacznej zmiany barwy w sposób dynamiczny z wykorzystaniem przyłożonego do komórki napięcia.

Drugi typ układów badanych w ramach pracy doktorskiej różni się od pierwszego tym, że roztwór barwników CM504, CM540, DCM (1:1:1) w 5CB wprowadzono do hydrofilowej matrycy PVA. Otrzymano w ten sposób materiał z rozproszonymi w nim kroplami ciekłego kryształu z rozpuszczonymi w nim barwnikami luminescencyjnymi. Następnie, poddając próbki działaniu ultradźwięków w ściśle określonym czasie, obserwowano zmiany średniego rozmiaru mikrokropelek ciekłego kryształu. Do analizy tego problemu wykorzystywano specjalistyczne oprogramowanie ImageJ, pozwalające na dopasowanie do wyników pomiarowych funkcji rozkładu normalnie logarytmicznego. Funkcja ta, w rozważanym przypadku, opisuje rozkład graniczny w procesie podziału kropelek ciekłego kryształu na dwie kolejne o losowych rozmiarach. Niestety, Doktorantka nie omówiła w pracy tego istotnego problemu. Dotyczy to w szczególności objaśnienia parametrów występujących we wzorze (27), jak również zamieszczonych w tabeli 4. Przeprowadzona analiza rozkładu średnicy kropelek ciekłego kryształu dyspergowanych w PVA pozwoliła stwierdzić, że zwiększenie czasu działania ultradźwiękami na próbkę powoduje zmniejszenie średniego rozmiaru kropelek. Korzystając ze wspomnianego oprogramowania wyznaczono również średnią odległość między kroplami, która, jak się okazało, ulegała zmniejszeniu wraz ze wzrostem czasu działania ultradźwięków na próbkę. Następnie obliczono stosunek średniej wartości średnic kropelek do średniej odległości między kroplami w poszczególnych próbkach. Największą wartość tego parametru uzyskano dla próbki najkrócej poddawanej działaniu ultradźwięków, co oznacza, że w tym przypadku stosunek liczby fotonów zlokalizowanych w kroplach do liczby wszystkich fotonów w próbce jest największy, a to stwarza warunki do najbardziej efektywnej emisji wymuszonej. Hipoteza ta znalazła potwierdzenie eksperymentalne w badaniach mających na celu wyznaczenie naświetlenia progowego dla emisji wymuszonej próbek o różnym średnim rozmiarze

dyspergowanych w PVA kropeł ciekłego kryształu. Wyniki prezentowane w podrozdziale 6.2 można uznać za jedne z najbardziej wartościowych w pracy doktorskiej. Zostały one opublikowane w jednym artykule naukowym, w którym Doktorantka jest wymieniona jako pierwszy współautor.

Trzeci typ układów wytwarzany jest z nałożonych na siebie kolejno warstw polimerowych (PVA) z rozpuszczonymi w nich barwnikami, z których każdy z osobna wykazuje luminescencję o barwie podstawowej z układu RGB. Barwnik stilbenowy SB420 o emisji w zakresie odpowiadającym barwie niebieskiej i o hydrofilowych właściwościach, rozpuszczono bezpośrednio w matrycy PVA, natomiast barwniki DCM i CM540 charakteryzujące się, odpowiednio, czerwoną i zieloną barwą emisji najpierw rozpuszczono w mieszaninie ciekłokrystalicznej E7, a następnie dyspergowano w PVA. Przygotowane roztwory nakładano kolejno na kwarcowe podłoże z warstwą ITO techniką rozwirowywania, a na koniec zamykano drugą identyczną płytką. Obserwacje z wykorzystaniem mikroskopu konfokalnego pozwoliły stwierdzić, że w otrzymanym hydrofilowo-hydrofobowym układzie uzyskano wyraźną separację kropli ciekłego kryształu zawierających różne barwniki. Sprzyja to ograniczeniu reabsorpcji kwantów z zakresu niebieskiego, emitowanych przez barwnik SB420, przez pozostałe barwniki rozpuszczone w kroplach ciekłego kryształu. Zbadano również układy zawierające różne kombinacje wymienionych niebieskich, zielonych i czerwonych emiterów pod kątem zdolności do emisji laserowej. Stwierdzono, że dla wszystkich tych układów naświetlenie progowe dla emisji wymuszonej jest podobne i ma stosunkowo dużą wartość wynoszącą około 15 mJ/cm^2 . Emisja ta ma charakter dyfuzyjnej randomicznej akcji laserowej w szerokim zakresie widmowym. Analiza światła emitowanego z wykorzystaniem diagramu CIE XYZ pozwoliła stwierdzić, że światło emitowane przez wytworzony układ ma barwę białą. Przykładanie napięcia do komórki zawierającej układ wpływało istotnie na zmianę intensywności emisji, natomiast w małym stopniu na barwę emitowanego światła. Badania opisane w tym podrozdziale mają wyraźny aplikacyjny charakter i, jak można przypuszczać, zostały po raz pierwszy opublikowane w recenzowanej rozprawie doktorskiej. Badania te w istotny sposób poszerzają wiedzę dotyczącą możliwości realizacji nowych źródeł światła wykorzystujących zjawisko emisji wymuszonej w układach tworzonych przez barwniki luminescencyjne, ciekłe kryształy i polimery.

W **rozdziale VII** zaprezentowano układy typu barwnik luminescencyjny-polimer oraz barwnik luminescencyjny-ciekły kryształ-polimer wytworzone z wykorzystaniem fotopolimeryzacji. W celu otrzymania matrycy polimerowej zastosowano oligomer Bisfenol A z domieszką fotoinicjatora TPO, które naświetlano wiązką spolaryzowanego światła laserowego techniką druku punkt po punkcie i linia po linii. Domieszkę stanowiły dwa barwniki, DCM i CM540, oraz ciekły kryształ 5CB. W trakcie tworzenia matrycy polimerowej w procesie fotopolimeryzacji wydłużone molekuly barwnika i ciekłego kryształu przyjmowały orientację zgodną z kierunkiem skanowania wiązką laserową znajdującego się na podłożu roztworu. Niestety, przebieg tego procesu nie został wystarczająco dokładnie opisany w pracy przez Doktorantkę, więc zrozumienie zjawisk leżących u jego podstaw może nastęrczać pewne trudności; np. brakuje informacji o kierunku polaryzacji wiązki laserowej i jego związku z układem przestrzennym tworzących się łańcuchów polimerowych.

Zarówno dla próbek z domieszką ciekłego kryształu jak i również bez tej domieszki, zarejestrowano składowe spolaryzowanej fluorescencji dla kierunku zgodnego z kierunkiem druku i prostopadłym do niego. Stwierdzono, że domieszka ciekłego kryształu 5CB ma korzystny wpływ na uporządkowanie molekuł barwników DCM i CM540 w matrycy polimerowej. Stosując odpowiednio duże wartości naświetlenia próbek wiązką laserową spolaryzowaną w obu wymienionych kierunkach określono intensywność emisji wymuszonej i naświetlenia progowe. Intensywność emisji wymuszonej, jak można było przypuszczać, była większa dla polaryzacji wiązki wzbudzającej zgodnej z kierunkiem uporządkowania molekuł. Naświetlenia progowe mieściły się w zakresie od około 11 mJ/cm^2 do około

13 mJ/cm². Badania opisane w tym podrozdziale, jak stwierdziła Doktorantka, mają charakter rozwojowy i będą kontynuowane w najbliższym czasie.

Rozdział VIII zawiera podsumowanie badań prowadzonych w ramach pracy doktorskiej, a także krótkie omówienie potencjalnych zastosowań badanych układów. W ostatnich dwóch rozdziałach (IX i X) Doktorantka przedstawiła swoje dotychczasowe osiągnięcia naukowe oraz zawarła podziękowania dla osób, które przyczyniły się do realizacji pracy doktorskiej.

Podsumowując, należy stwierdzić, że przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska zawiera bogaty materiał badawczy dotyczący układów składających się z ciekłych kryształów domieszkowanych barwnikami luminescencyjnymi dyspergowanymi w matrycach polimerowych, które charakteryzują się efektywną emisją wymuszoną lub wzmocnioną emisją spontaniczną. Większość wyników badań zawartych w pracy została opublikowana w trzech artykułach w renomowanych czasopismach naukowych. Doktorantka jest pierwszym autorem dwóch z nich. Praca doktorska ze względu na jej realizację we współpracy międzynarodowej została zredagowana w języku angielskim. Jej styl w części wprowadzającej (rozdziały od I do III) nie budzi zastrzeżeń. W części eksperymentalnej można znaleźć błędy stylistyczne, gramatyczne i usterki redakcyjne, jednak nie mają one wpływu na merytoryczną zawartość pracy, którą mimo uwag zawartych w recenzji oceniam bardzo wysoko.

Stwierdzam, że przedstawiona mi do recenzji rozprawa spełnia wymagania stawiane rozprawom doktorskim określone w art. 13 Ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki i niniejszym wnoszę do Rady Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej o dopuszczenie mgr inż. Aliny Adamów do kolejnych etapów postępowania o nadanie stopnia doktora. Jednocześnie składam wniosek o wyróżnienie rozprawy doktorskiej.

