

RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ MGR THI LY MAI

pt. „**Ab-initio study of electronic structure of HT_c-superconductors
based on FeAs-compounds**”

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska pani magister Thi Ly Mai została przygotowana w Instytucie Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN we Wrocławiu, pod opieką promotora Prof. dr. hab. Vinh Hung Trana.

Wyniki swoich badań struktury elektronowej wysokotemperaturowych nadprzewodników na bazie FeAs pani mgr Thi Ly Mai przedstawiła jako tematycznie spójny zbiór 5 artykułów opublikowanych w czasopismach o zasięgu międzynarodowym oraz manuskryptu, który został złożony do redakcji „Materials Today Communications” i umieszczony w rozprawie przez Kandydatkę jako dodatek. Rozprawa jest napisana w języku angielskim i składa się z 4 rozdziałów, 4 dodatków, stanowiących uzupełnienie podstawowej treści rozprawy, spisu literatury, jak również zawiera informację o dorobku naukowym Kandydatki, na który składają się prace opublikowane w czasopismach o zasięgu międzynarodowym oraz streszczenia wystąpień na konferencjach i warsztatach w latach 2018-2019. Przedstawiona rozprawa zawiera także Wykazy oznaczeń oraz używanych jednostek, które są pomocne przy lekturze pracy.

W części 1 („General introduction”) - Doktorantka krótko uzasadnia dlaczego podjęta tematyka badań jest ważna z poznawczego punktu widzenia a wybrane materiały – wysoko temperaturowe nadprzewodniki na bazie FeAs - są szczególnie interesujące. Nadprzewodniki na bazie Fe odkryte w 2008 roku przez zespół z Japonii (Kamihara et al J. Am.Chem. Soc. 130 (2008) 3296) spowodowały wzrost zainteresowania nimi wśród wielu badaczy ze względu na różnorodność syntezowanych materiałów, a także wysokie temperatury przejścia do stanu nadprzewodzącego (high T_c). Doktorantka do swoich badań wybrała między innymi materiały CaAF₄As₄ (A = K, Rb, Cs) i SrAF₄As₄ (A = Rb, Cs), które zostały syntezowane po raz pierwszy w 2016 roku (T. Kinjo et al., J. Am. Chem. Soc, 138(2016) 3410). Wybrane materiały są interesujące ze względu na charakter struktur krystalicznych (I4/mmm, P4/mmm), w których wzdłuż osi c zauważalne jest naprzemienne rozłożenie warstw składających się z atomów Ca, A (czy też Sr) poprzedzielanych warstwami zawierającymi FeAs, jak również możliwość przejścia do stanu nadprzewodzącego przy temperaturach T_c z zakresu od 31 - 36 K. Zatem szczególnie istotne jest pokazanie jakie cechy struktury elektronowej będą sprzyjać

wysokiej temperaturze przejścia do stanu nadprzewodzącego (high- T_c). Następne ważne zagadnienie, o którym doktorantka wspomina w części 1, jest współistnienie magnetyzmu i nadprzewodnictwa w $Sr_4V_2O_6Fe_2As_2$. Z krótkiego wstępu wynika, że wybrana przez doktorantkę tematyka jest bardzo aktualna, a dodatkowo brak lub niespójność informacji, dotyczących struktury elektronowej w literaturze czyni badania *ab initio* dla $SrAFe_4As_4$ ($A = Rb, Cs$), $CaAFe_4As_4$ ($A = K, Rb, Cs$) oraz $Sr_4V_2O_6Fe_2As_2$ szczególnie ważnymi i potrzebnymi.

W Części 2 - Techniki obliczeniowe („Computational techniques”) – pani mgr. Thi Ly Mai omawia teoretyczne podstawy teorii funkcjonału gęstości (DFT – density Functional Theory) oraz metody oparte na tej teorii, które w swojej pracy stosuje jako kody obliczeniowe. W tej części przedstawiono sposób w jaki można przejść od postaci ogólnej wielociałowego równania Schrödingera do równania Kohna-Shama. Równanie Kohna-Shama jest równaniem jednociłowym, a więc istnieje realna możliwość rozwiązania takiego równania, jeżeli wszystkie wyrazy w hamiltonianie są dobrze określone. Zilustrowany jest również schemat obliczeń samozgodnych (self-consistent), wprowadzone jest pojęcie potencjału wymiany i korelacji oraz omówiono różnice przy konstruowaniu potencjałów wymiennie-korelacyjnych odpowiadających przybliżeniu lokalnemu, tzn. LDA (Local Density Approximation) oraz gradientowemu, tj. GGA (Generalized Gradient Approximation). Omówiona jest również koncepcja rozdzielenia gęstości elektronowej na dwa kanały spinowe, oddziaływanie spin-orbita. Są to nieodzowne elementy, wprowadzenie których do równania Kohna-Shama czy formalizmu DFT służą rozwiązaniu problemów stanu podstawowego w wielu złożonych układach, w tym magnetycznych. Zaprezentowane elementy - wprowadzające w teorię funkcjonału gęstości - pozwalają na tak zwane obliczenia *ab initio*. W wielu układach fizycznych podejście w duchu czystego DFT (czy to dla LDA, czy też GGA) jest jednak nie wystarczające. W układach z silnymi korelacjami, w związkach posiadających przerwę energetyczną (takich jak izolatory Motta, perowskity itp.) od wielu lat są stosowane metody DFT+ U , które, jeżeli będziemy trzymać się ścisłych definicji, wychodzą poza obszar tak zwanych metod *ab initio*, gdyż parametr U (lub też parametry U i J jednocześnie) są liczbowo określanymi przez użytkownika. Należy zauważyć, że takie korekty (wprowadzone do DFT w duchu hamiltonianu Hubbarda) równocześnie pozwalają na poprawny i bliski rzeczywistości opis własności wielu badanych układów, który niestety nie jest dostępny w ramach jednoelektronowego równania Kohna-Shama. Doktorantka omawia w tej części pracy ideę metod DFT+ U . Na następnych stronach rozdziału 2 zreferowane są metody, których pani mgr. Thi Ly Mai używała jako kody obliczeniowe w swoich badaniach. Jest to przede wszystkim metoda stowarzyszonych fal płaskich (Augmented Plane Wave - APW), która w postaci zlinearyzowanej (Linearized Augmented Plane wave – LAPW) odgrywa rolę funkcji bazy w kodzie *Elk*, który jest kodem z pełnym potencjałem (FP-LAPW). Drugim z kolei pakietem obliczeniowym jest VASP, w którym

w metodzie pseudopotencjału, a dokładnie z ultramiekkim pseudopotencjałem, zostają użyte fale płaskie w postaci PAW (Projector Augmented Plane wave).

Jednym z narzędzi do analizy struktury elektronowej, którym posługuje się pani Thi Ly Mai jest Funkcja Lokalizacji Elektronów (Electron Localization Function - ELF), której opis jest zgodny z definicją Becke and Edgecombe (Becke&Edgecombe, J.Phys.Chem. 92 (1990)). W swoich badaniach Doktorantka również odwołuje się do teorii liniowej odpowiedzi (the linear response theory), która jest pomocna w wyznaczaniu ważnych charakterystyk optycznych jednego z badanych układów. Rozdział 2 jest teoretycznym omówieniem zbioru ważnych metod i pojęć, co pozwala sądzić, że doktorantka podczas swoich studiów w znacznym stopniu opanowała warsztat, który umożliwia szczegółowe badania struktury elektronowej wybranych układów.

Takie szczegółowe badania zostały przeprowadzone dla dwóch grup związków: SrFe_4As_4 ($A = \text{Rb}, \text{Cs}$) i CaFe_4As_4 ($A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) oraz $\text{Sr}_4\text{V}_2\text{O}_6\text{Fe}_2\text{As}_2$. Wyniki tych badań opisane są w części 3 rozprawy i ta część stanowi oryginalny wkład Doktorantki. Jak można przeczytać w załączonej publikacji w Comp. Mat. Sci. 156 (2019) 206 (podrozdział 3.1.1) obliczenia struktury elektronowej zostały wykonane przy użyciu potencjału wymiennie-korelacyjnego typu gradientowego w formie Perdew-Burke-Ernzerhafa dla SrFe_4As_4 ($A = \text{Rb}, \text{Cs}$) oraz związków „122”: RbFe_2As_2 i CsFe_2As_2 , SrFe_2As_2 . Zgodnie z przyjętą w obliczeniach DFT zasadą, zostały wykonane stosowne procedury „optymalizacji” struktur krystalograficznych, które pozwalają na określenia teoretycznych stałych sieci oraz optymalizację położenia atomów w komórkach dla związków „1144” z serii SrFe_4As_4 ($A = \text{Rb}, \text{Cs}$) ze strukturą $P4/mmm$ oraz związków „122”: RbFe_2As_2 i CsFe_2As_2 , SrFe_2As_2 ze strukturą $I4/mmm$ oraz SrFe_2As_2 ze strukturą ortorombową $Fmmm$. Wszystkie teoretyczne wartości dotyczące struktur krystalicznych można porównać z danymi eksperymentalnymi. W tym miejscu nieodzowna jest drobna uwaga, dotycząca pewnego technicznego parametru w obliczeniach, które wykonała Doktorantka: W rozprawie brakuje informacji o tak zwanych parametrach „cutoff” k_{max} i l_{max} (ang. the momentum cutoff for the plane-wave expansion; the angular momentum expansion of potential and wavefunctions), które w przypadku stosowania metod z użyciem bazy fal płaskich są dość istotne, a taka metoda jest zaimplementowana między innymi w kodzie *Elk*. Warto wspomnieć o wartościach parametrów „cutoff” k_{max} i l_{max} , jakie były stosowane w przeprowadzonych obliczeniach, być może wymóg taki nie był stawiany w czasopiśmie, ale wydaje się, iż jest to ważna informacja „techniczna” dla tych badaczy, którzy wykonują podobne obliczenia.

Doniesienia literaturowe dotyczące związków „122” wskazują, że RbFe_2As_2 i CsFe_2As_2 mają bardzo niską wartość T_c ($\sim 2\text{K}$), a w fazie ortorombowej dla układu SrFe_2As_2 nadprzewodnictwo pojawi się dopiero pod ciśnieniem hydrostatycznym (3 GPa; $T_c=27\text{ K}$). Sytuacja zaobserwowana w eksperymentach ze związkami „1144” jest bardziej obiecująca - nie jest potrzebne wysokie ciśnienie, aby pojawiło się nadprzewodnictwo, a temperatury przejścia w stan nadprzewodzący są

zdecydowanie wyższe. W swoich badaniach struktury elektronowej, Doktorantka zwraca uwagę na powtarzającą się bardzo charakterystyczną cechę gęstości stanów – występowanie osobliwości van Hove’a w pobliżu poziomu Fermiego. Tak zwany scenariusz van Hove’a dla nadprzewodników jest w literaturze często dyskutowany, ponieważ pozwala uwzględnić jednocześnie kilka cech nadprzewodnika: anizotropie struktury i oddziaływań, quasi-dwuwymiarową budowę (ułożenie w warstwy), domieszkowanie itd. Autorka wyjaśnia możliwość odmiennego zachowania wysokotemperaturowych nadprzewodników $\text{SrRbFe}_4\text{As}_4$ i $\text{SrCsFe}_4\text{As}_4$ w porównaniu z RbFe_2As_2 i CsFe_2As_2 , posługując się faktem występowania osobliwości van Hove’a w obliczonej gęstości stanów $\text{DOS}(E)$ w pobliżu poziomu Fermiego (Fermi level – FL), analizą liczby stanów na poziomie Fermiego $N(E_F)$, wyliczając współczynnik Sommerfelda γ_{th} , uwzględniający wkład od elektronów, oraz szacując parametr sprzężenia elektron-fonon λ . W publikacji zostało pokazane, że gęstość stanów w pobliżu poziomu Fermiego wykazuje dominujący udział stanów $3d$ Fe, choć nie jest wystarczająco wysoką aby decydować o zwiększeniu T_C . Natomiast jednoczesna analiza dyspersji stanów elektronowych wzdłuż linii wysokiej symetrii w strefach Brillouina (*ang.* Brillouin zone – BZ), oraz topologii powierzchni Fermiego, skłania Autorkę do ważnego wniosku, że rosnąca liczba pasm elektronowych przecinających poziom Fermiego i tworzących „kieszenie” dziurowe wokół punktu Γ i „kieszenie” elektronowe w narożnikach strefy Brillouina może wyjaśniać wyższą T_C w materiałach „1144” w porównaniu z materiałami „122”. Posługując się funkcją ELF i jakościowo oceniając wartości ELF w obrębie wiązań Sr-As, Doktorantka ocenia to jako osłabienie kowalencyjnego charakteru tych wiązań w związkach „1144” w porównaniu z materiałami „122”. Powołując się na prace Stern [Phys. Rev. B 12 (1975)] Doktorantka wskazuje, że osłabienie kowalencyjności może sprzyjać wysokim wartościom T_C w $\text{SrRbFe}_4\text{As}_4$ i $\text{SrCsFe}_4\text{As}_4$ z tego powodu, że zerwanie wiązań kowalencyjnych ułatwia drgania sieci i zwiększa rozpraszanie elektronów. Uważam, że w pracy Comp. Mat. Sci. 156 (2019) 206, której Doktorantka jest głównym autorem, została ciekawie poprowadzona dyskusja wyników i wskazane są cechy struktury elektronowej $\text{SrAFe}_4\text{As}_4$ ($A = \text{Rb}, \text{Cs}$), które odgrywają istotną rolę w zwiększeniu temperatury T_C .

W drugiej grupie związków „1144” (podrozdział 3.2.1), a mianowicie $\text{CaAFe}_4\text{As}_4$ ($A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) rozważana jest możliwość występowania momentu magnetycznego na atomach Fe w tetragonalnej fazie $P4/mmm$. Jako warunek początkowy w obliczeniach zakłada się kilka scenariuszy tak zwanej magnetycznej aranżacji komórki. Są to uporządkowania ferromagnetyczne oraz kilka antyferromagnetycznych, obejmujących ustawienie momentu magnetycznego na Fe wzdłuż tetragonalnej osi c , jak również w płaszczyźnie (ab) . Uważam, że takie obliczenia są bardzo potrzebne, gdyż pozwalają w szerszej perspektywie spojrzeć na możliwość różnorodnych scenariuszy związanych z prawdopodobieństwem występowania antyferromagnetycznego uporządkowania w układach wykazujących stan nadprzewodzący, zwłaszcza jeżeli nie ma jednoznacznych wyników

eksperymentalnych i teoretycznych. Z porównania obliczonych wartości energii całkowitej Autorka rozprawy wnioskuje, że korzystniejszą energetycznie jest sytuacja, w której atomy *Fe* nie będą posiadać momentów magnetycznych (tzn. niemagnetyczny (NM) stan podstawowy). Wyjątek stanowi związek $\text{CaCsFe}_2\text{As}_2$: różnica pomiędzy stanem NM a stanem antyferromagnetycznym oznaczonym jako AF-S jest zbyt mała. Uzyskane wyniki omówione są w publikacji *Comp. Mat. Sci.* 169 (2019), a graficzna ilustracja ułatwia prześledzenie różnic pomiędzy energiami całkowitymi dla wszystkich rozważanych uporządkowań magnetycznych wraz z obliczonymi momentami magnetycznymi na *Fe*. W związku z graficznym przedstawieniem powyższych wyników (Rysunek 2 w pracy *Comp. Mat. Sci.* 169 (2019) 109114) nasuwa się pytanie: Czy różnica energii przedstawiona na rysunku w meV jest przeliczona na formułę (f.u.), na komórkę (cel), czy może na atom? W podpisie pod rysunkiem w publikacji nie ma wyraźnej sugestii na ten temat.

Należy zauważyć, że intrygujący jest otrzymany obraz dyspersji pasm w pobliżu poziomu Fermiego dla dwóch związków „122” (faza *I4/mmm*): CaFe_2As_2 oraz KFe_2As_2 (rysunek 5b w *Comp. Mat. Sci.* 169 (2019) 109114). Doktorantka słusznie zauważa, że „optymalizacja” struktur zarówno w CaFe_2As_2 jak i w KFe_2As_2 skutkuje redukcją szerokości pasm oraz prowadzi do zmniejszenia się liczby pasm przecinających poziom Fermiego. Zmienia się również charakter pasm w punktach wysokiej symetrii („kieszenie” dziurowe lub elektronowe), o czym Autorka również wspomina. Niemniej jednak nasuwa się kilka pytań:

- 1) Czy obraz pasm w strefie Brillouina, który powstaje po „optymalizacji” jest związany z orbitalami *Fe-3d* typu d_{xy} , d_{yz} , d_{zx} , czy może d_z^2 i $d_{x^2-y^2}$?
- 2) Warto zastanowić się, co jest ukryte za taką zmianą w obrazie pasmowym: Czy jest to może skutek dużej różnicy w parametrach sieci otrzymanych po „optymalizacji”? Różnica pomiędzy parametrami sieci otrzymanymi po „optymalizacji” z potencjałem wymiennie-korelacyjnym PBE (Table 3) a parametrami z eksperymentu (Table 1) jest bardzo wyraźna jeżeli spojrzymy na parametr *c/a*. Dla CaFe_2As_2 jest to nawet 12%.

Wyniki drugiej publikacji dołączonej do rozprawy pani Thi Ly Mai są mocnym argumentem przemawiającym za tym, że nadprzewodnictwem o wysokim T_c w $\text{CaAFe}_4\text{As}_4$ (*A* = K, Rb, Cs) należy ponownie połączyć z występowaniem w DOS osobliwości van Hove’a. W tych układach również bardzo starannie zostało zademonstrowane, że pewne cechy topologii powierzchni Fermiego będą miały istotny wpływ na wysoką wartość T_c .

Własności magnetyczne i elektronowe związku $\text{Sr}_4\text{V}_2\text{O}_6\text{Fe}_2\text{As}_2$ były tematem trzech następnych prac, które Autorka rozprawy włączyła do rozdziału 3. $\text{Sr}_4\text{V}_2\text{O}_6\text{Fe}_2\text{As}_2$ jest wyjątkowo interesującym ze względu na jednoczesne występowanie magnetyzmu i nadprzewodnictwa. Z przeglądu literatury, który znajduje się we wstępie do pracy *Comp. Mat. Sci.* 179 (2020) (Doktorantka załączyła tę pracę jako pierwszą w podrozdziale 3.3.1) widać, że brak spójnego poglądu

na rolę powłoki $3d$ atomów V w formowaniu wiązań, na topologię powierzchni Fermiego oraz rodzaj uporządkowania magnetycznego $Sr_4V_2O_6Fe_2As_2$ (Tegel et al., EPL2010 oraz Hummel et al., PRB2013) rodzi potrzebę solidnego opisu stanu podstawowego. Obliczona dyspersja fononów dla $Sr_4V_2O_6Fe_2As_2$, zaprezentowana w publikacji Materials Transactions, 61(2020) - rysunek 1 (Phonon dispersion of $Sr_4V_2O_6Fe_2As_2$), wykazuje wokół punktu Γ tak zwaną „część urojoną” dla jednej z akustycznych gałęzi drgań. Podana została prawidłowa interpretacja tego wyniku teoretycznego jako mięknięcia modu fononowego. Zachowania badanego układu będą związane ze sprzężeniem momentu magnetycznego z miękkim modem. Z tej przyczyny koniecznym staje się uwzględnienie uporządkowania magnetycznego w obliczeniach struktury elektronowej $Sr_4V_2O_6Fe_2As_2$. Doktorantka skupia się na dwóch niewspółmiernych konfiguracjach antyferromagnetycznych opisanych wektorem propagacji $q = (0, 0, 0.306)$ (i-AF1) oraz $q = (0.125, 0.125, 0)$ (i-AF2) (raportowane dla $Sr_4V_2O_6Fe_2As_2$ w pracach eksperymentalnych). Uzyskane wartości energii prowadzą do wniosku, że dla $Sr_4V_2O_6Fe_2As_2$ niewspółmierny antyferromagnetyzm typu i-AF2 jest korzystniejszy energetycznie aniżeli i-AF1. Obliczony moment magnetyczny na V wynosi $1.25 \mu_B$, natomiast na Fe nie ma momentu magnetycznego. Stany elektronowe $3d$ Fe oraz $3d$ V są decydujące, jeżeli chodzi o DOS w pobliżu poziomu Fermiego. Poprzez wykorzystanie obrazu pasm w bliskim sąsiedztwie poziomu Fermiego pani Thi Ly Mai pokazała, że w układzie $Sr_4V_2O_6Fe_2As_2$ przy uporządkowaniu i-AF2 jest większa liczba pasm przecinających FL aniżeli w przypadku niemagnetycznym. Może to sprzyjać silniejszemu rozpraszaniu między pasmami w fazie magnetycznej (tzn. i-AF2). Wyniki odnoszące się do powierzchni Fermiego zostały wzbogacone o mapy prędkości Fermiego, które dają wskazówkę odnośnie rodzaju nośników (elektrony, dziury) oraz ich prędkości Fermiego. Istotną cechą $Sr_4V_2O_6Fe_2As_2$, którą przewidują obliczenia *ab initio* jest obecność linii nodalnych zarówno poziomych jak i pionowych. Wyróżnia to $Sr_4V_2O_6Fe_2As_2$ od innych nadprzewodników na bazie Fe , w których występuje tylko jedynie poziome linie nodalne.

Dodatkowe obliczenia dla $Sr_4V_2O_6Fe_2As_2$ Doktorantka przeprowadziła z uwzględnieniem korelacji elektronowych za pomocą metody DFT+ U . Wyniki przedstawione w pracy Acta Phys. Pol A 138 (2020) (podrozdział 3.4.1) są wnikliwym testem wpływu wartości parametrów U i J na różnice energii pomiędzy dwoma kolinearnymi uporządkowaniami antyferromagnetycznymi (A-AF; c-AF). Również te badania zostały wsparte obrazem topologii powierzchni Fermiego. Za szczególnie ciekawy rezultat otrzymany dla $Sr_4V_2O_6Fe_2As_2$ w antyferromagnetycznej strukturze kolinearnej A-AF (antyferromagnetyczne ustawienie momentów magnetycznych na V , znajdujących się w sąsiednich płaszczyznach (ab)) należy uznać tworzenie się formacji przypominającej stożek Diraca z małą przerwą energetyczną.

Ostatnie zagadnienie, które zostało przedstawione w rozprawie w części 3 dotyczy własności optycznych i fononowych $SrRbFe_4As_4$. Drgania pochodzące od atomów Fe i As są ważne ze względu

na silne oddziaływanie elektron-fonon w układach wykazujących nadprzewodnictwo T_c na bazie FeAs. Pracę „Optical and phonon properties of the high- T_c superconducting $SrRbFe_4As_4$ based on DFT calculations” związaną z powyższymi zagadnieniami, doktorantka załączyła jako Dodatek A, gdyż praca ta została złożona do Materials Today Communications. Uzyskane wyniki teoretyczne sugerują, że dla $ScRbFe_4As_4$ spodziewana jest silna odpowiedź w zakresie podczerwieni, a widma dyspersji fononów świadczą o stabilności układu.

W części 4, zamykającej rozprawę, Doktorantka podsumowuje przeprowadzone badanie i przedstawia najważniejsze wnioski.

W zakończeniu recenzji stwierdzam że nie mam uwag do dodatków uzupełniających treść rozprawy.

Przedstawiona do recenzji rozprawa pani mgr Thi Ly Mai stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego. Zauważalny jest dobrze opanowany warsztat Kandydatki w zakresie posługiwania się odpowiednimi metodami obliczeniowymi. Doktorantka - pani mgr Thi Ly Mai w swojej rozprawie doktorskiej wykazała, że dokładne i wnikliwe studia struktury pasmowej wsparte analizą topologii powierzchni Fermiego, jak również weryfikacja na podstawie energii całkowitej różnorodnych uporządkowań magnetycznych podsieci metalu przejściowego oraz uwzględnienie w obliczeniach parametrów korelacji wychodzących poza klasyczne DFT pozwalają wskazać mechanizmy, które prowadzą do wyższych wartości temperatury T_c w zbadanych nadprzewodnikach na bazie FeAs. Podsumowując, jest to ciekawa rozprawa, która do badań struktury elektronowej wnosi bardzo istotny przyczynek w zrozumienie zachowań nadprzewodników z wysoką T_c .

Wnoszę o dopuszczenie mgr Thi Ly Mai do publicznej obrony doktorskiej i dalszych etapów postępowania. Jednocześnie, biorąc pod uwagę merytoryczną zawartość recenzowanej rozprawy jak i dorobek naukowy Kandydatki wnioskuję o wyróżnienie rozprawy doktorskiej.

H. Pupałczowa - Michalska