

Wrocław, 20.02.2017 r.

Prof. dr hab. inż. Jan Misiewicz  
Politechnika Wrocławska  
Wydział Podstawowych Problemów Techniki  
Katedra Fizyki Doświadczalnej

DZIEKANAT WYDZIAŁU FIZYKI  
WPŁYNĘŁO

2017 -02- 23 *JB*

**Recenzja Rozprawy Doktorskiej pt.  
„Ultrafast dynamics of intramolecular proton transfer”**

**Autor rozprawy: mgr Piotr Ciąćka**

**Promotor: Prof. Dr hab. Czesław Radzewicz**

**Promotor pomocniczy: Dr Piotr Fita**

Przedmiotem rozprawy doktorskiej są badania dynamiki procesu przeniesienia protonu/wodoru w prostych związkach porficyń i ich pochodnych oraz wytworzenie narzędzi zaawansowanej ultraszybkiej spektroskopii optycznej służących do osiągnięcia założonego celu. Praca wpisuje się w nurt badań nad zjawiskiem przeniesienia protonu/wodoru pełniącym zasadniczą funkcję w tak fundamentalnych procesach biochemicznych jak fotosynteza, zielona fluorescencja, kataliza enzymatyczna. Możliwość kontroli tego zjawiska, w szczególności w badanych związkach porficyń, może mieć znaczenie w zastosowaniach w odnawialnych źródłach energii bazujących na procesie fotosyntezy oraz w bio-fotonicznych przełącznikach logicznych. Poznanie zjawiska przeniesienia wodoru może pozwolić na zrozumienie mechanizmów związanych z niszczeniem łańcucha DNA i dlatego należy do ważnej klasy zagadnień współczesnej fizyko-chemii.

Praca doktorska Pana Piotra składa się z 6 rozdziałów. Rozdziały 1 i 6 stanowią odpowiednio wstęp do zagadnienia przeniesienia protonu/wodoru w związkach porficyń oraz podsumowanie osiągniętych rezultatów badań. Główną część rozprawy stanowią rozdziały od 2 do 5.

W rozdziale 2 autor wprowadza krótki przegląd dotyczący metod doświadczalnych badania szybkości przeniesienia protonu/wodoru w związkach porficyń w tym metody magnetycznego rezonansu jądrowego, metody z wykorzystaniem skaningowego mikroskopu tunelowego, oraz metod spektroskopowych takich jak pomiar zjawiska depolaryzacji fluorescencji, wymieniając ich wady i zalety. Ważną częścią tego rozdziału jest przedstawienie idei związanej z pomiarem czasu przeniesienia protonu przy wykorzystaniu polaryzacyjnie-rozdzielonego eksperymentu absorpcji przejściowej w schemacie pompa-sonda. Autor zaznacza wyraźnie, że sama idea eksperymentu nie pochodzi od niego, lecz jest owocem prac prowadzonych m.in. przez promotora pomocniczego. Wkład autora w rozwój tej techniki eksperymentalnej opisany jest w podrozdziałach 2.6-2.12, które to obejmują szczegółowy opis skonstruowanego układu eksperymentalnego, opracowanego oprogramowania wspomagającego proces akwizycji danych, warunków wzbudzania badanych układów molekuł, diagnostyki ultrakrótkich impulsów laserowych, analizy źródeł szumów i źródeł niepewności dla mierzonych wielkości fizycznych. Podsumowanie tego rozdziału zawiera wykaz istotnych parametrów układu eksperymentalnego skonstruowanego przez autora. Porównanie do parametrów podobnych układów wykorzystywanych przez grupy badawcze na świecie wypada bardzo dobrze i świadczy o wysokich umiejętnościach autora oraz jego dobrej znajomości technik eksperymentalnych w zakresie ultraszybkiej spektroskopii wykorzystującej technikę pompa-sonda.

W rozdziale 3 autor przedstawia badane związki porficyn i ich pochodnych oraz czynniki mające wpływ na szybkość przeniesienia protonu w tychże. Badane związki chemiczne zostały wytworzone w Instytucie Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk oraz w Instytucie Nauki i Technologii w Nara w Japonii. Niestety praca nie uszczegóławia które związki pochodzą z którego ośrodka. Zasadniczo część wyników eksperymentalnych zawartych w rozdziale 3 wraz z analizą danych podsumowana został w publikacji P. Ciącka i współautorzy opublikowanej w „The Journal of Physical Chemistry” B 14, 5489-5503 (2015). Autor w swoich badaniach użył 19 związków porficyn i ich pochodnych, przy czym związki o numerach 1, 2-5, 8 oraz 14 były badane już wcześniej i zapewne posłużyły w toku badań autora do weryfikacji otrzymywanych parametrów i testowania możliwości nowego układu eksperymentalnego. W rozdziale 3.4 przedstawione zostały przykładowe zależności czasowe pomiaru przejściowej anizotropii dla jedno- i dwukolorowej konfiguracji eksperymentu pompa-sonda. Tabela 3.1 na stronie 38 zawiera posumowanie zarówno odpowiednich stałych czasowych jak i parametru szybkości przeniesienia protonu/wodoru uzyskanych przez dopasowanie danych eksperymentalnych do modelu opisanego równaniami 2.12 i 2.14 (oba na stronie 17). Wartości stałych czasowych wahają się od granicy rozdzielenia układu (~100 fs) do pojedynczych pikosekund. Autor dyskutuje poszczególne rozbieżności w otrzymywanych parametrach biorąc pod uwagę: (a) siłę wiązania wodorowego w poszczególnych związkach porficyn i ich pochodnych (rozdział 3.5), (b) efekt tunelowania i obecność nisko-energetycznych modów drgań wiązania wodorowego (rozdział 3.6), (c) symetrii molekuly (Rozdział 3.7). Po porównanie trendu odzwierciedlonego w danych w tabeli 3.1 z wynikiem obliczeń długości wiązań N-N oraz częstości vibracyjnych NH w poszczególnych związkach porficyn i pochodnych (wyjątek stanowią związki 18 i 19) autor zauważa, iż szybkość przeniesienia protonu zmierzona dla stanu podstawowego  $S_0$  jest zawsze większa niż dla stanu wzbudzonego  $S_1$ , co może znajdować odzwierciedlenie w różnych siłach wiązania wodorowego dla obydwu stanów. Kolejno autor zauważa rozbieżności w szybkości przeniesienia protonu dla związku podstawowego porficyny oraz jego pochodnych (np. pomiędzy związkami 1 oraz 7 i 9) sugerując, iż obserwowane różnice spowodowane są modyfikacją szybkości tunelowaniu przy zachowaniu tej samej długości wiązania N-N i częstości vibracyjnej NH. Co więcej, autor wstępnie sugeruje, rozwijając tą kwestię w rozdziale 4, iż zmiana szybkości tunelowania może być związana z obecnością nisko-energetycznych modów vibracyjnych w cząsteczce asystujących w procesie przeniesienia protonu. Symetria cząsteczki powinna mieć wpływ na efekt tunelowania z uwagi na zmianę symetrii potencjału. W szczególności zmiana symetrii dla potencjału tunelowania protonu powinna być istotna dla związków 15, 16, 18 i 19 powodując rozsynchronizowania tunelowania obydwu wodorów w cząsteczce. Efekt wpływu braku synchronizacji w szybkości tunelowania dla dwóch protonów w cząsteczce jest jednak trudny do weryfikacji eksperymentalnej i jest wspomniany jedynie jako ten który może mieć wpływ na obserwowane anomalie w rejestrowanych przebiegach czasowych. Tą ciekawą kwestię warto by było przestudiować nieco dokładniej.

Rozdział 4 uznaję za szczególnie wartościowy. Opisane wyniki badań zostały w skondensowanej formie opublikowane w pracy P. Ciącka i współautorzy w „The Journal of Physical Chemistry Letters” 7, 283-288 (2016). W rozdziale tym przedstawione są wyniki pomiarów oraz analiza danych eksperymentalnych dla przejściowej anizotropii w funkcji temperatury dla czterech związków porficyn oznaczonych jako 1 (związek podstawowy), 5 (pochodna porficyny), oraz 1d i 5d (odpowiednie formy z podstawieniem wodoru deuterem).

Na początku rozdziału czwartego autor wprowadza koncepcję tunelowania przez barierę potencjału posługując się półklasycznym przybliżeniem WKB (akr. ang. Wentzel–Kramers–Brillouin) oraz uzasadnia, dlaczego proces tunelowania wodoru można w ogóle brać pod uwagę w rozważanych związkach. Następnie przedstawiony jest model Arrheniusa dla temperaturowej zależności szybkości reakcji chemicznej oraz przewidywane konsekwencje związane ze zmianą szybkości reakcji przy

zamianie izotopu pierwiastka w związku porficyny (wodór->deuter). Zagadnienia te są dobrym wprowadzeniem do dalszej analizy danych eksperymentalnych. W tym miejscu wydaje się być również uzasadniona dyskusja potencjalnego wpływu użytego rozpuszczalnika na uzyskiwane parametry przebiegów czasów, gdyż lepkość rozpuszczalnika może mieć wpływ na zdolność molekuly do przestrzennej reorientacji co może mieć znaczenie w pomiarze anizotropii przejściowej. Tę dyskusję autor podejmuje w rozdziale 4.5 sugerując znikome znaczenie powyższych czynników na uzyskane wyniki eksperymentalne. W rozdziale 4.6 przedstawiono wyniki pomiarów przejściowej anizotropii w funkcji temperatury. Ich analiza znalazła się w rozdziale 4.7. Pozwoliła ona po pierwsze na wyznaczenie obszaru temperatur (zakres  $<100$  K) w którym proces przeniesienia protonu jest związany z tunelowaniem przez barierę potencjału przy asyście modu wibracyjnego na jego stanie podstawowym. Szybkość tego procesu jest nominalnie niezależna od temperatury. Po drugie, przy wzroście temperatury obserwowana jest zmiana szybkości reakcji związanej z procesem przeniesienia protonu/wodoru, która zachodzi przy charakterystycznej energii ok.  $0.5$  kcal/mol. Energia ta dobrze zgadza się z modem wibracyjnym porficyny  $2A_g$  identyfikowanym liczbą falową  $\sim 180$   $\text{cm}^{-1}$  i co więcej jest ona obecna dla dwóch rozważanych form porficyny: związku podstawowego i pochodnej. Analiza ta sugeruje, iż obecność wzbudzonego modu  $2A_g$  jest kluczowa dla wzrostu efektywności procesu tunelowania, który jest od 6 do 100 razy bardziej wydajny od procesu transfer protonu z asystą podstawowego modu wibracyjnego. Mechanizm tunelowania w obecności wzbudzonego modu  $2A_g$  został krótko wyjaśniony w rozdziale 4.8. Zaskakujące wyniki analizy danych eksperymentalnych dla dwóch form izotopowych porficyn opisane są w rozdziale 4.9. Dla form w których wodór podstawiony jest deuterem zmiana szybkości tunelowania wraz ze wzrostem temperatury następuje przy charakterystycznej energii w przedziale  $1.6$ - $2.1$  kcal/mol znacznie różnej od wspomnianej  $0.5$  kcal/mol. Okazuje się jednak, że ponowna analiza danych z wymuszeniem energii aktywacji równej  $0.5$  kcal/mol również dobrze opisuje zbiór danych eksperymentalnych. Co więcej, uzyskane w ten sposób szybkości reakcji dla tunelowania deuteru nie wykazują znacznego zwiększenia szybkości tunelowania przy asyście wzbudzonego modu  $2A_g$  w stosunku do modu podstawowego, co jest spodziewany dla formy porficyny z deuterem. Efekt ten pozostaje niejasny i wymaga dalszych badań zarówno po stronie eksperymentu jak i teorii. Autor sugeruje, iż należy wziąć pod uwagę w analizie inne efekty prowadzące do tak zaskakującej obserwacji (np. zmiana charakteru modu wibracyjnego przy podstawieniu wodoru deuterem, czy małe periodyczne zaburzenie potencjału lokalizującego).

W rozdziale 4.10 przedstawiona została analiza efektu izotopowego na szybkość procesu przeniesienia protonu w funkcji temperatury. Co prawda efekt izotopowy jest widoczny w pewnych charakterystycznych cechach funkcji wyrażającej się w stosunku szybkości przeniesienia wodoru do przeniesienia deuteru w zależności od temperatury, ale w szerokim zakresie temperatur stosunek ten prawie zawsze znajduje się poniżej charakterystycznej wartości wynikającej z analizy półklasycznego modelu przewidującego przeniesienie protonu ponad barierę potencjału.

W rozdziale 4.11 analizowane są wkłady poszczególnych procesów związanych z przeniesieniem protonu na ogólną wydajność procesu przeniesienia w funkcji temperatury przy czym rozważanymi mechanizmami są: (a) tunelowanie na stanie podstawowym, (b) tunelowanie z asystą wzbudzonego modu wibracyjnego  $2A_g$ , oraz (c) inne mechanizmy w tym klasyczne przeniesienie ponad barierą potencjału. Z analizy widać wyraźnie, iż od niskich temperatur do temperatury pokojowej proces przeniesienia protonu w związkach porficyn jest procesem dominującym co stanowi jeden z najważniejszych wniosków tej rozprawy.

W rozdziale 4.12 zestawiony jest zmierzony czas tunelowania na stanie podstawowym układu z wartościami otrzymanymi za pomocą spektroskopii laserowej. Zbieżność wyników eksperymentów dodatkowo wzmacnia hipotezę o silnym wpływie efektu tunelowania na szybkość przeniesienia protonu na stanie podstawowym porficyny oraz na stanie wzbudzone z asystą wzbudzonego modu wibracyjnego  $2A_g$ . Nie jestem pewien, czy ten rozdział lub też znaczne jego fragmenty nie powinny

stanowić części rozdziału 3, gdzie dyskutuje się zmierzone szybkości przeniesienia protonu wyznaczone w pomiarze przejściowej anizotropii. Z mojej perspektywy ułatwiłoby to czytelność pracy i analizę danych.

Rozdział 5 pracy podsumowuje próby koherentnej kontroli procesu przeniesienia wodoru w związkach porficyń przy wykorzystaniu odpowiednio kształtowanych impulsów laserowych. Rozdział ten, chociaż nie dostarcza jednoznacznych konkluzji na temat koherentnej kontroli badanych procesów to jednak jest wartościowy i stanowi dobry początek do dalszych badań w tym zakresie. W rozdziale 5.1 wprowadzone zostały dwa schematy koherentnej kontroli reakcji chemicznych za pomocą ultrakrótkich impulsów laserowych bazujące na schemacie Brumer-Shapiro oraz Tannor-Kostloff-Rice. Następnie, w rozdziale 5.2 opisana jest syntetycznie teoria kształtowania impulsu laserowego wraz z podaniem istotnych definicji oraz opisana została technika kształtowania impulsów laserowych z wykorzystaniem modulatora-akustooptycznego umożliwiającego kontrolę zarówno fazy impulsu jak i jego amplitudy. Odpowiednio ukształtowane impulsy laserowe dostrojone do pasma absorpcyjnego mogą wytwarzać koherentną ewolucję pakietu falowego. Ewolucja ta jest czynnikiem modulującym absorpcję/emisję i widziana jest jako charakterystyczne oscylacje w absorpcji przejściowej, na których podstawie można określić częstości modów wibracyjnych porficyny co przedstawiono w rozdziale 5.3. Co więcej, zanik oscylacji wyznacza górną granicę przedziału czasu w jakim możliwa jest koherentna kontrola układu (kilka ps). Rozdział 5.4 zawiera przykład modyfikacji impulsu laserowego i wytwarzania krótkiego ciągu impulsów o ściśle zdefiniowanej zależności fazowej w celu wzbudzenia określonego modu wibracyjnego cząsteczki porficyny. Rozdział 5.7 podsumowuje wyniki uzyskane przy pobudzaniu porficyny tak spreparowanym impulsem, przy czym nie zaobserwowano istotnych zmian w mierzonym sygnale. Ciekawym zagadnieniem jest koherentna kontrola wzbudzeń za pomocą modulowanych fazowo impulsów opisana w rozdziale 5.6. Wydaje się, iż w tym zakresie osiągnięto również istotne rezultaty. Rozdział 5.8 zawiera podsumowanie i uwagi dotyczące prób koherentnej kontroli wzbudzeń w porficynie.

Ostatni rozdział (6) w syntetyczny sposób podaje wszystkie najważniejsze wyniki i wnioski wynikające z prowadzonych badań.

Przedstawiona rozprawa przedstawia systematyczne i spójne podejście do badania efektu przeniesienia protonu/wodoru w związkach modelowych porficyń przy wykorzystaniu zaawansowanych narzędzi ultraszybkiej spektroskopii rozdzielczej w czasie. Uważam, iż rozprawa jest wartościowa oraz stanowi ważne źródło informacji. Jest też dobrym punktem wyjścia do prowadzenia dalszych badań dotyczących reakcji przeniesienia wodoru; nie ograniczając się do związków porficyń, ale też innych materiałów, w którym proces ten jest istotny dla obserwowanych reakcji chemicznych.

Do najważniejszych osiągnięć pracy zaliczam:

- - wykazanie przydatności metody pomiarów przejściowej anizotropii w schemacie pompa-sonda do wyznaczania szybkości reakcji związanej z przeniesieniem protonu zarówno na stanie podstawowym jak i na stanie wzbudzonym w związkach porficyń i ich pochodnych. Co więcej, metoda ta może być stosowana w szerokim zakresie temperatur. Istnienie gotowego układu eksperymentalnego wykazującego się dobrymi parametrami pomiaru może być ważnym impulsem do dalszych badań mechanizmów związanych z procesem przeniesienia protonu.
- - dostarczenie poważnych dowodów na istnienie dwóch głównych mechanizmów przeniesienia wodoru w związkach porficyń związanych z tunelowaniem przez barierę potencjału. Wykazano, iż wydajność procesu tunelowania jest zwiększona przy obecności wzbudzonego modu wibracyjnego  $2A_g$  przy  $180\text{cm}^{-1}$ . Wyniki te wspierają istniejące

przewidywania teoretyczne i pozwalają na weryfikację istniejących modeli kinetyki reakcji przeniesienia protonu.

- - wskazanie sposobów koherentnej manipulacji procesem przeniesienia protonu z wykorzystaniem kształtowanych impulsów laserowych w tym kontroli procesu populacji porficyny wykorzystujących impulsy laserowe zmanipulowane fazowo;

Należy podkreślić, że zastosowana technika eksperymentalna nie należy do łatwych i wymaga dobrze opanowanego warsztatu w zakresie znajomości specyfiki źródeł ultrakrótkich impulsów laserowych oraz umiejętności pracy z takimi źródłami, techniki pomiaru w schemacie pompa-sonda, oraz umiejętności programistycznych pozwalających na równoczesną kontrolę wielu elementów układu eksperymentalnego w czasie rzeczywistym. Uważam, iż Pan Piotr ma opanowane te umiejętności w stopniu bardzo dobrym o czym świadczy jakość otrzymywanych przebiegów eksperymentalnych. Nie ma wątpliwości co do zrozumienia przez Pana Piotra fizyko-chemii badanych procesów, gdyż praca napisana jest w sposób jasny i przejrzysty, interpretacja jest dobrze uzasadniona i zilustrowana, a najważniejsze wyniki pracy wraz z interpretacją zostały poddane weryfikacji zewnętrznych recenzentów i opublikowane w znaczących czasopismach z zakresu fizyko-chemii. W dorobku Pana Piotra znajdują się trzy publikacje bezpośrednio odnoszące się do wyników pracy:

1. P. Ciąćka i współautorzy „The Journal of Physical Chemistry B 119, 2292-2301 (2015);
2. P. Ciąćka i współautorzy „The Journal of Physical Chemistry Letters 7, 283-288 (2016);
3. P. Ciąćka i współautorzy „Photonic Letters of Poland 7, 75-77 (2015);

Praca doktorska Pana mgr Piotra Ciąćki jest napisana w dobrym języku angielskim co zasługuje na podkreślenie. Praca jest zwięzła, merytoryczna i pozbawiona mało istotnych wątków. Mam tylko kilka uwag:

1. W rozdziale 3.4 autor rozpoczyna omawianie wyników pomiarów przejściowej anizotropii dla badanych związków porficyny, brakuje tu bezpośredniego porównania skal czasowych obserwowanych procesów w tym czasu życia dla emisji promienistej stanu  $S_0$  i  $S_1$  oraz koherentnego limitu związanego z czasem tunelowania protonu/wodoru na stanie podstawowym. Ten pierwszy pojawia się tylko w graficznej reprezentacji na wykresie 3.4 d), ten drugi jest omawiany liczbowo dopiero w rozdziale 4.12.
2. W rozdziale 3 brakuje jasno sprecyzowanej informacji w jakiej temperaturze zmierzone zostały zależności czasowe pokazane na wykresach. Warto by było umieścić temperaturę w jakiej wykonany był pomiar na prezentowanych wykresach dla przejrzystości procesu prezentacji danych. Czytelnikowi może wydać się konfundujące porównywanie stałych czasowych umieszczonych w tabeli 3.1 oraz 4.1. W tej ostatniej temperatura pomiaru jest podana wprost i wynosi 294 K. Typowo, jeśli temperatura pomiaru nie jest podana zakłada się iż został on zrobiony w 300 K.
3. Na wykresie 3.3 a) przebieg dla niezdegenerowanego eksperymentu pompa-sonda jest oznaczony jak dla eksperymentu zdegenerowanego (pełne punkty okrągłe). Prawdopodobnie jest to pomyłka.
4. Jaka jest koncentracja cząsteczek porficyny w roztworze i jak się ma ta liczba do liczby molekuł znajdujących się w objętości wiązki pompującej i w stosunku do średniej liczby fotonów w impulsie. To pytanie jest ściśle związane z reżimem pompowania układu i

osiąganym poziomem saturacji. Jak nisko można zejść z koncentracją molekuł w roztworze aby ciągle jeszcze móc obserwować odpowiedź spektralną układu na odpowiednim poziomie?

5. W rozdziale 4.7 przedstawiony jest sposób analizy szybkości procesu przeniesienia deuteru w funkcji temperatury. Wykorzystywana jest przy tym zależność funkcyjna 4.5 (str. 59) celem wyodrębnienia poszczególnych parametrów związanych z szybkością reakcji:  $k_0$ ,  $k_i$ , oraz charakterystycznej energii aktywacji:  $E_i$ . W opisie pojawia się interpretacja parametrów  $k_0$ ,  $E_1$  oraz  $k_1$  ale nie ma praktycznie żadnych odniesień co do interpretacji parametru  $E_1$  (który raczej powinien nazywać się  $E_2$  zgodnie z nomenklaturą wzoru 4.5) oraz  $k_2$ . W tabeli 4.2 piąta kolumna powinna być raczej zatytułowana  $E_2$ , a nie  $E_1$ . Jedyne odniesienie do parametru  $E_1$  (w zamyśle  $E_2$ ) znajduje się w rozdziale 4.9 i dotyczy związku z podstawieniem wodoru deuterem, jednak podobny zakres energii aktywacji widnieje w tabeli dla związków podstawowych porficyny. Jak autor skomentuje tę zbieżność? Dopiero w rozdziale 4.11 parametr  $E_2$  jest identyfikowany jako energia aktywacji procesu tunelowania z asystą modu wibracyjnego  $947\text{ cm}^{-1}$ . Co więcej, tekst na początku rozdziału 4.9 sugeruje, iż dla związków z podstawieniem wodoru deuterem oznaczonych jako 1d i 5d zamiast energii aktywacji procesu  $E_1=0.5\text{ kcal/mol}$  jest inna znajdująca się w przedziale  $1.6\text{--}2.1\text{ kcal/mol}$ . Jak dalece zasadne jest przyjęcie, iż dla związków 1d oraz 5d proces aktywacji z progiem  $0.5\text{ kcal/mol}$  jest ciągle obecny? Taka sugestia zawarta jest w dalszym sposobie analizy związków 1d i 5d. Budzi to pewne wątpliwości.

Drobne uwagi do części edycyjnej pracy:

- Na stronie 41 (Rozdział 4.1) autor posługuje się akronimem WKB. Mimo faktu, iż akronim ten jest powszechnie stosowany w literaturze i można się domyśleć co się pod nim kryje, należałoby *explicite* podać nazwiska osób od jakich pochodzi ten skrót;
- Rozdział 4.1 pierwsza linia po wzorze 4.1 jest powtórzenie „is”;
- Rozdział 4.12, str. 66: Jest „... the residence time time related to...”, powinno być „...the residence time related to ...”;
- W podrozdziale 4.2 na stronie 50, linia 2 autor użył następującego sformułowania: „...vibrationally cool molecules”. Czy czasem autor nie miał na myśli “vibrationally cold molecules”?

Wymienione niejasności oraz drobne usterki o charakterze redakcyjnym nie mają jednak wpływu na pozytywną ocenę całej rozprawy, ani też na jej wartość i znaczenie jako opracowania wnoszącego nową wiedzę i zawierającego oryginalne dane doświadczalne. Praca stanowi istotny wkład do tego obszaru fizyki i spełnia wszystkie zarówno zwyczajowe jak i ustawowe wymagania stawiane pracom doktorskim, dlatego też wnioskuję o dopuszczenie pana mgr Piotra Ciąčki do publicznej obrony.

J. Misiewicz