

Kraków, 5.03.2015 r.

prof. dr hab. inż. Magdalena Hasik

Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki

Akademii Górniczo-Hutniczej im. Stanisława Staszica w Krakowie

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr. inż. Mateusza Marca

z tytułu

„Identification of molecular self-assembled monolayers and their interactions at buried organic material-conductor interfaces in thin film systems”

Praca doktorska mgr. inż. Mateusza Marca została wykonana na Wydziale Fizyki i Informatyki Stosowanej Akademii Górniczo-Hutniczej im. Stanisława Staszica w Krakowie pod kierunkiem dr. hab. inż. Andrzeja Bernasika. Przedstawiona do recenzji rozprawa, opisująca wyniki badań przeprowadzonych w ramach doktoratu, liczy 147 stron i - co można wnioskować już na podstawie przytoczonego tytułu - została zredagowana w języku angielskim; na początku zamieszczono jednak streszczenie w języku polskim. Układ treści rozprawy jest tradycyjny: rozpoczyna ją krótkie wprowadzenie (rozdział I), po nim następuje część przedstawiająca obecny stan wiedzy dotyczącej badanych materiałów (rozdział II), kolejne części zawierają charakterystykę związków chemicznych i metod eksperymentalnych stosowanych w pracy (rozdział III), uzyskane wyniki i ich dyskusję (rozdział IV) oraz wnioski wypływające z przeprowadzonych badań (rozdział V). Na końcu znajduje się, obejmujący 272 pozycje, spis literatury cytowanej w rozprawie oraz wykaz dotychczasowego dorobku naukowego Doktoranta, na który składa się 7 publikacji w czasopismach z tzw. „Listy Filadelfijskiej” i 14 prezentacji konferencyjnych.

Obiektami badanymi przez mgr. inż. Mateusza Marca w pracy doktorskiej były dwa rodzaje układów wielowarstwowych. W pierwszych na podłoże, jakim była cienka (o grubości 80-300 nm) warstwa złota napyłona na wafel krzemowy, nanoszono tiolową monowarstwę samoorganizującą, którą następnie pokrywano cienką (o grubości ok. 100 nm) warstwą polimerową. W układach drugiego rodzaju podłoże stanowiła cienka (o grubości ok. 40 nm) warstwa mieszaniny poli(3,4-etyleno-1,4-dioksytiofenu) z sulfonowanym polistyrenem (PEDOT:PSS), naniesiona na tlenek cyny-tlenek indu (ITO) lub na utleniony powierzchniowo wafel krzemowy (układ SiO₂/Si), modyfikowana silanową monowarstwą samoorganizującą, którą pokrywano później cienką (o grubości ok. 40 nm) warstwą polimeru.

Jak wspomina Autor we wstępie rozprawy, układy pierwszego rodzaju mogą służyć jako modele sensorów, których działanie oparte jest na detekcji zmian właściwości fizycznych podłoża. Układy drugiego rodzaju z kolei mogą znaleźć zastosowanie jako ogniwa słoneczne, czego dowodzą uzyskane wyniki wydajności konwersji energii, przedstawione w rozdziale IV (podrozdz. 3.3.5) rozprawy.

Celem eksperymentów, przeprowadzonych przez mgr. inż. Mateusza Marca w pracy doktorskiej, było określenie zmian właściwości podłoża, modyfikowanego monowarstwą samoorganizującą, po naniesieniu cienkiej warstwy polimerowej. Narzędziami badawczymi, stosowanymi w pracy, były: kelwinowska mikroskopia sił (KPFM), za pomocą której wyznaczono zmiany kontaktowej różnicy potencjału (CPD) między ostrzem mikroskopu a powierzchnią badanego materiału, spektrometria mas jonów wtórnych z analizatorem czasu przelotu (ToF-SIMS) oraz rentgenowska spektroskopia fotoelektronów (XPS), które umożliwiły określenie głębokościowego składu chemicznego próbek. Topografię powierzchni analizowano za pomocą mikroskopu sił atomowych (AFM). Niektóre układy badano również metodą spektroskopii fotoelektronów w zakresie nadfioletu (UPS).

Warto wspomnieć, że samoorganizujące monowarstwy molekularne (SAMs), osadzone na różnych podłożach, są intensywnie badane od ponad 20 lat. Jest to spowodowane możliwością zmiany - w kontrolowany, zależny od budowy chemicznej cząsteczek ulegających samoorganizacji, sposób - właściwości powierzchni materiałów, decydujących często o ich zastosowaniach. SAMs i układy je zawierające stanowią przedmiot zainteresowania fizyków, zajmujących się przede wszystkim badaniami ich właściwości fizycznych, które jednak - jak wyraźnie pokazuje rozprawa doktorska mgr. inż. Mateusza Marca - są ściśle związane z budową chemiczną cząsteczek ulegających samoorganizacji. W badaniach SAMs oraz układów je zawierających znaleźli również swoje miejsce chemicy. Ich wyobraźnia oraz umiejętności pozwalają na syntezę nowych, funkcjonalizowanych cząsteczek ulegających samoorganizacji, a także (co jest trudniejsze) na modyfikację chemiczną już zorganizowanych monowarstw, znajdujących się na podłożu. Wydaje się więc, że potencjalnymi czytelnikami recenzowanej rozprawy, stanowiącej podstawę do nadania jej Autorowi stopnia naukowego doktora fizyki, mogą być nie tylko fizycy, ale także chemicy. Można spodziewać się, że (ze względu na rodzaje badanych materiałów) sięgną po nią przede wszystkim chemicy-organicy i chemicy-polimerowcy. Recenzentka jest chemiczką specjalizującą się w badaniach polimerów, prowadzącą jednocześnie zajęcia dydaktyczne z chemii organicznej. Dlatego dalsza, bardziej szczegółowa część recenzji, zawiera ocenę treści rozprawy widzianej głównie

z perspektywy chemika. Dla przejrzystości, każdy z rozdziałów zostanie w recenzji omówiony osobno.

Rozdział I, zatytułowany „Introduction”, zawiera dwa podrozdziały: „Motivation and Scope” i „Outline”. Pierwszy jest rzeczywistym wprowadzeniem czytelnika w tematykę pracy i właściwie nie budzi zastrzeżeń. Jediną uwagą, którą można zgłosić do tego podrozdziału, jest brak wyraźnie sformułowanego celu podjętych badań. Znajduje się on wprawdzie we wcześniejszym, polskim streszczeniu rozprawy, ale warto było go tu powtórzyć.

Rozdział II, zatytułowany „Theoretical background”, jest interesujący dla obu grup potencjalnych czytelników rozprawy. Chemik znajdzie w nim podstawowe informacje na temat struktury elektronowej ciał stałych i tego, jakim zmianom ulega ona w przypadku podłoża, na którym osadzono SAM. Fizyk przeczyta o budowie chemicznej znanych cząsteczek, zdolnych do samoorganizacji, o budowie i oddziaływaniach różnych rodzajów polimerów. Omawiany rozdział został opracowany w sposób syntetyczny i przystępny, co dobrze świadczy o zdolnościach dydaktycznych Doktoranta. Recenzentka, jako chemiczka zajmująca się badaniami polimerów, chciałaby jednak zwrócić uwagę Autora na niektóre nieprecyzyjne stwierdzenia, które znajdują się w tej części rozprawy. Są nimi:

- „*all common synthetic polymers have a distribution in molecular weight*” (podrozdz. 3.1, str. 18). Typowe polimery syntetyczne można otrzymać w taki sposób, żeby ich łańcuchy były jednakowej długości - wtedy nie wykazują rozrzutu masy molowej. Dzięki temu na przykład polistyren, czyli jeden z ważniejszych typowych polimerów syntetycznych, jest używany jako wzorzec przy wyznaczaniu średniej masy molowej polimerów metodą chromatografii żelowej (GPC);
- „*conventional polymers (...) are characterized by chemically saturated main chains where electrons are tightly bound in the σ -bonds between atoms.*” (podrozdz. 3.1.1, str. 19). Do polimerów konwencjonalnych zalicza się również polimery buta-1,3-dienu i jego pochodnych, których częściowe sieciowanie prowadzi do wytworzenia syntetycznych kauczuków. W łańcuchach poli(buta-1,3-dienu) i jego analogów występują wiązania podwójne węgiel-węgiel, tzn. wiązania π . Nie wszystkie konwencjonalne polimery są więc związkami nasyconymi, z atomami połączonymi wiązaniami σ ;
- „*polyconjugated systems have a few hundreds of monomers in a chain*” (podrozdz. 3.1.1, str. 20). Monomer to substrat do syntezy polimeru, którego skład w przypadku większości polimerów skoniugowanych (poza poliacetylenem i wspomnianymi już polimerami dienów sprzężonych) różni się od składu jednostki powtarzalnej makrocząsteczki. Zgodnie

z zaleceniami IUPAC jednostkę powtarzalną można wprawdzie nazwać w języku angielskim „monomer unit”, ale słowo monomer ma tutaj charakter przymiotnikowy, tzn. polskim odpowiednikiem tego określenia jest „jednostka monomeryczna”. Nie można jednak powiedzieć, że polimer składa się z monomerów. Słowo „monomers” w zacytowanym fragmencie rozprawy należałoby zastąpić określeniem „monomer units” lub „mers”;

- „*stereochemistry of repeating units*” (tytuł podrozdz. 3.2.2, str. 20). Ten tytuł jest nieściśły z dwóch powodów. W podrozdziale 3.2.2 opisano bowiem polimery winylowe, których cząsteczki - ze względu na fakt, że zawierają wyłącznie atomy węgla sp^3 - mają budowę przestrzenną i politiofeny, czyli polimery sprzężone, których łańcuchy tworzone są przez atomy węgla sp^2 , tj. budowy przestrzennej nie mają. O stereochemii można więc mówić tylko w przypadku polimerów winylowych. Dlatego, zdaniem recenzentki, podrozdział 3.2.2 lepiej byłoby podzielić na dwa podrozdziały: jeden poświęcony polimerom winylowym, a kolejny - politiofenom. Druga nieścisłość tytułu podrozdziału 3.2.2 polega na tym, że opisana w nim budowa nie dotyczy jednostki powtarzalnej makrocząsteczki. Można ją określić dopiero wtedy, gdy jednostki te połączą się ze sobą, tworząc łańcuch polimeru.

Rodział III, zatytułowany “Materials and experimental methods”, przedstawia w sposób wyczerpujący wszystkie materiały stosowane w badaniach, metody preparatyki układów wielowarstwowych oraz stosowane techniki badawcze. Dostyć nietypowym zabiegiem wydaje się tylko zamieszczenie w tym rozdziale informacji dotyczących podstaw fizycznych wykorzystywanych metod pomiarowych (AFM - podrozdz. 3.1.1, KPFM - podrozdz. 3.1.2, ToF SIMS - podrozdz. 3.2, XPS - podrozdz. 3.3.1 oraz UPS - podrozdz. 3.3.2), co sprawia, że dane na temat warunków prowadzenia pomiarów wykonywanych w ramach pracy doktorskiej nieco „giną” w tekście. Taką treść rozdziału III uzasadniają jednak przedstawione w nim, uzyskane przez Autora, wyniki ilustrujące możliwości omawianych technik badawczych. Dlatego recenzentka akceptuje rozdział III w obecnej formie, ale prosi Doktoranta o wyjaśnienie następujących, mających bardzo szczegółowy charakter, niejasności:

- a) Co oznacza słowo „hetero” odnoszące się do taktyczności polimerów, znajdujące się w Tabelach 1-4?
- b) Czy mieszanina PEDOT:PSS używana w badaniach była dyspersją (jak podano w tekście podrozdz. 1.1.7), czy roztworem (jak napisano w nagłówku Tabeli 7) i co było w niej/nim rozpuszczalnikiem?

c) Dlaczego polianilinę protonowano kwasem kamforosulfonowym w chloroformie skoro w Tabeli 8 nie został on podany jako rozpuszczalnik żadnej z tych substancji?

Poza tym, za przejęzyczenie należy uznać zdanie: „*Polyaniline becomes electrically conductive in its emeraldine oxidation state when doped with such a salt which protonates the imine nitrogens on the polymer backbone.*” (podrozdz. 1.1.8, str. 31). Formą przewodzącą polianiliny jest bowiem sól, która powstaje po protowaniu polimeru (w postaci zasadowej poliemeraldyny) kwasem. Po lekturze podrozdz. 2.2.2 z kolei, czytelnik może odnieść błędne wrażenie, że PDMS jest elastomerem, podczas gdy elastomerem staje się dopiero po sieciowaniu. Nieusieciowany PDMS jest w typowych warunkach otoczenia mniej lub bardziej lepka cieczą; jej lepkość rośnie wraz ze wzrostem średniej masy molowej polimeru.

Rozdział IV, zatytułowany “Results and discussion” można podzielić na dwie części. W pierwszej, obszerniejszej (str. 67-111 rozprawy) przedstawiono rezultaty badań układów, w których podłożem było Au modyfikowane powierzchniowo tiolowymi SAMs. W drugiej (str. 111-123 rozprawy) - omówiono wyniki uzyskane dla układów, w których podłożem była mieszanina PEDOT:PSS z naniesioną silanową warstwą samoorganizującą. Recenzentka odniesie się do każdej z tych części oddzielnie.

Układy z podłożem Au modyfikowanym tiolowymi SAMs

Ta część pracy imponuje liczbą wykonanych eksperymentów oraz starannym, dobrze przemyślanym doбором polimerów, stanowiących warstwę wierzchnią, nanoszoną na podłoże modyfikowane SAMs. Jest również wzorcowa pod względem metodyki prowadzenia badań, gdyż Doktorant otrzymywał i analizował po kolei coraz to bardziej złożone układy. Najpierw było to Au, potem Au modyfikowane powierzchniowo jednym rodzajem SAM, następnie dwoma rodzajami SAMs i wreszcie Au z naniesionymi SAMs i warstwą wybranego polimeru. W niektórych przypadkach (polistyren - podrozdz. 2.1, regioregularny poli(3-heksylotiofen) - podrozdz. 2.5, mieszanina polianiliny protonowanej kwasem kamforosulfonowym z polistyrenem - podrozdz. 2.6) badano również układy, w których podłoże Au modyfikowano wyłącznie związkiem wielkocząsteczkowym. Należy ponadto zwrócić uwagę, że w tej części pracy Autor wykorzystywał różnorodne techniki wytwarzania cienkich warstw: druk mikrokontaktowy (μ CP), mikroformowanie w kapilarach (MIMIC), proste zanurzenie, zanurzenie z horyzontalnym rozciąganiem i wylewanie na wirujące podłoże, wykazując tym samym bardzo dobre praktyczne opanowanie tych technik.

W badaniach stosowano początkowo trzy związki, ulegające samoorganizacji na powierzchni Au. Dwa z nich, oznaczone symbolami COOH(S)-SAM i COOH(L)-SAM, były

kwasami karboksylowymi funkcjonalizowanymi na końcach cząsteczek grupą tiolową, charakteryzującymi się odpowiednio krótszym i dłuższym łańcuchem węglowym. Trzeci związek, oznaczony symbolem CH₃-SAM, był terminalnym alkanotiolem. Badając metodą XPS warstwy SAM jednego rodzaju naniesione na podłoże Au (podrozdz. 1.2.1), Doktorant stwierdził, że znajdujący się na nim COOH(S)-SAM występował częściowo w postaci anionu karboksylanowego, tj. był deprotonowany, podczas gdy COOH(L)-SAM deprotonowany nie był. Dla chemika jest to wynik oczekiwany, ponieważ moc kwasów karboksylowych zależy od rodzaju podstawników, znajdujących się w ich cząsteczkach. Grupy tiolowe, mające charakter elektronoakceptorowy, zwiększają moc kwasów, przy czym efekt ten jest tym silniejszy, im bliżej grupy karboksylowej położona jest grupa tiolowa. Dlatego COOH(S)-SAM jest mocniejszym kwasem, czyli łatwiej tworzy jon karboksylanowy, niż COOH(L)-SAM. Recenzentka zastanawia się jednak, co mogło wywołać tak trwałe deprotonowanie kwasu COOH(S)-SAM, że można je było wykryć nawet w warunkach wykonywania pomiarów XPS (wysoka próżnia). Ogólnie bowiem, jak wiadomo, deprotonowanie kwasów następuje pod wpływem zasad, z których najprostszą i najpowszechniej występującą jest woda. Reakcja dysocjacji kwasów karboksylowych w wodzie jest jednak odwracalna, czyli usunięcie wody ze środowiska, w którym znajduje się kwas, prowadzi do ponownego protonowania kwasu. Wydaje się, że w spektrometrze XPS woda powinna być usunięta. Powstaje więc pytanie: czy w prowadzonych eksperymentach istniała jakaś inna zasada, która mogła spowodować trwałe deprotonowanie COOH(S)-SAM?

Podobna wątpliwość dotyczy wyników pomiarów XPS, przedstawionych w Tabeli 12. Co mogło być przyczyną pojawienia się znacznych ilości węgla na powierzchni Au, stanowiącej odniesienie w tych pomiarach?

Uzyskane przez Doktoranta wyniki, dotyczące zmian właściwości Au w układach wielowarstwowych, w których na podłoże modyfikowane dwoma SAMs (COOH(L)-SAM i CH₃-SAM) nanoszono cienkie warstwy różnych polimerów są bardzo interesujące. Zaobserwowano m.in. różnice wartości CPD między powierzchnią Au a SAMs pokrytych warstwą kwasu poliakrylowego (PAA) oraz warstwą ataktycznego poli(metakrylanu metylu) (*at*-PMMA). Wyjaśnienie tych różnic tworzeniem wiązań wodorowych między grupami karboksylowymi cząsteczki COOH(L)-SAM i PAA oraz między grupami karboksylowymi cząsteczki COOH(L)-SAM i grupami estrowymi *at*-PMMA jest przekonujące. Recenzentka chciałaby jednak zwrócić uwagę, że Rys. 69, pokazujący wiązania wodorowe tworzone przez COOH(L)-SAM i *at*-PMMA oraz tekst na str. 93, opisujący te wiązania, są niewłaściwe. Grupa metoksylova może być bowiem tylko akceptorem atomu wodoru. Dlatego nie jest możliwe

połączenie wiązaniem wodorowym grupy karbonylowej i grupy metoksylovej w sposób przedstawiony na Rys. 69. Warto dodać, że gdyby takie wiązania mogły powstać, to estry tworzyłyby wiązania wodorowe między własnymi cząsteczkami, co jednak nie ma miejsca. Należy również nadmienić, że niewłaściwe przedstawienie wiązań wodorowych w rozprawie nie wpływa znacząco na interpretację uzyskanych wyników, gdyż rzeczywiście - w odróżnieniu od układu COOH(L)-SAM/PAA, gdzie tworzą się wiązania wodorowe tylko jednego rodzaju, pokazane na Rys. 63 - w układzie COOH(L)/*at*-PMMA możliwe są dwa rodzaje wiązań wodorowych. Recenzentka prosi Doktoranta, żeby w czasie obrony pracy doktorskiej przedstawił je w sposób prawidłowy.

Recenzentka uważa ponadto, że różne CPD zarejestrowane dla izotaktycznego, syndiotaktycznego i ataktycznego PMMA wystarczyło wytłumaczyć różną budową przestrzenną tych makrocząsteczek. Zmiany konformacji w przypadku *at*-PMMA, wobec jego najwyższej temperatury zeszklenia spośród trzech stereoizomerów tego polimeru, wydają się mało prawdopodobne. Tekst na str. 93, 94 rozprawy, odnoszący się do wiązań wodorowych między *at*-PMMA i COOH(L)-SAM: „*The assumed driving force for conformational changes at the interface, which enables such interactions, is the possible hydrolysis of the PMMA ester groups which might lead to the appearance of strong ionic bonds additionally reinforced by the acid-base interactions involving PMMA carbonyl group and COOH(L)-SAM hydroxyl groups*” jest natomiast niezrozumiały. Produktami hydrolyzy estru są kwas karboksylowy i alkohol. O jakie silne wiązania jonowe chodzi więc w przytoczonym fragmencie rozprawy?

W ramach pracy doktorskiej Doktorant otrzymał ponadto nanocząstki politiofenu, co dowodzi, że dobrze radzi sobie również z syntezą chemiczną. Polimer ten nanoszono jednak na podłoże SiO₂/Si a nie Au, które stosowano w przypadku innych badanych polimerów z grupy politiofenów. Recenzentce nie udało się znaleźć w rozprawie wytłumaczenia przyczyny tego faktu.

Podsumowując omówienie tej części rozprawy doktorskiej mgr. Mateusza Marca recenzentka pragnie wyraźnie zaznaczyć, że zgłoszone uwagi nie mają wpływu na wartość merytoryczną uzyskanych wyników, którą ocenia bardzo wysoko. Istotnym osiągnięciem tej części pracy doktorskiej jest wykazanie, że obrazowanie pierwiastkowe metodą ToF-SIMS w połączeniu z KPFM to techniki eksperymentalne, pozwalające na badania głębokościowe różnorodnych układów wielowarstwowych, zawierających cząsteczki samoorganizujące i/lub polimery osadzone na podłożu Au. Rezultaty tych badań dostarczają ważnych informacji na temat zmian pracy wyjścia podłoża, spowodowanych oddziaływaniami między warstwami.

Układy o podłożu PEDOT:PSS z naniesioną silanową SAM

Układy badane w tej części pracy zawierały jeden rodzaj SAM osadzonej na podłożu. Stosowanymi w eksperymentach związkami ulegającymi samoorganizacji były cztery pochodne propylotrialkosylanów: (3,3,3-trifluoropropylo)trimetoksylan (F3Si-SAM), (3-bromopropylo)trimetoksylan (BrSi-SAM), (3-aminopropylo)trietoksylan (APTES) oraz (3-merkaptopropylo)trimetoksylan (MPTES). Początkowo, na przykładzie APTES, naniesionego metodą μ CP na powierzchnię warstwy PEDOT:PSS na ITO, stosując obrazowanie ToF-SIMS oraz KPFM, Doktorant wykazał zachodzenie samoorganizacji w badanych układach. Następnie zajął się układami wielowarstwowymi, w których powierzchnię warstwy PEDOT:PSS, znajdującej się na utlenionym waflu krzemowym (układ SiO_2/Si), modyfikował wybraną SAM, po czym nanosił na nią warstwę polistyrenu lub mieszaniny regioregularnego poli(3-heksylotiofenu) z pochodną fulerenu (PCBM). Wszystkie otrzymane układy wielowarstwowe były analizowane metodą profilowania głębokościowego XPS z wykorzystaniem klastrowego działu jonowego. Wyniki przedstawione w rozprawie dowodzą jednoznacznie, że ta technika eksperymentalna pozwala na uzyskanie wiarygodnych informacji dotyczących jakościowego i ilościowego składu pierwiastkowego poszczególnych warstw. Wydaje się, że jest to najistotniejszy wniosek wypływający z badań przeprowadzonych w tej części pracy. Chemizm oddziaływań mających miejsce w tych układach jest złożony i wymaga dalszych badań.

Rozdział V, zatytułowany „Conclusions” zawiera dosyć obszerny opis przeprowadzonych badań i ich wyników. Treść tego rozdziału chyba lepiej odzwierciedlałby tytuł „Summary and conclusions”. Zdaniem recenzentki podane tu informacje mogłyby być mniej szczegółowe.

Kończąc ocenę rozprawy doktorskiej mgr. inż. Mateusza Marca, recenzentka chciałaby podkreślić, że została ona napisana w sposób jasny, zrozumiały oraz przygotowana bardzo strannie pod względem edytorskim. Realizując pracę, Doktorant bardzo dobrze opanował nowoczesne techniki eksperymentalne, wykorzystywane w badaniach ciał stałych. Interpretując wyniki przeprowadzonych badań z kolei, wykazał bardzo dobrą znajomość nie tylko fizyki, ale również chemii. Fakt zredagowania rozprawy w języku angielskim wskazuje, że w przyszłości Doktorant nie będzie miał kłopotów z publikowaniem swoich prac w liczących się czasopismach naukowych. Już teraz mgr inż. Mateusz Marzec może pochwalić się zasługującym na uznanie dorobkiem naukowym, dotyczącym nie tylko tematyki rozprawy

doktorskiej, ale także innych, prowadzonych we współpracy, badań. Świadczy to o Jego dużym zaangażowaniu w pracę naukową.

Pdsumowując, recenzentka z pełnym przekonaniem stwierdza, że rozprawa doktorska mgr. inż. Mateusza Marca spełnia wszystkie wymagania Ustawy o stopniach i tytułach naukowych z dnia 14 marca 2003 roku z późniejszymi zmianami i w związku z tym wnioskuje o dopuszczenie Doktoranta do dalszych etapów przewodu doktorskiego oraz - ze względu na jej wysoką wartość merytoryczną - wnioskuje o wyróżnienie pracy.

Megdalena Jaszc