

Szczecin, 31.05.2017

dr hab. prof. US Jacek Styszyński
Instytut Fizyki Uniwersytetu Szczecińskiego

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Małgorzaty Kauch
Calculations of nuclear spin-spin coupling constants in metaloorganic compounds

Dwustruonicowa praca doktorska mgr Małgorzaty Kauch napisana została pod kierunkiem dr hab. Magdaleny Pecul-Kudelskiej. Praca jest napisana w języku angielskim i składa się ze streszczenia w języku polskim, wstępu, wprowadzenia teoretycznego dotyczącego wyznaczania parametrów NMR w ujęciu nierelatywistycznym i relatywistycznym (rozdziały 2-7), obszernego omówienia wyników badań w rozdziałach 8-11, podsumowania zamieszczonego w rozdziale 12 oraz uzupełnień zawierających tabele ze szczegółowymi wynikami dla kompleksów irydu. Na końcu pracy umieszczona jest bibliografia licząca 100 pozycji. Rezultaty badań omówione w pracy zostały opublikowane w dwóch pracach z listy filadelfijskiej, których mgr Małgorzata Kauch jest pierwszym autorem. Wyniki dotyczące kompleksów irydu i analogicznych kompleksów z zamienionym kationem metalu nie zostały jeszcze opublikowane. Ponadto mgr Kauch jest współautorem jeszcze jednej pracy, której wyniki nie wchodzą w zakres przedstawionej do recenzji rozprawy.

W części teoretycznej rozprawy autorka definiuje efektywny hamiltonian opisujący oddziaływanie molekuly z zewnętrznym polem magnetycznym oraz stosując rachunek zaburzeń wprowadza wyrażenia na parametry NMR jako odpowiednie pochodne energii elektronowej. Dalej omawia relatywistyczny hamiltonian jednoelektronowy w ramach zerowego rzędu przybliżenia regularnego (ZORA) z podziałem na przyczynki zależne i niezależne od spinu oraz definiuje hamiltonian Diraca-Coulomba-Breita dla układów wieloelektronowych. Przejście do uogólnionego operatora pędu pozwala na wyprowadzenie hamiltonianów: nierelatywistycznego, relatywistycznego ZORA oraz Diraca z uwzględnieniem oddziaływania z polem magnetycznym. Rozważenie potencjału wektorowego dla zewnętrznego jednorodnego pola magnetycznego, pola pochodzącego od spinu jądra oraz spinu elektronu prowadzi do wzorów na poszczególne operatory oddziaływania z polem magnetycznym. Uwzględnienie tych wzorów jako zaburzenia umożliwia wyprowadzenie wyrażeń na jądrowe stałe pośredniego sprzężenia spinowo-spinowego w ujęciu nierelatywistycznym oraz relatywistycznym w ramach przybliżenia regularnego ZORA oraz Diraca-Coulomba. Dla układu opisywanego hamiltonianem ZORA z uwzględnieniem

oddziaływania z zewnętrznym polem magnetycznym można zastosować teorię funkcjonałów gęstości DFT w oparciu o metodę Kohn-Shama. Mgr Małgorzata Kauch opisuje w kolejnym rozdziale teorię DFT i dokonuje krótkiego przeglądu stosowanych przybliżeń prowadzących do wzorów na energię korelacyjno-wymienną. Część teoretyczną kończy krótki rozdział poświęcony zastosowanemu przez autorkę modelowi COSMO, w którym wpływ roztworu jest przybliżony przez elektrostatyczne oddziaływanie umieszczonej we wnętrzu molekule z izotropowym, ciągłym ośrodkiem polarnego rozpuszczalnika o przenikalności dielektrycznej ϵ . Autorka opisuje również sposób interpretacji jądrowych stałych pośredniego sprzężenia spinowo-spinowego wprowadzając gęstość energii sprzężenia (CED). Analiza wykresu gęstości prowadzi do wskazania obszaru, w którym dominuje sprzężenie.

W swojej rozprawie mgr Kauch bada różne układy modelowe, dla których wyznacza wartości jądrowych stałych sprzężenia spinowo-spinowego między jądrami oddalonymi o 1 lub 2 wiązania. Niekiedy wyznacza również stałe tzw. sprzężenia przez przestrzeń dla atomów niepołączonych wiązaniami. W celu zbadania wpływu aspektów metodologicznych na obliczane stałe analizuje wpływ wybranych *funkcjonałów* typu GGA i hybrydowych na wartości stałych sprzężenia obliczonych dla *różnych hamiltonianów*: nierelatywistycznego, relatywistycznego ZORA z pominięciem oddziaływania spin-orbita oraz pełnego ZORA. Ponieważ rozważane molekule są podstawiane jonami ciężkich metali, można się spodziewać, że efekty relatywistyczne będą odgrywały ważną rolę przy wyznaczaniu stałych sprzężenia spinowo-spinowego z bezpośrednim lub pośrednim udziałem atomów tych metali. Mgr Kauch sprawdza również zależność wyników obliczeń dla stałych sprzężenia od *stosowanej bazy funkcyjnej*. Ponadto autorka bada wpływ różnego rodzaju czynników na wartości wyznaczanych stałych sprzężenia dla wybranych *konformacji molekuł*: *środowiska rozpuszczalnika, oddziaływań w układzie, deformacji geometrii (skręcenia i rozciągania wiązań), bocznego ligandu, różnych podstawników, zastąpienia jonu metalu innym jonem i innych*. Wpływ rozpuszczalnika na sprzężenie spinowo-spinowe uwzględniony jest za pomocą modelu COSMO, a w jednym przypadku poprzez uwzględnienie w obliczeniach molekuł wody otaczających modelowy układ. Autorka dokonuje porównania obliczonych stałych z *wartościami eksperymentalnymi* dla przypadków, gdzie są one dostępne. Obliczenia przedstawione w tej pracy wykonywane były za pomocą metody DFT z zastosowaniem dwuskładnikowego formalizmu ZORA zaimplementowanego w pakiecie programów ADF.

Mgr Małgorzata Kauch wyznacza w pracy jądrowe stałe pośredniego sprzężenia spinowo-spinowego w wybranych związkach. Obliczenia wykonuje dla następujących **związków metaloorganicznych**:

- układu dwóch pierścieni imidazolu podstawionych grupą metylową, połączonych kationem srebra, który ma służyć oszacowaniu stałych sprzężenia $^1J(^{15}\text{N}, ^{109}\text{Ag})$ i $^2J(^{15}\text{N}, ^{15}\text{N})$ w bardziej skomplikowanym układzie syntetycznego DNA interkalowanego jonami srebra (rozdział 8),
- układu kationu metalu Cd^+ lub Hg^+ otoczonego czterema molekułami cysteiny; ma on przybliżać cząsteczkę rubredoksyny podstawionej jonem kadmu lub rtęci; przedmiotem obliczeń są stałe pośredniego sprzężenia spinowo-spinowego $^1J(\text{Hg}, \text{H}^x)$ i $^1J(\text{Cd}, \text{H}^x)$ pomiędzy protonami występującymi w resztach cysteinowych, a kationem metalu (rozdział 9),
- kompleksów irydu $\text{IrH}_3\text{X}(\text{PY}_3)_2$, dla których wyznacza stałe sprzężenia spinowo-spinowego dla protonów $J(\text{H}, \text{H})$ oraz dla pary proton i jądro fosforu $^2J(\text{H}, \text{P})$ (rozdział 10),
- kompleksów $\text{MeH}_3\text{X}(\text{PY}_3)_2$ analogicznych do kompleksów irydu, powstałych przez zastąpienie irydu kationami osmu, rodu i rutenu ($\text{Me} = \text{Os}, \text{Ru}, \text{Rh}$) (rozdział 11).

Wyniki uzyskane przez mgr Kauch potwierdzają, że **wyбір funkcjonału oraz bazy funkcyjnej** w obliczeniach jądrowych stałych sprzężenia spinowo-spinowego jest niezmiernie istotny, a wskazanie funkcjonału oraz bazy dających najlepszą zgodność wyników teoretycznych z doświadczalnymi zależy od badanego układu. W przypadku dwóch pierścieni imidazolu podstawionych grupą metylową, połączonych kationem srebra, analiza uzyskanych wyników dla stałych $^1J(^{15}\text{N}, ^{109}\text{Ag})$ i $^2J(^{15}\text{N}, ^{15}\text{N})$ z wykorzystaniem różnych funkcjonałów i różnych baz funkcyjnych prowadzi do wyboru funkcjonału revPBE, bazy QZ4P do dalszych obliczeń z uwzględnieniem skalarnych efektów relatywistycznych w ramach przybliżenia ZORA. Dla układu kationu Cd^+ lub Hg^+ otoczonego czterema molekułami cysteiny zastosowanie różnych funkcjonałów wymiennie-korelacyjnych daje dość spójne rezultaty. Zbieżność wyników wraz z poprawą jakości bazy nie jest regularna i dla stałych sprzężenia krótkozasięgowego (dla protonów leżących bliżej kationu metalu) zastosowanie bazy typu QZ4P pogarsza wyraźnie zgodność z doświadczeniem. W przypadku kompleksów irydu wpływ bazy funkcyjnej na wartości stałych sprzężenia jest zauważalny (różnice wartości stałych sprzężenia dla różnych baz nie przekraczają 20%), a wybór bazy nie zmienia znaku stałej. Baza TZ2P daje wartości bliższe eksperymentalnym w porównaniu z bazą QZ4P. Zastosowanie funkcjonałów hybrydowych B3LYP i PBE0 prowadzi do wartości stałych sprzężenia najbliższych wartościom doświadczalnym.

Wpływ środowiska wodnego, wyznaczony w ramach modelu COSMO dla układu dwóch pierścieni imidazolu połączonych kationem srebra, obniża nieznacznie wartość stałej $^1J(^{15}\text{N}, ^{109}\text{Ag})$ i praktycznie nie zmienia wartość stałej $^2J(^{15}\text{N}, ^{15}\text{N})$. Analiza wykresu gęstości

energii sprzężenia (CED), tzw. ścieżek stałych sprzężenia, pokazuje, że obszar, w którym gęstość energii jest skoncentrowana, jest słabo dostępny dla molekuł wody. Uwzględnienie środowiska wodnego dla układu kationu Cd^+ lub Hg^+ otoczonego czterema molekułami cysteiny prowadzi do wartości stałych sprzężenia $^1J(\text{Hg}, \text{H}^x)$ i $^1J(\text{Cd}, \text{H}^x)$ różniących się istotnie (do 25%) od tych otrzymanych dla fazy gazowej i pogarsza zgodność wyników z doświadczalnymi. Wpływ rozpuszczalnika dla kompleksów irydu jest mały i w przypadku stałej sprzężenia J_{HD} poprawia nieznacznie zgodność z eksperymentem, a w przypadku stałej sprzężenia J_{HP} - pogarsza.

Kolejnym czynnikiem badanym przez mgr Małgorzatę Kauch, wpływającym na wartości stałych sprzężenia spinowo-spinowego, są *deformacje geometrii*. W przypadku układu z pierścieniami imidazolu autorka uwzględnia obroty pierścieni imidazolu względem siebie, obroty grup metylowych oraz symetryczne i antysymetryczne rozciąganie wiązań Ag-N. Wykazuje, że stała sprzężenia $^2J(^{15}\text{N}, ^{15}\text{N})$ jest szczególnie wrażliwa na zaburzenia geometrii i w ten sposób staje się dobrym parametrem do wyznaczania struktury układu. Połączenie kilku modelowych molekuł w podwójny i potrójny układ pozwala na uwzględnienie oddziaływań między nimi. Oddziaływania układu okazują się istotne dla stałej $^1J(^{15}\text{N}, ^{109}\text{Ag})$ i prowadzą do obniżenia jej wartości o 6-7 Hz. Głównymi czynnikami wpływającymi na wartości krótko i długo-zasięgowych stałych sprzężenia dla kationu Cd^+ lub Hg^+ otoczonego czterema molekułami cysteiny są odległość między sprzężonymi jądrami oraz kąt dwuścienny związany z obrotem grupy aminowej, dla których mgr Kauch zaobserwowała zależności podobne do opisanych w literaturze. Natomiast rozciąganie wiązania H-Ir w kompleksie $\text{IrH}_3\text{Cl}_2(\text{P}(\text{Pr})_3)_2$ wpływa głównie na stałe sprzężenia J_{HP} , podczas gdy symetryczna i antysymetryczna zmiana obu kątów między protonami bocznymi a środkowym ($\text{H}^x\text{-Ir-H}^M$) powoduje zmianę średniej wartości stałej sprzężenia J_{HD} . Obroty grupy PY_3 atomu fosforu z podstawnikami wokół wiązania Ir-P nie wpływają istotnie na wartości średnie stałych sprzężeń.

Mgr Kauch szczegółowo analizuje wartości stałych sprzężenia J_{HD} i J_{HP} dla różnych *konformacji kompleksów* irydu, osmu, rodu i rutenu z różnymi ligandami i podstawnikami fosforu. Wartości średnie stałych J_{HD} dla tych kompleksów różnią się niewiele dla różnych konformacji tego samego kompleksu. W ramach grupy kompleksów z ligandem Cl_2 i grupy z ligandem NO autorka zauważa charakterystyczne trendy. Dla większości przypadków zależność poszczególnych stałych $J_{\text{HD}}(\text{H}^x, \text{H}^y)$ od odległości między sprzężonymi jądrami zgadza się dobrze z wyznaczonymi przez Gründemana i Gelaberta krzywymi doświadczalnymi, a nieliczne przypadki dla których występują odstępstwa tłumaczy małymi wartościami energii

wzbudzeń singlet-tryplet, w porównaniu z pozostałymi molekułami. W przypadku stałych sprzężenia J_{HP} , wyznaczonych z rozróżnieniem na sprzężenie środkowego lub bocznego protonu z jądrem fosforu, prosta korelacja między wartością stałej a odległością H-P nie występuje i dopiero analiza w ramach grup kompleksów o danym podstawniku Y fosforu, z wykorzystaniem parametru kąta stożkowego, pozwala znaleźć występujące zależności.

We wszystkich badanych związkach *efekty relatywistyczne* są istotne i mają duży wpływ na wartości wyznaczanych stałych sprzężenia spinowo-spinowego, a więc i na zgodność wyników teoretycznych z doświadczalnymi. Wartości stałej sprzężenia $^1J(^{15}\text{N}, ^{109}\text{Ag})$ wyznaczone dla hamiltonianu nierelatywistycznego z zastosowaniem różnych funkcjonałów korelacyjno-wymiennych są ok. 20 Hz (ok. 22%) mniejsze od wartości relatywistycznych uzyskanych dla hamiltonianu ZORA. W przypadku stałej $^2J(^{15}\text{N}, ^{15}\text{N})$ wartości relatywistyczne są dwukrotnie większe od nierelatywistycznych. Natomiast wyniki otrzymane dla hamiltonianu ZORA z uwzględnieniem lub z pominięciem oddziaływania spin-orbita różnią się nieznacznie (różnice nie przekraczają 1% wartości wyników relatywistycznych skalarnych). Zamiana jonu srebra Ag^+ na jon złota Au^+ powoduje, że wartości stałej $^2J(^{15}\text{N}, ^{15}\text{N})$ stają się znacznie większe i zgodnie z oczekiwaniami - rośnie wpływ sprzężenia spin-orbita. Dla kationu Cd^+ i Hg^+ otoczonego czterema molekułami cysteiny zgodność uzyskanych wyników relatywistycznych z wartościami eksperymentalnymi jest dobra. Wpływ efektów relatywistycznych jest duży i prowadzi do kilkukrotnie większych wartości stałych sprzężenia w porównaniu z wynikami nierelatywistycznymi. Dominują skalarne efekty relatywistyczne, a wpływ sprzężenia spin-orbita na wartości stałych sprzężenia dla protonów (H^{γ} i H^{δ}) leżących bliżej kationu metalu (tzw. sprzężenie krótkozasięgowe) jest istotny. Efekty relatywistyczne dla kompleksu rtęci są wyraźnie większe w porównaniu z kompleksem kadmu. Uwzględnienie efektów relatywistycznych dla kompleksów irydu ($\text{IrHD}_2\text{Cl}_2(\text{P}(\text{Pr})_3)_2$) wpływa istotnie na wartości stałych sprzężenia: zmniejsza (prawie dwukrotnie) wartość bezwzględną stałej sprzężenia protonów J_{HD} i zwiększa (ok. dwukrotnie) wartość bezwzględną stałej sprzężenia J_{HP} protonu z fosforem. Dominują efekty skalarne, efekt spin-orbita nie przekracza kilku procent wartości skalarnej (dla wartości średnich stałych sprzężenia). Efekty relatywistyczne wpływają głównie na wartość członu kontaktowego Fermiego.

Zaprezentowane przez mgr Małgorzatę Kauch wyniki obliczeń jądrowych stałych pośredniego sprzężenia spinowo-spinowego wykazują bardzo dobrą lub dobrą **zgodność z wynikami doświadczalnymi**. Tylko w nielicznych przypadkach zgodność ta jest mniej zadawalająca. Wyznaczona wartość stałej sprzężenia $^1J(^{15}\text{N}, ^{109}\text{Ag})$ w układzie dwóch pierścieni imidazolu

podstawionych grupą metylową, połączonych kationem srebra, zgadza się bardzo dobrze z wartością doświadczalną 92 Hz: różnica dla obliczeń z użyciem funkcjonału revPBE i bazy QZ4P wynosi ok. 1% wartości eksperymentalnej. Wartości stałych sprzężenia $^1J(\text{Cd}, \text{H}^x)$ i $^1J(\text{Hg}, \text{H}^x)$ wyznaczone dla układu kationu metalu otoczonego czterema cząsteczkami cysteiny zgadzają się dobrze z wynikami eksperymentu. Jedynie dla stałej $^1J(\text{Hg}, \text{H}^\beta)$ wartość obliczona jest ok. dwukrotnie większa od doświadczalnej. W pozostałych przypadkach różnica między wartościami obliczonymi i zmierzonymi wynosi 8-40%. W przypadku kompleksów irydu $\text{IrH}_3\text{Cl}_2(\text{P}(\text{Pr})_3)_2$ i analogicznych kompleksów z zamienionym kationem metalu wartości średnie obliczonych przez mgr Kauch stałych sprzężenia spinowo-spinowego J_{HD} dla sprzężonych protonów są mniejsze o ok. 35% od wartości doświadczalnych. Z kolei dla kompleksu irydu $\text{IrH}_3\text{CO}(\text{P}(\text{Ph})_3)_2$ ta rozbieżność zmniejsza się do 20%. Tylko w przypadku kompleksów osmu obliczone wartości stałych J_{HD} są o ok. 50% większe od wartości eksperymentalnych, podczas gdy dla stałych sprzężenia J_{HP} zgodność ta jest dużo lepsza. Różnica obliczonych wartości średnich J_{HP} i wartości eksperymentalnych nie przekracza 12%, a dla kompleksów z kationem irydu wynosi tylko 7%.

Przedstawiona do recenzji praca mgr Małgorzaty Kauch ma charakter obliczeniowy. Autorka przedstawiła w niej wyniki swoich badań, z których część została już opublikowana. Fragment teoretyczny pracy obejmuje szeroki zakres zagadnień fizycznych dotyczących oddziaływania układu molekularnego z polem magnetycznym, relatywistycznego opisu układu wieloelektronowego oraz opisu stosowanych metod obliczeniowych. Autorka przygotowała tę część korzystając z najlepszych źródeł w postaci prac oryginalnych i podręczników. Szeroki zakres tematyczny wymagał zrezygnowania ze żmudnych wyprowadzeń, a mimo to udało się jej przedstawić omawiane zagadnienia w sposób jasny, spójny i wyczerpujący, z zauważalnym talentem dydaktycznym. W ten sposób przygotowała czytelnika do lektury dalszej części pracy, omawiającej wyniki obliczeń, bez konieczności sięgania po inne źródła teoretyczne.

Przedmiotem badań prowadzonych przez mgr Małgorzatę Kauch są jądrowe stałe pośredniego sprzężenia spinowo-spinowego przez jedno lub dwa wiązania oraz sprzężenia przez „przestrzeń” w związkach metaloorganicznych. Punktem wyjścia dla tych badań jest wybór układu modelowego. Na podstawie wyników uzyskanych dla takiego układu mgr Kauch wnioskuje o wartościach stałych w układach będących przedmiotem pomiarów. W ten sposób kation srebra umieszczony między dwoma pierścieniami imidazolu, podstawionymi grupami metylowymi, ma modelować syntetyczny łańcuch DNA interkalowany kationami srebra, a kation rtęci lub kadmu otoczony czterema cząsteczkami cysteiny – cząsteczkę rubredoksyny

podstawionej metalem. Wybierając układ modelowy, który dobrze przybliży realny układ występujący w doświadczeniu, mgr Kauch wykazała się nie tylko znajomością literatury dotyczącej podobnych zagadnień, ale przede wszystkim dużą intuicją fizyczną i chemiczną.

Mgr Małgorzata Kauch w swoich badaniach dla układu modelowego proponuje dobrze przemyślany schemat. Najpierw optymalizuje geometrię układu, a potem bada wpływ zastosowanego w obliczeniach funkcjonału wymiennie-korelacyjnego, bazy funkcyjnej oraz hamiltonianu (nierelatywistyczny, skalarny ZORA i ZORA z oddziaływaniem spin-orbita) na wartości obliczanych stałych sprzężenia. Po dokładnej analizie obliczonych wartości, na podstawie kryterium zgodności otrzymanych wyników z doświadczalnymi, wybiera optymalny hamiltonian, bazę funkcyjną i funkcjonał dla dalszych obliczeń. Autorka bada następnie wpływ środowiska wodnego oraz zmian geometrii (rozciąganie wiązania, zmiana odległości i kątów, obroty fragmentów molekuly) na obliczane wartości stałych sprzężeń. W przypadku kompleksów irydu i analogicznych, wpływ ten bada dla różnych konformacji kompleksu. Tego typu analizy wymagają ogromnego nakładu pracy, ale również dociekliwości i staranności w analizowaniu danych. Wykonane przez mgr Kauch obliczenia świadczą także o tym, że opanowała biegle narzędzia wykorzystywane w swojej pracy naukowej w postaci zaawansowanych pakietów programów przeznaczonych do obliczeń kwantowo-mechanicznych oraz programów do wizualizacji wyników. Prowadząc obliczenia z wykorzystaniem aktualnego stanu wiedzy dotyczącego zagadnień sprzężenia spinowo-spinowego jąder otrzymała wyniki zgadzające się dobrze z wartościami doświadczalnymi. Ponadto zależność obliczonych stałych sprzężenia od odległości sprzężonych jąder wykazuje dobrą zgodność z krzywymi eksperymentalnymi. Badania mgr Kauch pokazują, że dla związków metaloorganicznych zawierających kationy ciężkich metali, zastosowanie opisu relatywistycznego prowadzi do dramatycznych efektów relatywistycznych i jest niezbędne dla poprawy zgodności wyników teoretycznych z wynikami pomiarów. Autorka bada te efekty na poziomie hamiltonianu ZORA i obserwuje mały wpływ sprzężenia spin-orbita na wartości stałych sprzężeń. Szkoda, że autorka nie przeprowadziła dodatkowych obliczeń metodą DFT z wykorzystaniem czteroskładnikowego hamiltonianu Diraca-Coluomba. Porównanie wyników uzyskanych dla tego hamiltonianu i hamiltonianu ZORA pozwoliłoby ocenić dokładność podejścia dwuskładnikowego dla badanych molekuł.

Praca doktorska mgr Kauch napisana jest bardzo starannie pod względem edytorskim i znalazłem w niej tylko kilka drobnych błędów redakcyjnych i usterek. Na stronie 22, we wzorze (3.6) brakuje minusa w macierzy β' ; na stronie 34 w przedostatnim zdaniu we wzorze na

operator zaburzenia, na końcu wyrażenia w nawiasie, litera G powinna się znaleźć w dolnym indeksie; podpisy rysunków 10.9 i 11.7 mogą wydawać się niejasne i brakuje objaśnienia, że jeden symbol (H^S, P) został użyty dla różnych indywidualnych stałych sprzężenia: (H^{S1}, P^1), (H^{S2}, P^1) itp. Ponadto uważam, że należałoby zamieścić w pracy spis używanych symboli chemicznych i fizycznych.

Powyższe drobne uwagi nie umniejszają mojej zdecydowanej pozytywnej opinii o rozprawie, a w szczególności wysokiej oceny wartości naukowej uzyskanych wyników. Mgr Małgorzata Kauch przedstawiając oryginalne i nowe wyniki swoich badań wykazała się umiejętnością wyciągania wniosków i ich formułowania w sposób jasny i zrozumiały. Jestem przekonany, że autorka jest przygotowana do prowadzenia samodzielnej pracy naukowej.

Stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr Małgorzaty Kauch spełnia wszystkie warunki określone w Ustawie o stopniach i tytule naukowym z dnia 14 marca 2003 r. (z późn. zm.) i wnoszę o dopuszczenie doktorantki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Jacek Szczęśliwi