



Wrocław, 20.08.2026

## RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr inż. Szymona Smółki

pt.: „Właściwości fizykochemiczne i mechanizmy przemian fazowych halogenków ołowiu zawierających w strukturze kationy imidazoliowe: nowe perowskity o przestrajalnych właściwościach optoelektronicznych”

wykonanej pod opieką naukową dra hab. Macieja Ptaka, prof. INTiBS PAN

Przedłożona do recenzji rozprawa doktorska została wykonana w Instytucie Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych Polskiej Akademii Nauk we Wrocławiu w Oddziale Spektroskopii Optycznej, w ramach Wrocławskiej Szkoły Doktorskiej Instytutów Polskiej Akademii Nauk. Dysertacja ma postać spójnego tematycznie cyklu czterech oryginalnych artykułów [P1-P4], poprzedzonych przewodnikiem, w których przedstawiono właściwości strukturalne, fononowe, dielektryczne, termiczne i optyczne hybrydowych halogenków ołowiu zawierających w podsięci kationowej aromatyczny kation imidazoliowy. Głównym celem badań było zbudowanie spójnego obrazu relacji między strukturą, dynamiką i właściwościami w tej rodzinie materiałów oraz opisanie mechanizmów przemian fazowych indukowanych przez temperaturę i ciśnienie. Badania koncentrują się na zagadnieniu istotnym z punktu widzenia rozwoju nowoczesnych materiałów funkcjonalnych o właściwościach dielektrycznych, ferroicznych i luminescencyjnych. Zgodnie z informacjami zawartymi we wstępie, w momencie rozpoczynania badań literatura dotycząca halogenków ołowiu z kationem imidazoliowym była nadzwyczaj skąpa i ograniczała się zasadniczo do opisu struktury  $\text{IMPbBr}_3$  w temperaturze pokojowej. Doktorant wypełnił tę lukę w sposób systematyczny, zachowując w całym cyklu tę samą część organiczną i zestawiając związki o różnych architekturach szkieletu nieorganicznego, co pozwoliło na kontrolowaną analizę wpływu wymiarowości, sposobu łączenia oktaedrów oraz podstawienia halogenkowego.

Konstrukcja przewodnika jest klasyczna. Pierwsze rozdziały wprowadzają w tematykę pracy, obejmując klasyfikację materiałów perowskitowych, zagadnienie wymiarowości strukturalnej, rolę podstawień oraz mechanizmy przemian fazowych, wraz z uzasadnieniem szczególnej przydatności spektroskopii oscylacyjnej w badaniach subtelnych zmian symetrii i geometrii wiązań wodorowych. Część doświadczalna opisuje syntezę i krystalizację materiałów oraz metodologię pomiarów, w tym techniki wysokociśnieniowe z użyciem komory diamentowej. Zasadniczą część przewodnika zajmuje omówienie wyników cyklu i wynikające z nich wnioski, a całość zamyka wartościowy rozdział o perspektywach dalszych badań.

W pracy [P1] otrzymano i scharakteryzowano trzy bromki imidazoliowe ołowiu o wyraźnie odmiennej topologii podsięci anionowej. Pierwszy z nich,  $\text{IMPbBr}_3$ , ma strukturę

heksagonalnego perowskitu typu 4H, w której oktaedry łączą się naprzemiennie ścianami i narożami. Drugi przykład o stechiometrii  $\text{IM}_2\text{PbBr}_4$  zbudowany jest z podwójnych łańcuchów, natomiast pojedynczy łańcuch zarejestrowano w związku  $\text{IM}_3\text{PbBr}_5$ . Dla wszystkich układów wyznaczono sekwencje przemian fazowych oraz udokładniono struktury w poszczególnych fazach ciała stałego. Do najciekawszych wyników zaliczam potwierdzenie niecentrosymetryczności fazy niskotemperaturowej  $\text{IMPbBr}_3$  ( $Pna2_1$ ) niezależną metodą generacji drugiej harmonicznej, zaklasyfikowanie tego związku jako przełącznika dielektrycznego oraz rejestrację polarnej fazy P1 w  $\text{IM}_3\text{PbBr}_5$ , wykazującej anomalię dielektryczną spójną z zachowaniem ferroelektrycznym. Warto podkreślić, że po opublikowaniu pracy [P1] ukazało się niezależne doniesienie wskazujące na właściwości ferroelektryczne związku  $\text{IM}_3\text{PbBr}_5$  na podstawie pomiarów pętli histerezy [*Inorg. Chem. Front.* (2023) 10 (24): 7231–7237], co dobrze świadczy o trafności interpretacji Doktoranta. Wszystkie trzy bromki wykazują szerokopasmową fotoluminescencję o dużym przesunięciu Stokesa, wiązaną z samopułapkowaniem ekscytonów lub ich lokalizacją na defektach, a jej parametry skorelowano z łącznością oktaedrów  $\text{PbBr}_6$ . Pewnego doprecyzowania wymaga natomiast sformułowany w tym kontekście wniosek, że polarność w badanej rodzinie wynika nie tylko z niecentrosymetryczności wymuszonej przez kation, lecz także z topologii sieci i sposobu sprzężenia uporządkowania  $\text{IM}^+$  z deformacjami oktaedrów  $\text{PbBr}_6$ . Sprzężenie porządkowania podsieci organicznej z reorganizacją wiązań  $\text{N-H}\cdots\text{X}$  i deformacją szkieletu nieorganicznego jest w hybrydach organiczno-nieorganicznych zjawiskiem typowym, a dane z Tabeli 1 pracy [P1] nie wskazują na związek między stopniem zniekształcenia podsieci anionowej a pojawianiem się fazy polarnej. To właśnie  $\text{IM}_3\text{PbBr}_5$  ma najmniej zdeformowaną podsieć anionową w całej serii, a mimo to tworzy fazę polarną, podczas gdy  $\text{IM}_2\text{PbBr}_4$  o pośrednich zniekształceniach jej nie wykazuje. Wniosek ten wymagałby zatem oparcia na ilościowej analizie wkładów obu podsieci w polaryzację spontaniczną.

Praca [P2] koncentruje się na mechanizmach przemian fazowych w  $\text{IMPbBr}_3$  i  $\text{IM}_2\text{PbBr}_4$ , analizowanych na podstawie temperaturowo zależnych widm IR i Ramana. Wyznaczono jednoznaczne cechy spektroskopowe przemian fazowych w zakresie drgań sieciowych oraz drgań wewnętrznych kationu, a analizę oparto na przewidywaniach analizy grup faktorowych i obliczeniach DFT umożliwiających przypisanie pasm. Cennym wynikiem jest ilościowe porównanie siły wiązań wodorowych  $\text{N-H}\cdots\text{Br}$  w obu związkach oraz wykazanie, że pasmo  $\text{N-H}$  stanowi czuły marker odblokowywania dynamiki orientacyjnej kationu. Praca dokumentuje występowanie w badanej rodzinie obu mechanizmów przemian, przy czym izostrukuralna przemiana niskotemperaturowa w  $\text{IM}_2\text{PbBr}_4$  ma charakter typu „przesunięcie” i stanowi wyjątek na tle pozostałych przemian, zdominowanych przez porządkowanie kationów  $\text{IM}^+$ .

W pracy [P3] zastosowano ciśnienie hydrostatyczne jako niezależny bodziec strukturalny, łącząc wysokociśnieniową dyfrakcję rentgenowską na monokryształach ze spektroskopią



Ramana w komorze diamentowej. Wykazano, że kompresja działa analogicznie do obniżania temperatury, wzmacniając oddziaływania N-H...Br i stabilizując fazy uporządkowane już przy ciśnieniach rzędu ułamków GPa. Na uwagę zasługuje zróżnicowanie odporności strukturalnej badanych związków.  $\text{IMPbBr}_3$  zachowuje pełną odwracalność przemian w całym badanym zakresie, podczas gdy w  $\text{IM}_2\text{PbBr}_4$  powyżej około 6 GPa sieć ulega nieodwracalnemu zniekształceniu z możliwym udziałem częściowej amorfizacji. Rozdzielenie etapów zdominowanych przez porządkowanie kationu od etapów kompresji szkieletu nieorganicznego oraz rzetelna dyskusja wpływu nieidealnej hydrostatyczności na obserwowane anomalie świadczą o dojrzałości warsztatowej Autora.

Praca [P4] rozszerza cykl o analogi chlorkowe i przedstawia dwa nowe związki: łańcuchowy  $\text{IM}_3\text{PbCl}_5$  oraz porowaty  $\text{IM}_2\text{Pb}_3\text{Cl}_8 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  o trójwymiarowej sieci zbudowanej z wielościanów  $\text{PbCl}_8$ . Dla pierwszego z nich wyznaczono rozbudowaną sekwencję czterech faz temperaturowych oraz trzy reżimy wysokociśnieniowe, wiążąc kolejne etapy porządkowania kationów z przebudową sieci wiązań N-H...Cl w sposób spójny z danymi dyfrakcyjnymi, spektroskopowymi i dielektrycznymi. Hydrat zachowuje się odmiennie, ponieważ w badanym zakresie nie wykazuje przemian fazowych ani relaksacji dipolowej. Omawiany kryształ dobrze ilustruje, jak trójwymiarowa topologia sieci i wiązania wodorowe tworzone przez cząsteczki wody stabilizują strukturę. Z kolei izostrukuralne analogi  $\text{IM}_3\text{PbBr}_5$  i  $\text{IM}_3\text{PbCl}_5$  pozwoliły najlepiej ocenić w całym cyklu, jak podstawienie halogenkowe wpływa na przerwę energetyczną i emisję. Co ciekawe, hydrat, najuboższy w tej serii pod względem właściwości dielektrycznych i nieliniowo-optycznych, wykazuje najbardziej złożoną emisję. Rozdzielenie widocznych w niej czterech pasm i powiązanie ich z sześcioma krystalograficznie nierównoważnymi centrami  $\text{Pb}^{2+}$  obecnymi w strukturze byłoby wartościowym uzupełnieniem analizy.

Na osobne podkreślenie zasługuje uczciwość naukowa Autora, który otwarcie przyznaje, że mimo licznych prób nie udało się otrzymać klasycznej trójwymiarowej struktury  $\text{ABX}_3$  z kationem imidazoliowym i rzetelnie tłumaczy tę obserwację ograniczeniami geometrycznymi wynikającymi z czynnika tolerancji oraz płaskiej geometrii kationu. Wniosek ten, choć pozornie negatywny, ma istotną wartość poznawczą dla projektowania nowych hybryd i stał się dla Doktoranta punktem wyjścia do przemyślanego rozdziału o perspektywach dalszych badań.

Podsumowując, osiągnięcia naukowe Kandydata zostały przedstawione w czterech pracach opublikowanych w prestiżowych czasopismach z obszaru chemii nieorganicznej, chemii materiałów i spektroskopii (Inorg. Chem., Spectrochim. Acta Part A, J. Mater. Chem. C). Wysoka ranga tych czasopism gwarantuje rzetelność procesu recenzenckiego i potwierdza znaczenie naukowe prowadzonych badań. Wniosek ten znajduje dodatkowe uzasadnienie w szczegółowej i wnikliwej analizie przedstawionej w materiałach uzupełniających



do publikacji. Zgodnie z załączonymi deklaracjami Doktoranta i współautorów jego udział był wiodący w każdej publikacji cyklu, obejmując syntezę, wykonanie wszystkich temperaturowo i ciśnieniowo zależnych pomiarów spektroskopii IR i Ramana, analizę danych oraz przygotowanie manuskryptów. Należy szczególnie podkreślić, że we wszystkich czterech pracach cyklu Kandydat posiada status pierwszego i korespondencyjnego autora, co jednoznacznie potwierdza jego samodzielność naukową.

Bardzo dobrze oceniam również pozostałą aktywność naukową Doktoranta. Poza cyklem stanowiącym podstawę rozprawy jest on współautorem aż trzynastu oryginalnych prac opublikowanych w międzynarodowych czasopismach, co łącznie daje siedemnaście publikacji i świadczy o dużym wkładzie w naukę oraz o umiejętności efektywnej współpracy w zespołach badawczych. Kandydat był wykonawcą w dwóch projektach NCN, MAESTRO 12 oraz OPUS 21, prezentował wyniki na licznych konferencjach międzynarodowych, w tym dwukrotnie na ICORS (Long Beach, Rzym) i dwukrotnie na EUCMOS (Jyväskylä, Wrocław). Angażował się także w prace organizacyjne i techniczne Oddziału, wykonując pomiary spektroskopowe dla innych pracowników Instytutu oraz organizując konferencje i wydarzenia popularyzujące naukę.

Na podstawie powyższej oceny stwierdzam, że przedstawione osiągnięcia naukowe Kandydata stanowią oryginalne rozwiązanie problemu naukowego i znaczący wkład w rozwój dyscypliny nauk chemicznych, spełniając wymogi stawiane rozprawom doktorskim określone w Ustawie z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2018 r. poz. 1668 z późn. zm.). Wnioskuję zatem do Rady Naukowej Instytutu o dopuszczenie Pana mgr inż. Szymona Smółki do dalszych etapów postępowania w przewodzie doktorskim. Dodatkowo zwracam się do Rady o wyróżnienie rozprawy. Uzasadnienie zostało przedstawione poniżej.

Pomimo bardzo pozytywnej oceny recenzowanej pracy jest kilka niejasności, które Kandydat zapewne zechce rozwiązać podczas obrony.

1. Wydajności kwantowe fotoluminescencji badanych bromków w temperaturze pokojowej są niskie i mieszczą się w zakresie od 0,9 do 1,9%. Jakie czynniki, zdaniem Doktoranta, ograniczają wydajność emisji ekscytonów w badanych układach i w jaki sposób można ją zwiększyć?
2. Anomalia dielektryczna o kształcie lambda w pobliżu 145 K w  $\text{IM}_3\text{PbBr}_5$  została zinterpretowana jako odpowiedź ferroelektryka niewłaściwego. Niezależne doniesienie literaturowe potwierdziło rejestrację pętli histerezy na monokryształach. Czy w ramach badań własnych podejmowano próby rejestracji prądu piroelektrycznego lub pętli histerezy i czym Doktorant tłumaczy wyraźnie mniejszą amplitudę anomalii w swoich pomiarach?



3. W strukturze  $\text{IM}_2\text{Pb}_3\text{Cl}_8 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  cząsteczki wody pełnią rolę stabilizującą, tworząc wiązania wodorowe z częściowo nieuporządkowanym kationem. Czy badano stabilność termiczną tego związku i proces dehydratacji, na przykład metodą analizy termogravimetrycznej, oraz czy usunięcie wody prowadziłoby do zapadnięcia porowatej sieci, czy raczej do pojawienia się przemian fazowych nieobecnych w hydracie?
4. Fazę pośrednią  $\text{IMPbBr}_3$  udokładniono w niecentrosymetrycznej grupie  $P2_12_12_1$ , w której nie wykryto sygnału SHG, na co Autorzy zwracają uwagę w publikacji [P1]. Czy dla tej fazy rozważano alternatywne modele centrosymetryczne i w jakim stopniu zbliżniaczenie kryształu ogranicza jednoznaczność wyboru grupy przestrzennej? Jakie pomiary uzupełniające pozwoliłyby rozstrzygnąć tę kwestię niezależnie od SHG?
5. Przemiana do fazy  $Pna2_1$  zachodzi według danych dyfrakcyjnych i kalorymetrycznych w pobliżu 200 K, natomiast sygnał SHG pojawia się przy chłodzeniu dopiero przy 175 K. Jak Doktorant tłumaczy to przesunięcie i czy uzasadnia ono ostrożność we wnioskowaniu o obecności środka symetrii wyłącznie na podstawie braku odpowiedzi nieliniowej?
6. W tytule rozdziału 4.1 oraz w omówieniu pracy [P1] otrzymane związki określane są mianem polimorfów, podczas gdy różnią się one stechiometrią, a więc stanowią odrębne fazy układu IM-Pb-Br. Jakie kryteria decydują o uznaniu dwóch struktur za odmiany polimorficzne? Czy fazy rozdzielone przemianą izostrukuralną spełniają to kryterium? Jak w tym ujęciu należy klasyfikować związek  $\text{IM}_2\text{Pb}_3\text{Cl}_8 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  względem bezwodnych chlorków?

### Uzasadnienie wyróżnienia pracy doktorskiej Pana mgr inż. Szymona Smółki

Wyróżnienie recenzowanej pracy doktorskiej uzasadniam wagą przedstawionego w niej osiągnięcia naukowego, które dotyczy systematycznej charakterystyki fizykochemicznej słabo dotąd poznanej rodziny halogenków ołowiu z kationem imidazoliowym. Doktorant istotnie rozszerzył tę rodzinę o nowe związki w układach Pb-Br i Pb-Cl, wyznaczył i udokładnił struktury krystaliczne w poszczególnych fazach ciała stałego, a mechanizmy przemian fazowych opisał, łącząc dyfrakcję rentgenowską, spektroskopię oscylacyjną, kalorymetrię oraz pomiary dielektryczne i optyczne. Za szczególnie cenne uznaję wykorzystanie przez Kandydata zaawansowanych technik wysokociśnieniowych. Połączenie dyfrakcji monokryształów w komorze diamentowej z wysokociśnieniową spektroskopią Ramana jest wymagające eksperymentalnie i wciąż rzadko spotykane, a w recenzowanej pracy pozwoliło rozdzielić etapy przemian zdominowane przez porządkowanie kationu organicznego od etapów kompresji szkieletu nieorganicznego. Wyniki szczególnie warte wyróżnienia to rejestracja polarnej fazy w  $\text{IM}_3\text{PbBr}_5$ , której interpretacja została następnie potwierdzona w niezależnym



doniesieniu literaturowym, zaklasyfikowanie  $\text{IMPbBr}_3$  jako przełącznika dielektrycznego oraz wykazanie, że w badanej rodzinie możliwe jest przełączanie między odmianami strukturalnymi już przy ciśnieniach rzędu ułamków GPa.

Zgodnie z załączonymi deklaracjami Doktoranta i współautorów jego udział był wiodący w każdej publikacji, obejmując syntezę związków, wykonanie wszystkich temperaturowo i ciśnieniowo zależnych pomiarów spektroskopowych, analizę danych oraz przygotowanie manuskryptów. We wszystkich czterech pracach cyklu Kandydat posiada status pierwszego i korespondencyjnego autora, co jest sytuacją wyjątkową na tym etapie kariery i jednoznacznie potwierdza jego samodzielność naukową. Podsumowując, mgr inż. Szymon Smółka jest zaangażowanym i pracowitym badaczem. Jego dysertacja, chociaż jest kompilacją prac wieloautorskich, wykazuje tematyczną spójność i zawiera wyraźnie zidentyfikowany problem badawczy, który został rozwiązany samodzielnie przez Kandydata. W związku z powyższą oceną wnioskuję o wyróżnienie pracy przez Radę Naukową Instytutu.

**Uwaga redakcyjna:** w wykazie publikacji na stronie 43 przewodnika tytuł pracy [P4] jest identyczny z tytułem pracy [P1] i odnosi się do bromków, podczas gdy publikacja [P4] dotyczy chlorków ołowiu imidazoliowych. Odrębne zastrzeżenie dotyczy wiersza „Centrosymetryczność” w Tabeli 3 na s. 44. Wszystkie dziewięć wpisów jest odwróconych względem nagłówka: fazom o grupach  $P6_3/mmc$ ,  $Cmmm$  i  $P\bar{1}$  przypisano brak centrosymetryczności, natomiast fazom  $P2_12_12_1$ ,  $Pna2_1$  i  $P1$  jej obecność. W konsekwencji tabela przypisuje fazom III związków  $\text{IMPbBr}_3$  oraz  $\text{IM}_3\text{PbBr}_5$  jednocześnie centrosymetryczność i aktywność SHG, co jest fizycznie niemożliwe. Wpisy stają się poprawne przy odczytaniu nagłówka jako „niecentrosymetryczność”, co wskazuje, że jest to usterka redakcyjna, a nie merytoryczna, tym bardziej że analogiczne wiersze w Tabelach 5 i 6 stosują konwencję prawidłowo. Na koniec, wskazane jest również ujednolicenie nazewnictwa przemian typu „displacive”, określanych w tekście zamiennie jako przemieszczeniowe i przesunięciowe.

dr hab. Magdalena Rok, prof. UWr