UNIWERSYTET ŚLĄSKI
INSTYTUT FIZYKI
IM. AUGUSTA CHEŁKOWSKIEGO

Prof. dr hab. Sebastian Pawlus
Instytut Fizyki im. Augusta Chełkowskiego
Uniwersytet Śląski w Katowicach

Chorzów, dn. 24 sierpnia 2026 r.

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr. inż. Szymona Smółki zatytułowanej „Właściwości fizykochemiczne i mechanizmy przemian fazowych halogenków ołowiu zawierających w strukturze kationy imidazoliowe: nowe perowskity o przestrajalnych właściwościach optoelektronicznych"

Przedmiotem oceny jest rozprawa doktorska mgr. inż. Szymona Smółki, przygotowana pod kierunkiem dr. hab. Maciej Ptaka, prof. Instytutu Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych im. Włodzimierza Trzebiatowskiego Polskiej Akademii Nauk we Wrocławiu. Autor przedłożył dysertację w formie spójnego tematycznie cyklu czterech artykułów naukowych, opublikowanych w uznanych czasopismach o zasięgu międzynarodowym: *Inorganic Chemistry* (dwie publikacje), *Journal of Materials Chemistry C* oraz *Spectrochimica Acta Part A*.

Na wstępie należy zaznaczyć, że mgr inż. Smółka jest pierwszym autorem we wszystkich pracach wchodzących w skład cyklu, a co szczególnie istotne z punktu widzenia oceny samodzielności badawczej – we wszystkich czterech pełni on również rolę autora korespondencyjnego. Fakt ten dokumentuje dojrzałość naukową kandydata oraz jego wiodącą rolę w planowaniu eksperymentów i zarządzaniu procesem publikacyjnym. Dorobek Autora jest przy tym znacznie szerszy, niż sugerowałaby to tematyka samej rozprawy. Łączny dorobek kandydata obejmuje siedemnaście prac, z czego trzynaście artykułów powstało poza głównym cyklem rozprawy. W tych dodatkowych publikacjach Doktorant występuje jako współautor, co potwierdza jego zdolność do efektywnej pracy w zróżnicowanych zespołach badawczych oraz do prowadzenia badań nad odmiennymi klasami układów funkcjonalnych. Należy również odnotować, że przed rozpoczęciem pracy naukowej Autor zdobywał doświadczenie w przemyśle (PCC Rokita i LG Chem).

Rozprawa składa się z 5 rozdziałów części opisowej oraz dołączonego cyklu publikacji P1-P4 wraz z materiałami uzupełniającymi. Spis cytowanej literatury obejmuje 119 pozycji. W spisie dorobku odnotowuję udział w pięciu prestiżowych wydarzeniach międzynarodowych (m.in. ICORS, EUCMOS), choć zabrakło w nim uściślenia formy tego uczestnictwa - nie wiadomo, które z prezentacji miały charakter referatów ustnych, a które plakatowych.

Analiza struktury pracy pozwala sformułować pozytywną opinię o jej logicznej spójności. Za merytorycznie trafny uważam wybór próbek. Autor skupił się na systematycznym badaniu rodziny halogenków ołowiu z identycznym kationem imidazoliowym (IM+), różnicując jedynie architekturę sieci nieorganicznej. Takie podejście pozwoliło stworzyć spójny układ porównawczy do analizy wpływu wymiarowości i topologii na dynamikę kationu. W rozdziale 2. Autor wprowadził klasyfikację materiałów perowskitowych, a za szczególnie wartościowy element tej części uważam rzetelną krytykę czynnika tolerancji Goldschmidta (TF). Doktorant wykazał, że dla kationu IM+ proste kryteria geometryczne zawodzą ze względu na anizotropię i sztywność pierścienia, co wymusza formowanie struktur o obniżonej łączności (1D lub porowate 3D) zamiast zwartych układów ABX3.

Rozdział 3., opisujący metodykę, oceniam wysoko. Warta odnotowania jest staranność w przygotowaniu pomiarów w temperaturach helowych (7 K) oraz w zakresie niskich liczb falowych (do 10 cm^{-1}). Rejestracja sygnału tak blisko linii Rayleigha wymagała precyzyjnej optymalizacji układu optycznego, co umożliwiło detekcję modów sieciowych kluczowych dla interpretacji mechanizmów przemian fazowych. W badaniach wysokociśnieniowych wykorzystano kowadłowe komory diamentowe (DAC), przy czym Autor brał czynny udział w trudnym technicznie procesie ich montażu, napełniania i centrowania.

Główna część merytoryczna rozprawy omawia wyniki przedstawione w publikacjach. W podrozdziale 4.1 Autor scharakteryzował trzy bromki o różnej topologii, wykazując, że sposób łączności oktaedrów PbBr6 determinuje charakter fotoluminescencji związanej z samouwięzionymi ekscytonami (STE). Istotnym rezultatem było eksperymentalne potwierdzenie niecentrosymetryczności najniższej fazy IMPbBr3 za pomocą generacji sygnału drugiej harmonicznej (SHG). Należy jednak odnotować niską wydajność kwantową (PLQY) uzyskanych materiałów w temperaturze pokojowej (poniżej 2%).

Wątek szerokopasmowej spektroskopii dielektrycznej (BDS) został potraktowany przez Autora z uwagą, co pozwala na ocenę funkcjonalności układów. Najciekawszym wynikiem jest detekcja skokowej anomalii przenikalności elektrycznej w IMPbBr3 ($\Delta\varepsilon' \approx 6$), co klasyfikuje ten materiał jako przełączalny dielektryk. Muszę jednak zauważyć, że w przypadku bromków pomiary wykonano na sprasowanych próbkach (pastylkach). Z punktu widzenia fizyki dielektryków wprowadza to niejednoznaczność interpretacyjną ponieważ obecność granic ziaren generuje relaksację międzypowierzchniową Maxwella-Wagnera-Sillarsa, która może maskować czystą odpowiedź dipolową kationów IM+. Autor podjął próbę separacji tych wkładów, co zasługuje na odnotowanie, jednak kwestia ta wymaga szerszej dyskusji w kontekście stabilności wyznaczonych parametrów relaksacji. Podrozdział 4.2 poświęcono studium fononowemu mechanizmów przemian fazowych. Autor, wspierając się obliczeniami DFT, zidentyfikował sygnatury przejść w postaci reorganizacji pasm drgań N-H oraz modów sieciowych. Wykazano, że dynamika kationu IM+ jest ściśle sprzężona z deformacjami podsieci ołowiu.

Wyniki pracy P3 dotyczą przemian indukowanych ciśnieniem. Mgr inż. Smółka udowodnił, że ciśnienie hydrostatyczne działa w badanych układach analogicznie do obniżania temperatury, wymuszając uporządkowanie kationów już przy wartościach poniżej 0,5 GPa. Analiza anizotropii odkształceń wykazała, że kompresja zachodzi głównie poprzez redukcję wolnej objętości. W przypadku IM2PbBr4 odnotowano występowanie efektów pamięciowych po dekompresji, co sugeruje trwałe zdefektowanie sieci powyżej 6 GPa. Interpretacja tych procesów wyłącznie jako „naprężeniowych" wydaje się pewnym uproszczeniem i wymaga komentarza w kontekście stabilności dynamicznej sieci, ponieważ powyżej 6 GPa może dochodzić do utraty warunków hydrostatycznych.

Ostatni podrozdział prezentujący pracę P4, dotyczy wyników badań chlorków, w tym porowatej sieci IM2Pb3Cl8·0.5H2O. Autor wykazał, że sztywność tej podsieci zapobiega deformacjom, co prowadzi do kinetycznego uwięzienia kationów bez wywołania przemiany fazowej. Warto podkreślić wyjątkową stabilność środowiskową tego układu (widma PL niemal identyczne po 13 miesiącach), którą w tekście komentarza do rozprawy potraktowano nieco zbyt skrótowo.

Podrozdział 5.1 poświęcony perspektywom dalszych badań, świadczy o wysokiej świadomości naukowej Doktoranta. Za szczególnie wartościową uważam propozycję wykorzystania wysokiego ciśnienia jako parametru syntezy in situ, co może pozwolić na otrzymanie metastabilnych polimorfów niedostępnych w warunkach otoczenia.

Uniwersytet Śląski w Katowicach
Instytut Fizyki im. Augusta Chełkowskiego
ul. 75 Pułku Piechoty 1, 41-500 Chorzów
tel.: 32 349 38 75, e-mail: ifiz.wnst@us.edu.pl

if.us.edu.pl

HR EXCELLENCE IN RESEARCH

Wysoko oceniam wartość merytoryczną rezultatów, jednak lektura rozprawy skłania mnie do sformułowania kilku uwag dotyczących staranności edytorskiej. Chyba najłatwiejszą do zauważenia w trakcie lektury jest pomyłka w tytule publikacji P4 zamieszczonym w zestawieniu na stronie 43, gdzie powielono tytuł pracy P1. Zauważalne jest również sformułowanie w metryce finansowania dotyczące „niniejszego artykułu" zamiast „niniejszej rozprawy" – jest to zapewne przeoczenie powstałe przy adaptacji tekstów publikacji do formy doktoratu. Odnotowuję także drobne mankamenty w łamaniu tekstu w tabelach (np. „Centrosyme-tryczność") oraz stosowanie kropki jako separatora dziesiętnego w polskim tekście. Uchybienia te mają jednak charakter drugorzędny i nie umniejszają merytorycznego wydźwięku pracy.

W związku z lekturą rozprawy, prosiłbym Autora o ustosunkowanie się podczas publicznej obrony do następujących kwestii:

1. Jakie konkretnie czynniki krystalochemiczne decydują o tym, że obecność wody w lukach porowatego chlorku IM2Pb3Cl8·0.5H2O stabilizuje sieć, zamiast prowadzić do jej degradacji?
2. W jaki sposób wykorzystanie próbek w formie sprasowanych pastylek w pomiarach dielektrycznych wpłynęło na amplitudę anomalii i czy wyznaczone czasy relaksacji nie są obarczone błędem wynikającym z efektów Maxwella-Wagnera-Sillarsa?
3. Czy obserwowane w badaniach wysokociśnieniowych (P3) zmiany w widmach powyżej 6 GPa można powiązać z mięknięciem konkretnych modów sieciowych, czy świadczą one raczej o amorfizacji struktury?
4. Z czego wynika tak niska wydajność kwantowa (PLQY) uzyskanych materiałów w temperaturze pokojowej i czy Autor widzi szansę na jej zwiększenie bez całkowitej zmiany kationu organicznego?
5. Czy zaobserwowany „ślad pamięci" po dekompresji w IM2PbBr4 wynika z trwałego zdefektowania sieci, czy może z kinetycznego uwięzienia fazy wysokociśnieniowej?
6. Nawiązując do podrozdziału 5.1, jakie bariery techniczne widzi Autor w realizacji postulatu wykorzystania wysokiego ciśnienia jako parametru syntezy monokryształów in situ w komorach DAC?

Podsumowując, stwierdzam, że recenzowana rozprawa doktorska mgr. inż. Szymona Smółki **spełnia warunki określone w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce** i wnioskuję do Rady Naukowej Instytutu Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN o dopuszczenie kandydata do dalszych etapów postępowania w sprawie nadania stopnia doktora.

Uniwersytet Śląski w Katowicach
Instytut Fizyki im. Augusta Chełkowskiego
ul. 75 Pułku Piechoty 1, 41-500 Chorzów
tel.: 32 349 38 75, e-mail: ifiz.wnst@us.edu.pl

if.us.edu.pl

HR EXCELLENCE IN RESEARCH

UNIWERSYTET ŚLĄSKI
INSTYTUT FIZYKI
IM. AUGUSTA CHEŁKOWSKIEGO

Jednocześnie **wnioskuję o wyróżnienie** przedstawionej rozprawy. Uzasadnieniem są unikatowe rezultaty uzyskane w wyniku skorelowanych badań wysokociśnieniowych i spektroskopowych. Na szczególne podkreślenie zasługują dobór modelowej grupy materiałów (rodzina IM-Pb-X) oraz spójna procedura badawcza łącząca zaawansowane metody spektroskopowe z analizą strukturalną. Takie systematyczne podejście rzadko spotyka się w pracach doktorskich, a w przypadku recenzowanej rozprawy pozwala sformułować wnioski ogólne dotyczące analogii między wpływem ciśnienia a wpływem temperatury na dynamikę kryształów hybrydowych. Dodatkowym argumentem jest znaczący dorobek publikacyjny kandydata, który znacznie wykracza poza ramy samego cyklu stanowiącego podstawę niniejszej rozprawy.

Uniwersytet Śląski w Katowicach
Instytut Fizyki im. Augusta Chełkowskiego
ul. 75 Pułku Piechoty 1, 41-500 Chorzów
tel.: 32 349 38 75, e-mail: ifiz.wnst@us.edu.pl

if.us.edu.pl

HR EXCELLENCE IN RESEARCH