

AUTOREFERAT

dr Dominik Krzysztof Kurzydłowski

Właściwości nieorganicznych fluorków w warunkach wysokiego ciśnienia



Uniwersytet
Kardynała Stefana Wyszyńskiego
w Warszawie

Uniwersytet Kardynała Stefana Wyszyńskiego w Warszawie
Wydział Matematyczno-Przyrodniczy. Szkoła Nauk Ścisłych

Warszawa, styczeń 2019

1. Dane osobowe

Dominik Krzysztof Kurzydłowski

2. Posiadane dyplomy i uzyskane stopnie naukowe

czerwiec 2008 r. – dyplom magistra chemii, Uniwersytet Warszawski, Wydział Chemii, praca magisterska pod kierunkiem prof. dr hab. Wojciecha Grochali, tytuł pracy: „*Obliczenia metodami DFT przemian fazowych i analiza możliwości wysokociśnieniowej syntezy, w fazie stałej, monofluorku złota (AuF) oraz jego adduktu z ksenonem (XeAuF)*”

lutym 2013 r. – dyplom doktora nauk chemicznych, Uniwersytet Warszawski, Wydział Chemii, praca doktorska pt. „*Fluorosrebrany(II) metali alkalicznych – struktura krystaliczna, przejścia fazowe oraz właściwości magnetyczne*”, promotor prof. dr hab. Wojciech Grochala

3. Zatrudnienie w jednostkach naukowych

październik 2014 – obecnie	adiunkt, Wydział Matematyczno-Przyrodniczy. Szkoła Nauk Ścisłych, Uniwersytet Kardynała Stefana Wyszyńskiego w Warszawie
----------------------------	--

marzec 2013 – sierpień 2014	post-doc, Max-Planck-Institut für Chemie
-----------------------------	--

lutym 2013 – grudzień 2017	asystent naukowy, Centrum Nowych Technologii, Uniwersytet Warszawski
----------------------------	--

4. Wskazanie osiągnięcia wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. 2016 r. poz. 882 za zm. W Dz. U. z 2016 r. poz. 1311)

Osiągnięcie stanowi jednotematyczny cykl ośmiu publikacji (oznaczonych symbolami H1 – H8) zawierających wyniki i interpretację wybranych spośród prowadzonych przeze mnie badań.

4A. Tytuł osiągnięcia naukowego

Właściwości nieorganicznych fluorków w warunkach wysokiego ciśnienia

4B. Wykaz publikacji naukowych stanowiących podstawę osiągnięcia naukowego

* – autor korespondencyjny; ^{bs} – praca bez udziału samodzielnego pracownika naukowego;

IF – współczynnik oddziaływania czasopisma z roku w którym praca została w nim opublikowana

Liczba cytowań podana jest za bazą Scopus (dostęp 12.02.2019)

	IF	Liczba cytowań
<p>H1. D. Kurzydłowski*, H. B. Wang, I. A. Troyan and M. I. Eremets, <i>Lone-pair interactions and photodissociation of compressed nitrogen trifluoride</i>, Journal of Chemical Physics, 2014, 141, 064706.</p> <p>Mój wkład w powstanie pracy polegał na stworzeniu koncepcji badań, przeprowadzeniu pomiarów wysokociśnieniowych (spektroskopia Ramana, IR) oraz modelowania <i>ab initio</i> zaobserwowanych przejść fazowych. Dokonałem również interpretacji wyników i napisałem pracę (w tym napisałem odpowiedzi na komentarze recenzentów).</p> <p>Przedstawione w pracy wyniki powstały w ramach kierowanego przeze mnie projektu: „Wysokociśnieniowa synteza stabilizowanego fluorem polimerycznego azotu” (Mobilność Plus)</p> <p><u>Mój udział procentowy szacuję na 80%</u></p>	2,952	2
<p>H2.^{bs} D. Kurzydłowski*, P. Zaleski-Ejgierd*, <i>Hexacoordinated nitrogen(V) stabilized by high pressure</i>, Scientific Reports, 2016, 6, 36049.</p> <p>Mój wkład w powstanie pracy polegał na opracowaniu koncepcji badań oraz przeprowadzeniu obliczeń stabilności termodynamicznej fluorków azotu oraz ewolucji ich struktury pod wpływem ciśnienia. Dokonałem opracowania wyników oraz napisałem pracę. Byłem również odpowiedzialny za odpowiedź na komentarze recenzentów.</p> <p>Przedstawione w pracy wyniki powstały w ramach kierowanego przeze mnie projektu: „NFO: Trójfluorek azotu jako utleniacz w wysokich ciśnieniach” (Sonata)</p> <p><u>Mój udział procentowy szacuję na 70%</u></p>	4,259	2
<p>H3.^{bs} D. Kurzydłowski*, P. Zaleski-Ejgierd*, <i>High-pressure stabilization of argon fluorides</i>, Physical Chemistry Chemical Physics, 2016, 18, 2309–2313.</p>	4,123	4

Mój wkład w powstanie pracy polegał na stworzeniu, wraz z drugim autorem, koncepcji badań, jak również na przeprowadzeniu obliczeń stabilności termodynamicznej fluorków argonu oraz ich właściwości elektronowych. Dokonałem opracowania wyników oraz napisałem pracę. Byłem również odpowiedzialny za odpowiedź na komentarze recenzentów.

Przedstawione w pracy wyniki powstały w ramach kierowanego przeze mnie projektu: „NFO: Trójfluorek azotu jako utleniacz w wysokich ciśnieniach” (Sonata)

Mój udział procentowy szacuję na 50%

H4.^{bs} D. Kurzydłowski*, M. Sołtysiak, A. Džoleva and P. Zaleski-Ejgierd*, *High-Pressure Reactivity of Kr and F₂ – Stabilization of Krypton in the +4 Oxidation State*, Crystals, 2017, **7**, 329.
(artykuł na zaproszenie)

Mój wkład w powstanie pracy polegał na stworzeniu wraz z dr. Zaleskim-Ejgierdem koncepcji badań oraz przeprowadzeniu obliczeń stabilności termodynamicznej fluorków kryptonu oraz ich właściwości elektronowych. Dokonałem opracowania wyników oraz napisałem pracę. Byłem również odpowiedzialny za odpowiedź na komentarze recenzentów. 2,144 0

Przedstawione w pracy wyniki powstały w ramach kierowanego przeze mnie projektu: „NFO: Trójfluorek azotu jako utleniacz w wysokich ciśnieniach” (Sonata)

Mój udział procentowy szacuję na 60%

H5. D. Kurzydłowski* and W. Grochala*, *Prediction of Extremely Strong Antiferromagnetic Superexchange in Silver(II) Fluorides: Challenging the Oxocuprates(II)*, Angewandte Chemie International Edition, 2017, **56**, 10114–10117.

Mój wkład w powstanie pracy polegał na opracowaniu we współpracy ze współautorem koncepcji badań oraz przeprowadzeniu obliczeń stałych sprzężenia spin-spin dla badanych związków. Miałem dominujący wkład w interpretację wyników. Napisałem odpowiedź na komentarze recenzentów. 12,102 4

Mój udział procentowy szacuję na 60%

H6. D. Kurzydłowski*, W. Grochala*, *Large exchange anisotropy in quasi-one-dimensional spin- $1/2$ fluoride antiferromagnets with a $d(z^2)^1$ ground state*, Physical Review B, 2017, **96**, 155140.

Mój wkład w powstanie pracy polegał na opracowaniu we współpracy ze współautorem koncepcji badań oraz przeprowadzeniu obliczeń stałych sprzężenia spin-spin dla badanych związków. Dokonałem opracowania wyników oraz napisałem pracę. Byłem również odpowiedzialny za odpowiedź na komentarze recenzentów.

3,813 2

Mój udział procentowy szacuję na 70%

H7. D. Kurzydłowski*, M. Derzsi, P. Barone, A. Grzelak, V. Struzhkin, J. Lorenzana*, W. Grochala*, *Dramatic enhancement of spin–spin coupling and quenching of magnetic dimensionality in compressed silver difluoride*, Chemical Communications, 2018, **54**, 10252–10255.

(artykuł na zaproszenie)

Mój wkład w powstanie pracy polegał na opracowaniu we współpracy z prof. Wojciechem Grochałą koncepcji badań oraz przeprowadzeniu obliczeń stałych sprzężenia spin-spin dla wysokociśnieniowych struktur AgF_2 . Dokonałem opracowania wyników oraz napisałem pracę. Byłem również odpowiedzialny za odpowiedź na komentarze recenzentów.

6,290 1

Mój udział procentowy szacuję na 50%

H8.^{bs} D. Kurzydłowski*, *The Jahn-Teller Distortion at High Pressure: The Case of Copper Difluoride*, Crystals, 2018, **8**, 140.

(artykuł na zaproszenie)

2,144 3

Sumarycznie **H1 – H8**

37,827 18

Na publikację

4,728 2,3

4C. Omówienie celu naukowego w/w prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania

i. Wstęp

Ciśnienia stosowane w praktyce laboratoryjnej oraz przemysłowej rzadko przekraczają wartość 100 MPa (= 0,1 GPa). W niniejszym tekście jako „wysokie” rozumiane są jednak ciśnienia przekraczające 1 GPa i sięgające wartości rzędu 100 GPa. Badania właściwości materii w tych warunkach zainicjowane zostały na początku XX-tego wieku przez Percy’ego W. Bridgmana [1]. Dzięki znacznemu rozwojowi narzędzi badawczych, w szczególności wynalezieniu kowadeł diamentowych obecnie możliwe jest badanie *in situ* materiałów poddanych ciśnieniu nawet znacznie przekraczającemu 100 GPa.

Kompresja materii do takich ciśnień wiąże się z doprowadzeniem do układu znacznej energii poprzez pracę objętościową. Przykładowo korzystając z równania stanu złota [2] można obliczyć, iż w wyniku kompresji standardowej sztabki złota ($m = 12,44$ kg) do ciśnienia 125 GPa do układu zostałyby dostarczona energia ok. 70 MJ. Dla porównania do przeprowadzenia tej samej ilości złota w stan gazowy potrzeba około 23 MJ. Co więcej podczas kompresji do 125 GPa złoto zmniejsza swoją objętość o jedną czwartą. Eksperymenty prowadzone w tak ekstremalnych warunkach pozwalają na zaobserwowanie wielu intrygujących zjawisk. Przykładem może być tworzenie przez azot powyżej 100 GPa struktury polimerycznej przypominającej tę charakteryzującą diament [3]; czy też metalizacja kryształu molekularnego jodu w ciśnieniu 16 GPa [4].

Początkowo większość wysiłku badawczego w opisywanej dziedzinie skoncentrowana była na badaniu przejść fazowych czystych pierwiastków (jak przytoczone powyżej N_2 oraz I_2) oraz prostych związków binarnych (np. H_2O). Mniej uwagi poświęcano eksploracji reaktywności w warunkach wysokiego ciśnienia, koncentrując się jedynie na kilku układach, takich jak azotki [5] czy wodorki [6]. W przeciągu ostatnich lat stało się jednak jasne, że z użyciem wysokich ciśnień można otrzymać wiele nieznanych dotąd związków chemicznych, czego dobitnym przykładem jest otrzymanie trójchlorku sodu ($NaCl_3$) [7].

Jak widać z powyższych przykładów reaktywność i właściwości materiałów mogą ulegać znacznie modyfikacji w wyniku kompresji. Kierunek tych zmian nie zawsze jest oczywisty. Przykładowo wysokie ciśnienie może indukować przejście w stan metaliczny, jednak w przypadku litu jedna z faz wysokociśnieniowych jest półprzewodnikiem [8]. Kompresja często prowadzi do faz o coraz wyższej symetrii, co ilustruje ciąg struktur czarnego fosforu ($Cmca \xrightarrow{4\text{ GPa}} R\bar{3}m \xrightarrow{10\text{ GPa}} Pm\bar{3}m$). Nie jest to jednak ogólna zasada – ten sam materiał przyjmuje modulowaną strukturę o symetrii $Cmmm$ powyżej 107 GPa. Pomimo pewnych sukcesów w zrozumieniu wpływu wysokiego ciśnienia

na właściwości materii [9], wiedza w tym zakresie jest wciąż niepełna. W tym kontekście szczególną rolę w badaniach wysokociśnieniowych odgrywa modelowanie *ab initio*, dzięki któremu możliwe jest zidentyfikowanie mechanizmów odpowiedzialnych za indukowane ciśnieniem zmiany we właściwościach metariałów.

ii. Cel naukowy

Celem badań podjętych w ramach przedstawionego cyklu publikacji było ustalenie i zrozumienie, jak wysokie ciśnienia wpływają na reaktywność i właściwości fluorków wybranych metali przejściowych (miedź, srebro) oraz pierwiastków grup głównych (azot, argon, krypton). W szczególności skoncentrowano się na poniższych trzech problemach:

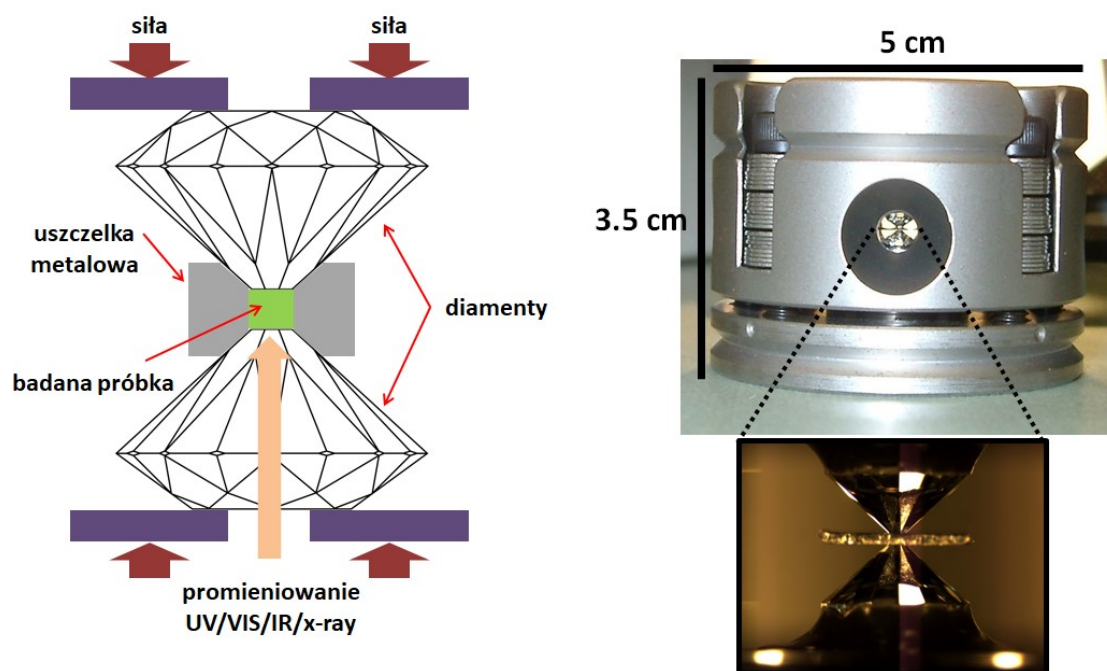
- Ocena możliwości przeprowadzenia wysokociśnieniowej syntezy nieznanych dotąd związków: pentafluorku azotu (NF_5) oraz dwufluorku argonu (ArF_2); jak również określenie reaktywności kryptonu i fluoru w warunkach wysokociśnieniowych (prace H2 – H3)
- Zbadanie wpływu wysokich ciśnień na właściwości magnetyczne fluorków dwuwartościowego srebra ($[\text{Ag}^{\text{II}}\text{F}][\text{BF}_4]$ oraz $\text{Ag}^{\text{II}}\text{F}_2$), prace H5 – H7
- Prześledzenie i zrationalizowanie wysokociśnieniowych przemian fazowych w fluorku miedzi(II) (praca H8) oraz trójfluorku azotu (praca H1)

iii. Metodyka badań

Jak wcześniej wspomniano kompresja materii do ciśnień rzędu GPa wiąże się z dostarczeniem do układu poprzez pracę objętościową ($p \cdot V$) znacznej energii. Jest to jeden z powodów, dla których eksperymenty wysokociśnieniowe prowadzi się w niewielkich objętościach, zazwyczaj nie przekraczających 10^{-3} mm^3 (rozmiary próbki rzędu $100 \mu\text{m}$). Znakomita większość badań w tej dziedzinie przeprowadzana jest z użyciem tzw. kowadeł diamentowych (ang. *diamond anvil cell*, DAC, Rysunek 1). Narzędzie to pozwala na osiągnięcie ciśnień dochodzący nawet do 600 GPa [10]. Co ważne umożliwia ono również przeprowadzanie szeregu pomiarów na poddanej kompresji próbce, takich jak rozpraszanie ramanowskie, spektroskopia w podczerwieni (IR), czy dyfrakcja promieni rentgenowskich.

Spektroskopia Ramana pozwala na śledzenie zmian w częstotliwości drgań sieci krystalicznej w funkcji ciśnienia, co pozwala wnioskować o zajściu reakcji bądź przejść fazowych. Jest to podstawowa technika pomiarowa w badaniach wysokociśnieniowych, najczęściej stosowana w połączeniu z mikroskopią konfokalną, co pozwala na mapowanie próbki zawartej w DAC z rozdzielczością rzędu kilku μm [11]. W przedstawionym cyklu prac pomiary ramanowskie zostały wykorzystane w pracach H1 oraz H8. Drugą techniką badającą strukturę oscylacyjną jest spektroskopia IR. W badaniach wysokociśnieniowych stosowana jest ona rzadziej, głównie z powodu

dużo niższej intensywności sygnału, jak również zaburzeń związanych z interferencją [12]. Ta technika pomiarowa została użyta w badaniach przedstawionych w publikacji H1.



Rysunek 1 Schemat kowadła diamentowego (z lewej) wraz ze zdjęciem przykładowej celki (z prawej).

Innym ważnym narzędziem stosowanym w chemii i fizyce wysokich ciśnień jest modelowanie z wykorzystaniem teorii funkcjonału gęstości (ang. *Density Functional Theory*, DFT). Metoda ta nie tylko umożliwia oszacowanie właściwości znanych materiałów w warunkach wysokiego ciśnienia (np. ich stabilności termodynamicznej), lecz również pozwala na przewidywanie dotyczące możliwości otrzymania nowych struktur lub związków. Przykładem może być tu wspomniana wyżej polimeryczna faza azotu, której istnienie zostało przewidziane na dziesięć lat przed jej otrzymaniem [13]. Informacje otrzymane za pomocą metody DFT są często nieodzowne w interpretacji wyników eksperymentalnych. Przykładowo w publikacjach H1 oraz H8 wykorzystano tę metodę do zidentyfikowania kolejnych wysokociśnieniowych struktur zaobserwowanych poprzez pomiary ramanowskie.

Spośród różnych wariantów teorii funkcjonału gęstości najpowszechniej stosowanym w badaniach wysokociśnieniowych jest przybliżenie GGA (ang. *Generalized Gradient Approximation*), w szczególności funkcjonal zaproponowany przez Perdew, Burkego i Ernzerfoha (PBE) [14]. W wielu przypadkach metoda ta pozwala na dobry opis właściwości ciał stałych (zarówno izolatorów, półprzewodników jak i metali) przy niedużych kosztach obliczeniowych. Jedną z wad podejścia GGA jest nieprawidłowy opis izolatorów charakteryzujących się silną korelacją elektronową, takich jak tlenki dwuwartościowej miedzi, czy fluorki dwuwartościowego srebra [15]. W celu poprawnego opisu tych układów wprowadza się pół-empiryczną poprawkę związaną z odpychaniem

kulombowskim elektronów (ang. *on-site Coulomb repulsion*, oznaczaną często literą U) otrzymując tzw. metodę GGA+U [16].

Bardziej zaawansowanymi metodami z rodziny DFT są funkcjonały meta-GGA, które wyrastają z metody GGA poprzez dodanie do wyrażenia na energię korelacyjno-wymienną członu zależnego od gęstości energii kinetycznej i laplasjanu gęstości elektronowej. Do tej rodziny metod należy niedawno opracowany funkcjonał SCAN [17], który w porównaniu z funkcjonałem PBE lepiej opisuje właściwości termodynamiczne [18] oraz geometrię [19] ciał stałych, przy jedynie nieznacznie zwiększonym koszcie obliczeniowym. Co więcej SCAN pozwala na opis izolatorów charakteryzujących się silną korelacją bez potrzeby wprowadzania dodatkowych poprawek [19].

Kolejnym stopniem w hierarchii metod DFT są tzw. funkcjonały hybrydowe. One również tworzone są na podstawie GGA poprzez dodanie do wyrażenia na energię członu wymiennego z metody Hartree-Focka. W ten sposób zbudowany jest funkcjonał HSE06, w którym udział energii wymiennej z metody Hartree-Focka wynosi 25 % [20]. Funkcjonały hybrydowe uznawane są za dokładniejsze niż te należące do rodziny GGA, czy też meta-GGA. Ich zastosowanie wiąże się jednak ze znacznym zwiększeniem kosztów obliczeniowych.

Jednym z problemów w modelowaniu przemian wysokociśnieniowych jest znalezienie struktury odpowiadającej minimum powierzchni energii potencjalnej (ang. *potential energy surface*, PES). Dzięki dokonaniem w ostatnich latach intensywnemu rozwojowi metod próbkowania PES ciał stałych możliwe jest efektywne znajdowanie potencjalnych struktur wysokociśnieniowych, w szczególności z wykorzystaniem algorytmów ewolucyjnych [21]. Takie algorytmy (program USPEX [22] oraz XtalOpt [23]) zostały wykorzystane w publikacjach H2 – H4 oraz H8.

iv. Omówienie prac

Celem badań opisanych w przedstawionym cyklu publikacji było ukazanie, jak wysokie ciśnienie wpływa na reaktywność (prace H1 – H4) oraz właściwości (H5 – H8) fluorków wybranych pierwiastków. W tym pierwszym przypadku badano połączenia fluoru z azotem (H1, H2), argonem (H3), oraz kryptonem (H4). Dwoma głównymi wynikami tych czterech prac jest:

- odkrycie i zracjonalizowanie sekwencji wysokociśnieniowych przejść fazowych w trójfluorku azotu oraz wykazanie, iż związek ten może być działać jako źródło fluoru w reakcjach wysokociśnieniowych (H1)
- wskazanie, na podstawie obliczeń DFT, na możliwość otrzymania w wysokim ciśnieniu nieznanych dotąd fluorków: pentafluorku azotu (H2), dwufluorku argonu (H3), oraz tetrafluorku kryptonu (H4).

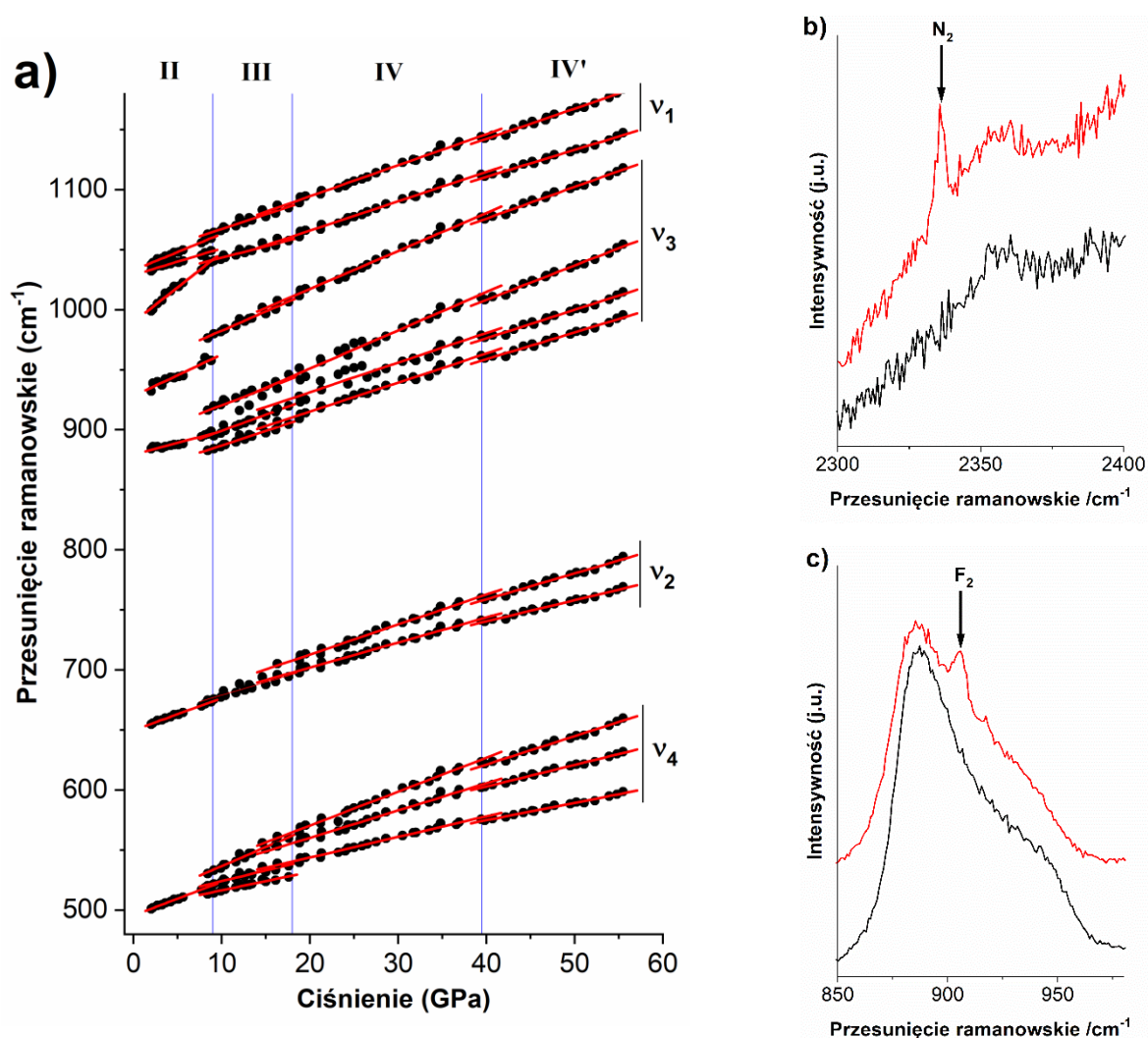
W kolejnych czterech pracach ukazane są wyniki badań wpływu wysokiego ciśnienia na właściwości magnetyczne i strukturę dwufluorków srebra i miedzi, oraz ternarnego fluorku dwuwartościowego srebra, $[\text{AgF}][\text{BF}_4]$. Najważniejsze wyniki tych prac:

- wykazanie na podstawie obliczeń DFT, iż $[\text{AgF}][\text{BF}_4]$ powinien charakteryzować się wyjątkowo silnym antyferromagnetycznym (A-FM) sprzężeniem spin-spin oraz jednowymiarową strukturą magnetyczną. Dodatkowo przewidziano, iż w przypadku tego związku ciśnienie powinno przyczyniać się do wzrostu siły sprzężenia A-FM nie zaburzając przy tym cech jednowymiarowych (H5, H6)
- wskazanie na podstawie obliczeń, iż sekwencja przejść fazowych obserwowana w dwufluorku srebra (AgF_2) wiedzie sukcesywnie do struktur o coraz niższej wymiarowości magnetycznej i coraz silniejszym sprzężeniu A-FM (H7)
- odkrycie i zracjonalizowanie sekwencji wysokociśnieniowych przejść fazowych w dwufluorku miedzi (CuF_2). Wykazano także, iż w tym związku efekt Jahna-Tellera zachowany jest do ciśnień rzędu 100 GPa (H8)

Badania stanowiące przedstawione osiągnięcie naukowe zapoczątkowane zostały podczas stażu podoktorskiego odbywanego w grupie dr. Mikhaila Eremetsa w Max-Planck-Institut für Chemie (Moguncja, Niemcy) i finansowanego w ramach grantu Mobilność Plus. W ramach stażu przeprowadzono m. in. badania dotyczące właściwości trójfluorku azotu (NF_3) w ciśnieniach sięgających 55 GPa – praca H1. Na podstawie pomiarów ramanowskich oraz spektroskopii w podczerwieni ustalono, iż w badanym zakresie dochodzi do trzech przejść fazowych (Rysunek 2a). Dzięki przeprowadzonym obliczeniom (wykorzystującym funkcjonal PBE) możliwe było zaproponowanie struktur poszczególnych faz. Wykazano także, iż NF_3 pozostaje w postaci kryształu molekularnego w wysokich ciśnieniach, w odróżnieniu od NH_3 , który ulega autojonizacji w takich warunkach [24]. Zaproponowano również, iż względna trwałość termodynamiczna odmian polimorficznych NF_3 jest wynikiem współzależności między dążeniem do efektywnego upakowania molekuł a minimalizacją destabilizującego oddziaływania między wolnymi parami elektronowymi sąsiadujących jednostek NF_3 .

Na podstawie pomiarów IR stwierdzono, iż próbka NF_3 wykazuje silną absorpcję przy długościach fal pomiędzy 9 a 11 μm . Dzięki temu możliwe było jej podgrzanie za pomocą lasera CO_2 (długość fali 10,6 μm). Otrzymano w ten sposób chwilowy wzrost temperatury próbki do wartości przekraczających 1000 K, co doprowadziło do częściowego rozpadu NF_3 na cząsteczkowy azot i fluor (Rysunek 2b,c). Wynik ten sugeruje, że podczas podgrzewania dochodzi do dysocjacji wiązania N–F z wytworzeniem rodników fluorowych. To z kolei oznacza, iż NF_3 może zostać użyty jako źródło fluoru w reakcjach wysokociśnieniowych. Jest to o tyle istotny wynik, iż reaktywność czystego fluoru

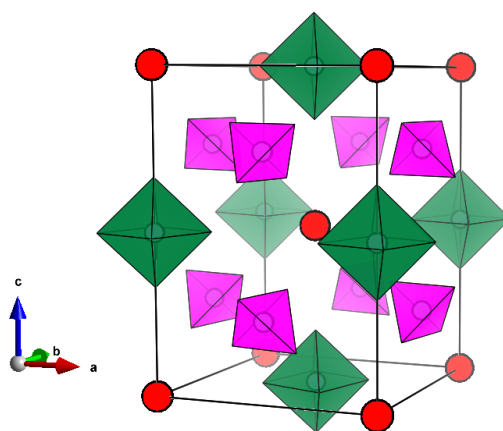
znacznie utrudnia przeprowadzanie eksperymentów wysokociśnieniowych z jego udziałem. Obrazuje to chociażby fakt, iż dotychczas ukazała się tylko jedna praca dotycząca wysokociśnieniowych przejść fazowych dla F_2 [25].



Rysunek 2 (a) Zależność od ciśnienia częstotliwości aktywnych ramanowsko drgań NF_3 . Czerwone linie oznaczają liniowe dopasowania; niebieskie pionowe linie odpowiadają ciśnieniom przejść fazowych. W **(b)** i **(c)** pokazano widmo ramanowskie NF_3 w ciśnieniu 3.2 GPa przed (czarna linia) i po (czerwona) naświetlaniu laserem o długości fali 10.6 μm . Strzałką zaznaczono sygnały pochodzące od molekuł N_2 oraz F_2 stworzonych w wyniku dysocjacji NF_3 .

Po stażu doktorskim badania nad reaktywności NF_3 w warunkach wysokociśnieniowych były kontynuowane w ramach grantu Sonata realizowanego w Centrum Nowych Technologii Uniwersytetu Warszawskiego. W celu przebadania reaktywności między NF_3 a wybranymi pierwiastkami (Cu, Ag, Au, P, Ar, Kr) zaprojektowano aparaturę do ładowania kriogenicznego reaktywnych gazów do kowadeł diamentowych (w warunkach normalnych reaktywność NF_3 jest porównywalna do reaktywności tlenu). Przeprowadzone w ramach projektu eksperymenty nie wykazały jednak by w wysokich ciśnieniach dochodziło do reakcji między NF_3 a badanymi pierwiastkami.

W ramach projektu prowadzono również modelowanie z użyciem metody DFT dotyczące możliwości syntezy nieznanych dotąd fluorków wymienionych wyżej pierwiastków oraz azotu. Jednym z wyników tych obliczeń było wskazanie na możliwość syntezy pentafluorku azotu (NF_5) z NF_3 i F_2 w ciśnieniu 40 GPa (praca H2). Wynik ten jest o tyle istotny, iż w przeszłości podejmowano wiele nieskutecznych prób syntezy NF_5 nie używając jednak do tego wysokich ciśnień [26]. Co więcej przeprowadzone obliczenia sugerowały, iż otrzymany w takich warunkach NF_5 będzie związkiem jonowym o stechiometrii $(\text{NF}_4^+)_2(\text{NF}_6^-)(\text{F}^-)$, patrz Rysunek 3, a nie kryształem molekularnym zawierającym cząsteczki NF_5 (analogiczne do znanych molekuł PF_5). Zaproponowano, iż stabilizacja pentafluorku azotu w fazie jonowej wynika ze znacznego wzrostu energii sieciowej w funkcji ciśnienia.



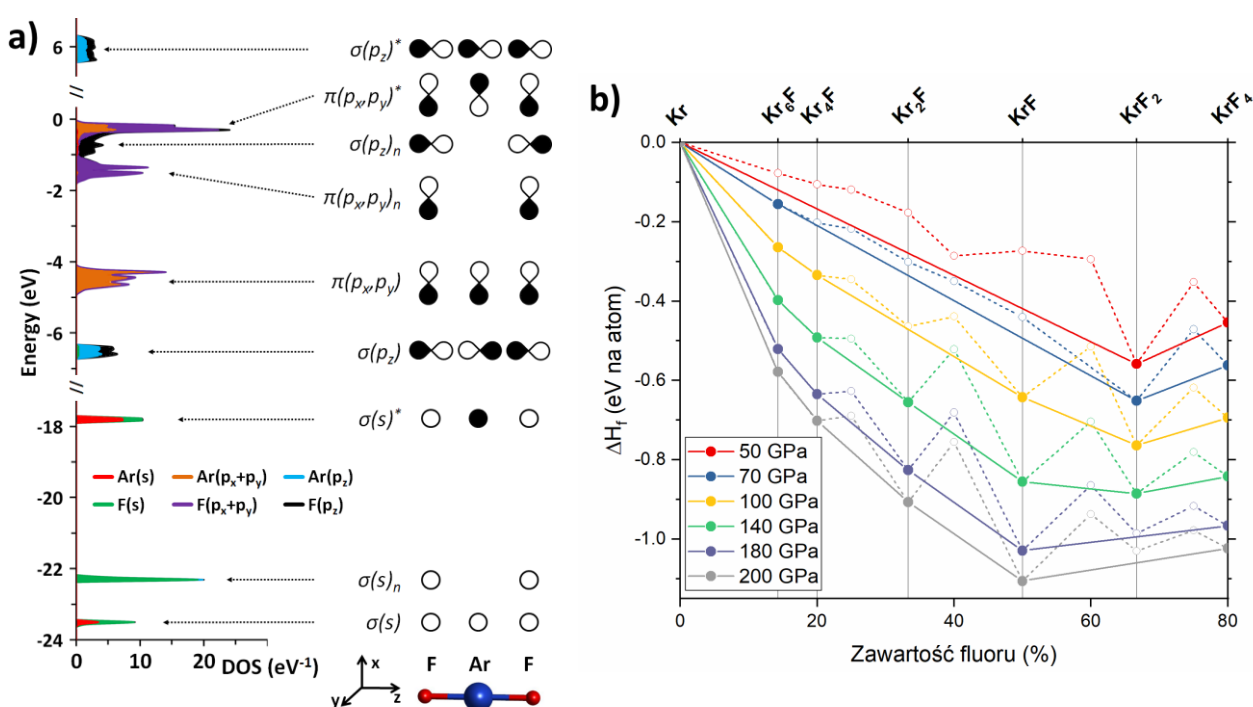
Rysunek 3 Struktura krystaliczna $(\text{NF}_4^+)_2(\text{NF}_6^-)(\text{F}^-) = 3 \cdot \text{NF}_5$. Różowe tetraedry oznaczają kationy NF_4^+ , zielone oktaedry aniony NF_6^- , zaś czerwone kule aniony F^- .

Należy zwrócić uwagę, iż NF_5 otrzymany w wyniku zaproponowanej syntezy wysokociśnieniowej byłby pierwszym związkiem zawierającym anion NF_6^- . Stabilizacja tego jonu oznaczałaby otrzymanie po raz pierwszy połączenia azotu, w którym pierwiastek ten łamie regułę oktetu [27]. Warto też podkreślić, iż do modelowania reaktywności NF_3 oraz F_2 użyto funkcjonału hybrydowego (HSE06), gdyż dawał on znacznie lepszy opis termodynamiki fluorków azotu w porównaniu z standardowym funkcjonałem GGA (PBE), który znacznie przeszacowywał stabilność tych związków.

Kolejna praca teoretyczna powstała w ramach grantu Sonata, dotyczyła wysokociśnieniowej reaktywności pomiędzy argonem a fluorem (praca H3). Wykazano w niej, iż powyżej ciśnienia 60 GPa powinno dochodzić do utlenienia argonu przez fluor i stworzenia, w zależności od względnej ilości Ar i F_2 , molekularnego kryształu dwufluorku azotu lub ko-kryształu $\text{ArF}_2 \cdot \text{F}_2$. Oba połączenia zawierają molekuły F-Ar-F analogiczne do znanych z normalnych warunków cząsteczek F-Xe-F. Pokazano, iż siłą napędową tworzenia się fluorków argonu jest ujemna zmiana objętości związana z reakcją $\text{Ar} + \text{F}_2 \rightarrow \text{ArF}_2$.

Analiza struktury elektronowej ArF_2 wykazała, iż w tym związku wiązania między argonem a fluorem można rozpatrywać w ramach modelu wiązania trójcentrowego [28] (Rysunek 4a), stosowanego również w przypadku XeF_2 . Podobnie jak dla połączenia NF_5 stwierdzono, iż funkcjonal PBE przeszacowuje stabilność termodynamiczną fluorków argonu (a więc zaniża ciśnienia potrzebne do ich syntezy), w związku z czym obliczenia przeprowadzono z użyciem funkcjonału hybrydowego HSE06.

Warto podkreślić, iż jedyne znane połączenia chemiczne argonu to izolowane molekuly (np. HArF [29]) otrzymywane w niskich temperaturach, najczęściej z zastosowaniem techniki izolacji matrycowej. Wyniki pracy H3 wskazują na możliwość syntezy dwóch nieotrzymanych dotąd związków zawierających kowalencyjnie związany argon oraz będących ciałami stałymi.



Rysunek 4 (a) Gęstość stanów elektronowych kryształu ArF_2 (zero w skali energii odpowiada poziomowi Fermiego) wraz ze schematycznym przedstawieniem orbitali molekularnych izolowanej cząsteczki ArF_2 . **(b)** Entalpia tworzenia związków Kr_mF_n dla poszczególnych ciśnień. Punkty odpowiadające związkom stabilnym termodynamicznie w danym ciśnieniu oznaczone są wypełnionym symbolem, niestabilne pustym.

Kontynuacją badań nad reaktywnością gazów szlachetnych i fluoru jest praca H4 dotycząca układ Kr/F_2 . W tym przypadku postanowiono przeprowadzić modelowanie z użyciem funkcjonału PBE, dzięki czemu możliwe było przebadanie większej ilości możliwych stechiometrii Kr_mF_n . Przeprowadzone obliczenia porównawcze wskazały, iż w związku z zastosowaną metodą obliczeniową ciśnienia stabilizacji odpowiednich związków mogą być zniżone o ok. 25 GPa.

Wyniki przedstawione w pracy H4 wskazują, iż wysokie ciśnienia przyczyniają się do stabilizacji kilku fluorków kryptonu (Rysunek 4b). Związki te można podzielić na trzy grupy.

Pierwszą z nich są fazy bogate w krypton: Kr_6F , Kr_4F , Kr_2F , których struktura oraz właściwości elektronowe nie wskazują na istnienie wiązań kowalencyjnych. Do drugiej należy KrF , dla którego analiza funkcji ELF (ang. *Electron Localization Function* [30]) wskazuje na istnienie słabych wiązań kowalencyjnych między atomami Kr. W końcu trzeci grupa to KrF_2 oraz KrF_4 cechujące się wiązaniami kowalencyjnymi między kryptonem a fluorem.

Najważniejszym wynikiem pracy H4 było wykazanie, iż zastosowanie wysokich ciśnień powinno umożliwić syntezę KrF_4 , będącego pierwszym przykładem związku kryptonu, w którym ten pierwiastek występuje na stopniu utlenienia wyższym niż +2. Dodatkowo w pracy dokonano porównania wysokociśnieniowej reaktywności argonu (praca H3), kryptonu oraz ksenonu [31] względem F_2 . Zestawienie to wykazało, iż w warunkach dużej kompresji ksenon pozostaje najbardziej reaktywnym pierwiastkiem spośród tej trójki, zaś argon jest najbardziej inertny.

Cykl prac poświęconych fluorkom azotu, argonu i kryptonu (H2 – H4) jest istotnym wkładem do dynamicznie rozwijającej się wysokociśnieniowej chemii fluoru (patrz chociażby [32,33]). Wykazano w nich, iż właściwości utleniające tego pierwiastka znacznie zwiększają się w warunkach wysokiego ciśnienia, umożliwiając syntezę egzotycznych związków takich jak ArF_2 , czy NF_5 .

W dalszych badaniach (prace H5 – H8) skoncentrowano się na wpływie ciśnienia na właściwości fluorków zawierających kationy dwuwartościowej miedzi (Cu^{2+} , konfiguracja elektronowa $3d^9$) oraz srebra (Ag^{2+} , $4d^9$). W znakomitej większości przypadków materiały te są izolatorami, w których niesparowany elektron z powłoki d jest zlokalizowany na jednym z jonów. Na skutek efektu Jahn-Tellera oba kationy przyjmują koordynację zdeformowanego oktaedru (najczęściej wydłużonego lub skróconego).

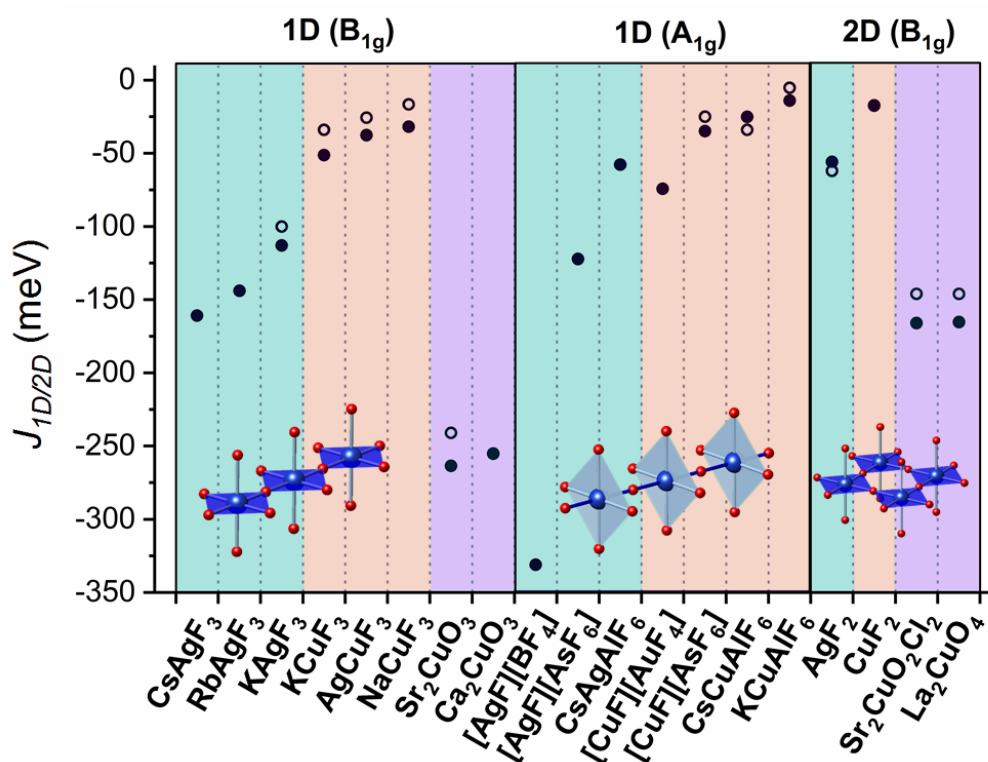
W przeprowadzonych badaniach skoncentrowano się na fluorkach Cu(II) i Ag(II) wykazujących silne antyferromagnetyczne (A-FM) sprzężenie między spinami niesparowanych elektronów z powłoki d . Matematycznym opisem siły tego sprzężenia jest stała sprzężenia magnetycznego między i -tym a j -tym spinem (J_{ij}) definiowana poprzez hamiltonian Heisenberga:

$$H_{ij} = -J_{ij} \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_j$$

gdzie \mathbf{s}_i oraz \mathbf{s}_j są operatorami spinu dla i -tego oraz j -tego niesparowanego elektronu. W przypadku silnego sprzężenia A-FM pomiędzy kationami zawierającymi niesparowane elektrony J_{ij} jest ujemne i może sięgać wartości bezwzględnych rzędu 100 meV.

W badanych fluorkach sprzężenie magnetyczne przenoszone jest poprzez mechanizm nadwymiany (ang. *super-exchange*), co sprawia, iż zarówno rodzaj sprzężenia (ferro- bądź antyferromagnetyczne), jak i jego siła są ściśle powiązane z lokalną geometrią centrów $\text{Cu}^{2+}/\text{Ag}^{2+}$

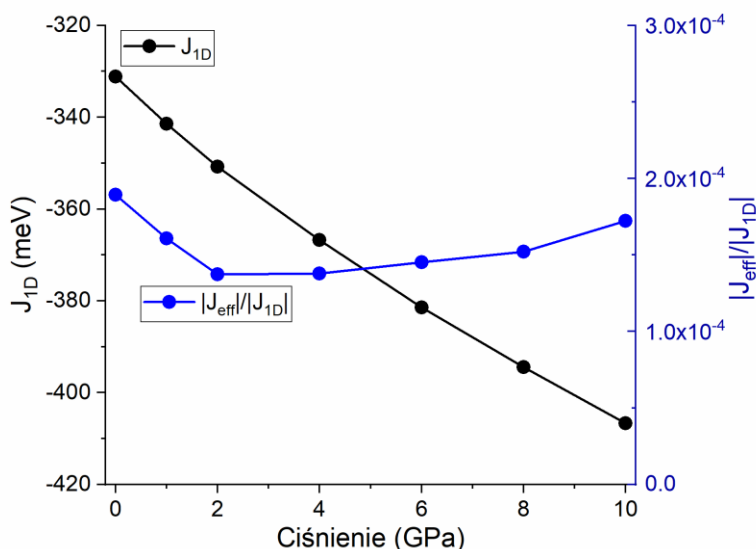
oraz topologią wiązań łączących te centra. Zależność między tymi wielkościami sprawia, iż nawet niewielkie dystorsje sieci krystalicznej mogą wieść do dużych zmian we właściwościach magnetycznych [34].



Rysunek 5 Porównanie obliczonych (pełne symbole) oraz eksperymentalnych (puste symbole) stałych sprzężenia spin-spin wewnątrz-łańcuchowych (J_{1D}) oraz wewnątrz-płaszczyznowych (J_{2D}). Uwidoczniony jest podział na związki zawierające łańcuch zbudowane z wydłużonych/skróconych oktaedrów, 1D(B_{1g})/1D(A_{1g}), jak również te posiadające płaszczyzny zbudowane z wydłużonych oktaedrów, 2D(B_{1g}). Kolorami zaznaczono układy zawierające Ag^{2+} i F^{-} (zielony), Cu^{2+} i F^{-} (pomarańczowy) oraz Cu^{2+} i O^{2-} (fioletowy).

W pracy H5 przeprowadzono obliczenia z wykorzystaniem funkcjonału HSE06 dla szeregu połączeń Cu(II) oraz Ag(II) z tlenem i fluorem. Skoncentrowano się przy tym na związkach posiadających w swojej strukturze jeden z następujących motywów (Rysunek 5): (i) łańcuchy zbudowane z wydłużonych oktaedrów, (ii) łańcuchy zbudowane ze skróconych oktaedrów, oraz (iii) płaszczyzny zbudowane z wydłużonych oktaedrów. Zgodnie z regułami opracowanymi dla układów cechujących się sprzężeniem nadwymiernym [35] dla tego rodzaju struktur należy się spodziewać silnego antyferromagnetycznego (A-FM) sprzężenia wewnątrz łańcuchów/płaszczyzn, znacznie przewyższającego sprzężenie między nimi.

Najważniejszym z uzyskanych wyników było wykazanie, iż związek $[AgF^{+}][BF_4^{-}]$ cechuje się wyjątkowo silnym wewnątrz-łańcuchowym sprzężeniem A-FM, dla którego wartość J_{ij} dla najbliższych sąsiadów wzdłuż łańcuchów sięga -330 meV w ciśnieniu atmosferycznym (Rysunek 5). Co więcej kompresja do ciśnienia 10 GPa prowadzi do dalszego zwiększenia siły oddziaływania A-FM o około 22 % (Rysunek 6).

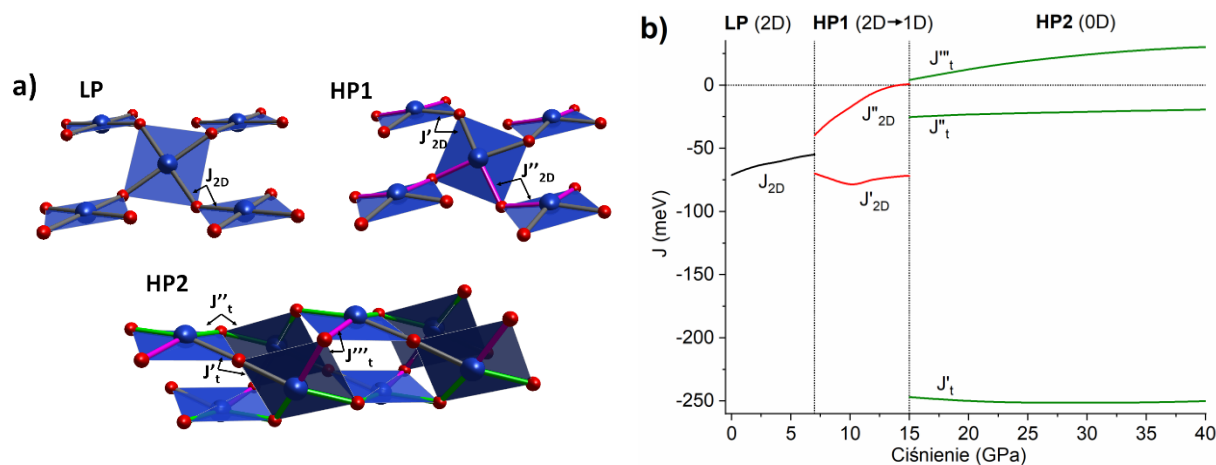


Rysunek 6 Zmiana z ciśnieniem wewnątrz-łańcuchowego sprzężenia w $[AgF][BF_4]$ (J_{1D} , czarne symbole) oraz stosunek bezwzględnych wartości tego sprzężenia oraz efektywnego sprzężenia między-łańcuchowego (J_{eff}) – niebieskie symbole.

W kolejnej pracy (H6) kontynuowano wątek badań nad opisanymi powyżej układami wykazując, iż sprzężenie nadwymienne wewnątrz łańcuchów/płaszczyzn przewyższa pozostałe o kilka rzędów wielkości czyniąc ten układ efektywnie magnetycznie jedno- (1D) lub dwuwymiarowymi (2D). Co więcej pokazano, iż jednowymiarowy charakter $[AgF][BF_4]$ jest zachowany także w wysokich ciśnieniach (Rysunek 6).

Dalsze badania nad wpływem wysokiego ciśnienia na wymiarowość magnetyczną przedstawiono w pracy H7. Prezentuje ona wyniki obliczeń stałych sprzężenia magnetycznego dla trzech odmian polimorficznych dwufluorku srebra (AgF_2): struktury przyjmowanej przez ten związek w normalnych warunkach (oznaczona jako LP), oraz dwóch form zaobserwowanych w wysokich ciśnieniach (HP1, HP2) [36]. W wyniku kolektywnego efektu Jahn-Tellera zarówno struktura LP jak i HP1 zbudowane są z połańdowanych płaszczyzn zawierających połączone narożami kwadraty $[AgF_4]^{2-}$; z kolei w strukturze HP2 te same kwadraty tworzą strukturę cienkiej nanorurki (Rysunek 7a). Zastosowanie wysokich ciśnień indukuje sekwencję przejść fazowych ($LP \xrightarrow{7\text{ GPa}} HP1 \xrightarrow{15\text{ GPa}} HP2$) wiodących od faz strukturalnie dwuwymiarowych (LP, HP1) do fazy jednowymiarowej (HP2).

Przeprowadzone obliczenia stałych sprzężenia, tym razem z wykorzystaniem funkcjonału SCAN, wykazały, iż dominującym oddziaływaniem magnetycznym w strukturze LP jest wewnątrz-płaszczyznowe sprzężenie A-FM. Dodatkowo otrzymana wartość stałej sprzężenia J_{2D} dla ciśnienia atmosferycznego była niemal identyczna z tą otrzymaną w wyniku pomiarów [37], co wskazuje, iż wybrany funkcjonał meta-GGA w poprawny sposób opisuje oddziaływania magnetyczne w AgF_2 .



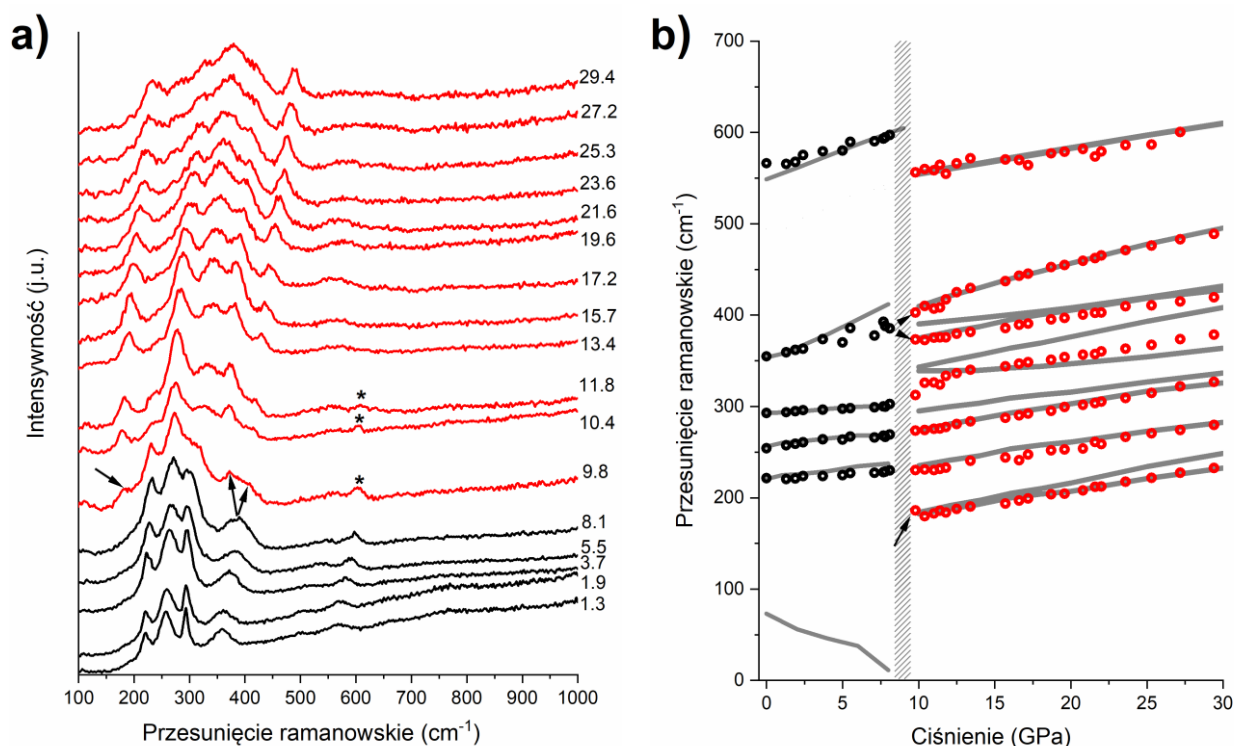
Rysunek 7 a) Główne elementy strukturalne odmian polimorficznych AgF_2 : płaszczyzny (LP, HP1) oraz nanorurki (HP2). Zaznaczone są również ścieżki sprzężenia magnetycznego wewnątrz-płaszczyznowe (J_{2D}) oraz wewnątrz-rurkowe (J); **b)** Zmiana w funkcji ciśnienia stałych sprzężenia dla struktury LP (czarna linia), HP1 (czerwona), HP2 (zielona). Pionowe linie wyznaczają ciśnienia przejść fazowych LP-HP1 oraz HP1-HP2

Wykazano ponadto, iż w ciśnieniu przejścia fazowego LP-HP1 (9 GPa) drugą z tych struktur można również określić jako dwuwymiarowy antyferromagnetyk. Jednakże w trakcie kompresji do 15 GPa dochodzi do istotnego zróżnicowania dwóch stałych sprzężenia wewnątrz-płaszczyznowych, co prowadzi do zmiany charakteru tej fazy na magnetycznie jednowymiarową, przy zachowaniu antyferromagnetycznego charakteru sprzężenia (Rysunek 7b). Z kolei przy przejściu fazowym HP1-HP2 (15 GPa) dochodzi do nagłego obniżenia wymiarowości magnetycznej do zerowymiarowej – w fazie HP2 dominującym oddziaływaniem magnetycznym jest sprzężenie A-FM wewnątrz dimerów $[\text{Ag}_2\text{F}_7]^{3-}$ będących częścią składową nanorurek. Prócz obniżenia wymiarowości przy przejściu do fazy HP2 dodatkowo następuje znaczny wzrost siły sprzężenia – wartość stałej sprzężenia wewnątrz dimerów sięga -250 meV (Rysunek 7b).

Najistotniejszym wynikiem przedstawionym w pracy H7 jest pokazanie, iż wymiarowość magnetyczna związków może obniżać się w wyniku kompresji prowadząc jednocześnie do zwiększenia siły oddziaływania A-FM. Jest to wynik nieintuicyjny, gdyż można by przypuszczać, iż spowodowane kompresją skrócenie odległości między jonami Ag^{2+} będzie prowadziło do wyrównania siły poszczególnych sprzężeń spin-spin.

W ostatniej pracy cyklu (H8) przedstawiono wyniki badań nad układem pokrewnym do AgF_2 , tj. dwufluorkiem miedzi (CuF_2). W normalnych warunkach związek ten krystalizuje w zdeformowanej strukturze rutyłu (symetria $P2_1/c$) zawierającej płaszczyzny CuF_2 analogiczne do tych spotykanych w fazie LP AgF_2 . Przeprowadzone pomiary spektroskopii ramanowskiej wskazały, na zajście przejścia fazowego w CuF_2 pomiędzy 8 a 10 GPa (Rysunek 8a). Na podstawie obliczeń (metoda PBE+U) wskazano, iż zaobserwowana wysokociśnieniowa faza CuF_2 jest izostrukuralna z polimorfem LP AgF_2 . Wyniki obliczeń wskazały również na zajście kolejnych przejść fazowych: do

struktury typu HP1 w 30 GPa, a następnie w 72 GPa do jednowymiarowej strukturalnie fazy typu post-cotunnite.



Rysunek 8 a) Widmo ramanowskie CuF₂ w wybranych ciśnieniach (podanych w GPa). Czarne linie oznaczają widma odpowiadające strukturze z ciśnienia atmosferycznego ($P2_1/c$), czerwone wysokociśnieniowej strukturze typu LP. Strzałki wskazują na zmiany w widmie w wyniku przejścia fazowego; **b)** zależność częstotliwość pasm ramanowskich od ciśnienia (czarne symbole – faza $P2_1/c$, czerwone – LP). Szare linie wyznaczają częstotliwości pasm ramanowskich otrzymane w wyniku obliczeń DFT+U przeprowadzonych dla poszczególnych faz.

Analiza geometrii wysokociśnieniowych odmian polimorficznych CuF₂ wskazała, iż mimo znacznych zmian w koordynacji Cu²⁺, jon ten jest podatny na efekt Jahna-Tellera nawet w ciśnieniu 100 GPa. Przeprowadzono też porównanie wysokociśnieniowych struktur CuF₂ z tymi charakteryzującymi pozostałe fluorki metali 3 okresu. Wskazało ono na zwiększone pole stabilności struktur z rodziny fluorytu (LP, HP1) w przypadku dwufluorku miedzi.

v. Podsumowanie

Wyniki zawarte w przedstawionym cyklu publikacji ukazały znaczący wpływ wysokiego ciśnienia na reaktywność i właściwości układów bogatych we fluor. Odkryto nowe przejścia fazowe w NF₃ oraz CuF₂ dokonując analizy siły napędowej tych przemian i zmian właściwości im towarzyszących. Ponadto zaproponowano na podstawie obliczeń, iż wysokie ciśnienie powinno doprowadzać do znacznego wzrostu właściwości utleniających fluoru, w związku z czym możliwe jest otrzymanie w takich warunkach nowych połączeń azotu (NF₅), argonu (ArF₂) oraz kryptonu (KrF₄). W końcu pokazano, iż poddanie materiałów o silnym sprzężeniu magnetycznym działaniu wysokiego ciśnienia może znacznie wpływać na siłę i wymiarowość tych oddziaływań.

Przedstawione badania stanowią istotny wkład do dynamicznie rozwijającej się dziedziny badań wysokociśnieniowych, szczególnie do młodego obszaru związanego z właściwościami związków bogatych we fluor. W najbliższym czasie planowane jest dalsze rozwijanie zaprezentowanej tematyki badawczej, ze szczególnym uwzględnieniem przejść fazowych we fluorkach metali przejściowych oraz reaktywności w układzie Au/F₂ i Ag/F₂.

vi. Literatura

1. Bridgman, P.W. The Measurement of High Hydrostatic Pressure. II. A Secondary Mercury Resistance Gauge. *Proc. Am. Acad. Arts Sci.* **1909**, *44*, 221.
2. Takemura, K.; Dewaele, A. Isothermal equation of state for gold with a He-pressure medium. *Phys. Rev. B* **2008**, *78*, 104119.
3. Eremets, M.I.; Gavriluk, A.G.; Trojan, I.A.; Dzivenko, D.A.; Boehler, R. Single-bonded cubic form of nitrogen. *Nat. Mater.* **2004**, *3*, 558–63.
4. Kenichi, T.; Kyoko, S.; Hiroshi, F.; Mitsuko, O. Modulated structure of solid iodine during its molecular dissociation under high pressure. *Nature* **2003**, *423*, 971–4.
5. Horvath-Bordon, E.; Riedel, R.; Zerr, A.; McMillan, P.F.; Auffermann, G.; Prots, Y.; Bronger, W.; Knip, R.; Kroll, P. High-pressure chemistry of nitride-based materials. *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 987–1014.
6. Burtovyy, R.; Tkacz, M. High-pressure synthesis of a new copper hydride from elements. *Solid State Commun.* **2004**, *131*, 169–173.
7. Zhang, W.; Oganov, A.R.; Goncharov, A.F.; Zhu, Q.; Boulfelfel, S.E.; Lyakhov, A.O.; Stavrou, E.; Somayazulu, M.; Prakapenka, V.B.; Konôpková, Z. Unexpected stable stoichiometries of sodium chlorides. *Science* **2013**, *342*, 1502–5.
8. Marqués, M.; McMahan, M.I.; Gregoryanz, E.; Hanfland, M.; Guillaume, C.L.; Pickard, C.J.; Ackland, G.J.; Nelmes, R.J. Crystal Structures of Dense Lithium: A Metal-Semiconductor-Metal Transition. *Phys. Rev. Lett.* **2011**, *106*, 095502.
9. Grochala, W.; Hoffmann, R.; Feng, J.; Ashcroft, N.W. The Chemical Imagination at Work in Very Tight Places. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2007**, *46*, 3620–3642.
10. Dewaele, A.; Loubeyre, P.; Ocelli, F.; Marie, O.; Mezouar, M. Toroidal diamond anvil cell for detailed measurements under extreme static pressures. *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 2913.
11. Laniel, D.; Svitlyk, V.; Weck, G.; Loubeyre, P. Pressure-induced chemical reactions in the N₂(H₂)₂ compound: from the N₂ and H₂ species to ammonia and back down into hydrazine. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, *20*, 4050–4057.
12. Bini, R.; Ballerini, R.; Pratesi, G.; Jodl, H.J. Experimental setup for Fourier transform infrared spectroscopy studies in condensed matter at high pressure and low temperatures. *Rev. Sci. Instrum.* **1997**, *68*, 3154.
13. Mailhiot, C.; Yang, L.; McMahan, A. Polymeric nitrogen. *Phys. Rev. B* **1992**, *46*, 14419–14435.
14. Perdew, J.P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865–3868.
15. Kasinathan, D.; Koepf, K.; Nitzsche, U.; Rosner, H. Ferromagnetism Induced by Orbital

Order in the Charge-Transfer Insulator Cs₂AgF₄: An Electronic Structure Study. *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *99*, 247210.

16. Liechtenstein, A.I.; Zaanen, J. Density-functional theory and strong interactions: Orbital ordering in Mott-Hubbard insulators. *Phys. Rev. B* **1995**, *52*, R5467–R5470.
17. Sun, J.; Ruzsinszky, A.; Perdew, J.P. Strongly Constrained and Appropriately Normed Semilocal Density Functional. *Phys. Rev. Lett.* **2015**, *115*, 036402.
18. Isaacs, E.B.; Wolverton, C. Performance of the strongly constrained and appropriately normed density functional for solid-state materials. *Phys. Rev. Mater.* **2018**, *2*, 063801.
19. Sun, J.; Remsing, R.C.; Zhang, Y.; Sun, Z.; Ruzsinszky, A.; Peng, H.; Yang, Z.; Paul, A.; Waghmare, U.; Wu, X.; et al. Accurate first-principles structures and energies of diversely bonded systems from an efficient density functional. *Nat. Chem.* **2016**, *8*, 831–836.
20. Krukau, A. V.; Vydrov, O.A.; Izmaylov, A.F.; Scuseria, G.E. Influence of the exchange screening parameter on the performance of screened hybrid functionals. *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 224106–1.
21. Zurek, E.; Grochala, W. Predicting crystal structures and properties of matter under extreme conditions via quantum mechanics: the pressure is on. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 2917–2934.
22. Glass, C.W.; Oganov, A.R.; Hansen, N. USPEX—Evolutionary crystal structure prediction. *Comput. Phys. Commun.* **2006**, *175*, 713–720.
23. Falls, Z.; Lonie, D.C.; Avery, P.; Shamp, A.; Zurek, E. XtalOpt version r9: An open-source evolutionary algorithm for crystal structure prediction. *Comput. Phys. Commun.* **2016**, *199*, 178–179.
24. Palasyuk, T.; Troyan, I.; Eremets, M.I.; Drozd, V.; Medvedev, S.; Zaleski-Ejgierd, P.; Magos–Palasyuk, E.; Wang, H.; Bonev, S.A.; Dudenko, D.; et al. Ammonia as a case study for the spontaneous ionization of a simple hydrogen-bonded compound. *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 3460.
25. Schiferl, D.; Kinkead, S.; Hanson, R.C.; Pinnick, D.A. Raman spectra and phase diagram of fluorine at pressures up to 6 GPa and temperatures between 10 and 320 K. *J. Chem. Phys.* **1987**, *87*, 3016.
26. Christe, K.O.; Wilson, W.W.; Schrobilgen, G.J.; Chirakal, R. V; Olah, G.A. On the existence of pentacoordinated nitrogen. *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 789–790.
27. Bradley, D. Nitrogen gets friendly. *Mater. Today* **2017**, *20*, 102.
28. Munzarová, M.L.; Hoffmann, R. Electron-rich three-center bonding: role of s,p interactions across the p-block. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4787–95.
29. Khriachtchev, L.; Pettersson, M.; Runeberg, N.; Lundell, J.; Räsänen, M. A stable argon compound. *Nature* **2000**, *406*, 874–876.
30. Savin, A.; Nesper, R.; Wengert, S.; Fässler, T.F. ELF: The Electron Localization Function. *Angew. Chemie Int. Ed. English* **1997**, *36*, 1808–1832.
31. Peng, F.; Botana, J.; Wang, Y.; Ma, Y.; Miao, M. Unexpected Trend in Stability of Xe–F Compounds under Pressure Driven by Xe–Xe Covalent Bonds. *J. Phys. Chem. Lett.* **2016**, 4562–4567.
32. Miao, M. Caesium in high oxidation states and as a p-block element. *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 846–852.

33. Botana, J.; Wang, X.; Hou, C.; Yan, D.; Lin, H.; Ma, Y.; Miao, M. Mercury under Pressure acts as a Transition Metal: Calculated from First Principles. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2015**, *54*, 9280–9283.
34. Grochala, W. Magnetism: Small changes, big consequences. *Nat. Mater.* **2006**, *5*, 513–514.
35. Hay, P.J.; Thibault, J.C.; Hoffmann, R. Orbital interactions in metal dimer complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 4884–4899.
36. Grzelak, A.; Gawraczyński, J.; Jaroń, T.; Kurzydłowski, D.; Budzianowski, A.; Mazej, Z.; Leszczyński, P.J.; Prakapenka, V.B.; Derzsi, M.; Struzhkin, V. V.; et al. High-Pressure Behavior of Silver Fluorides up to 40 GPa. *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 14651–14661.
37. Gawraczyński, J.; Kurzydłowski, D.; Ewings, R.A.; Bandaru, S.; Gadomski, W.; Mazej, Z.; Ruani, G.; Bergenti, I.; Jaroń, T.; Ozarowski, A.; et al. Silver route to cuprate analogs. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2019**, *116*, 1495–1500.

5. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo – badawczych

Granty i konferencje:

- Kierownik trzech grantów naukowych (Sonata, Opus, Mobilność Plus), wykonawca w czterech (Opus, Harmonia, TEAM, grant MNiSW)
- Dziesięć prezentacji ustnych na konferencjach międzynarodowych (w tym cztery na zaproszenie); dziewięć prezentacji posterowych

Nagrody i stypendia:

- | | |
|-------------|--|
| 2018 | Stypendium Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego dla wybitnych młodych naukowców |
| 2017 | Nagroda Rektora III-go stopnia Uniwersytetu Kardynała Stefana Wyszyńskiego w Warszawie |
| 2017 | Stypendium Santander Universidades dla najlepszych pracowników Uniwersytetu Kardynała Stefana Wyszyńskiego |
| 2009 | Druga nagroda za najlepszy poster prezentowany podczas 19 th International Symposium of Fluorine Chemistry (Jackson, WY, USA) |
| 2008 – 2012 | Stypendium naukowe w ramach programu TEAM Fundacji na rzecz Nauki Polskiej |
| 2008 – 2011 | Stypendium doktoranckie na Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego |
| 2008 | Nagroda za najlepszy poster prezentowany na E-MRS 2008 Fall Meeting (Warszawa) |
| 2008 | Nagroda im. prof. Jacka Rychlewskiego za najlepszą pracę magisterską z chemii kwantowej lub wykorzystującą metody chemii kwantowej w różnych dziedzinach nauki |

Działalność dydaktyczna:

- Opracowanie wykładu kursowego z chemii nieorganicznej dla studiów I-go stopnia
- Stworzenie zestawów zadań do wykładów z Chemii Ogólnej I (podstawy chemii) oraz Chemii Ogólnej II (wstęp do mechaniki kwantowej i spektroskopii) dla studiów I-go stopnia
- Recenzent jednej pracy licencjackiej i jednej magisterskiej
- Promotor pięciu prac licencjackich i jednej magisterskiej

Działalność organizacyjna

- 2015 – obecnie Pełnomocnik dziekana Wydziału Matematyczno-Przyrodniczego UKSW ds. praktyk studenckich
- 2014 – obecnie Członek Rady Wydziału Matematyczno-Przyrodniczego UKSW
- 2014 – obecnie Pełnomocnik dziekana Wydziału Matematyczno-Przyrodniczego UKSW ds. badań naukowych i współpracy międzynarodowej
- 2010 – 2011 Członek Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego
- 2009 – 2011 Członek Wydziałowej Rady Doktorantów Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego; przewodniczący w roku akademickim 2010/2011

5A. Podsumowanie dorobku naukowego

Poniżej zamieszczone są dane bibliometryczne z bazy Scopus (dostęp 12.02.2019)

Liczba publikacji: 26 (w tym dwa rozdziały w monografiach naukowych)

Liczba publikacji po uzyskaniu stopnia doktora: 17

Sumaryczny Impact Factor: IF = 113,9 (średnio 4,74 na artykuł)

Liczba cytowań: 196 (średnio 7,54 na publikację)

Liczba cytowań bez autocytowań: 132

Indeks Hirscha: H = 8

5B. Publikacje stanowiące dorobek naukowy (poza cyklem publikacji wymienionych punkcie 4B) przed uzyskaniem stopnia doktora, opublikowane w czasopismach z bazy Journal Citation Reports

* – autor korespondencyjny; IF – współczynnik oddziaływania czasopisma z roku w którym praca została w nim opublikowana

Liczba cytowań podana jest za bazą Scopus (dostęp 12.02.2019)

	IF	Liczba cytowań
M1. D. Kurzydłowski, W. Grochala* , <i>Xenon as a Mediator of Chemical Reactions? Case of Elusive Gold Monofluoride, AuF, and its Adduct with Xenon, XeAuF</i> , Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie, 2008, 634 , 1082–1086.	1,102	17

M2. D. Kurzydłowski , W. Grochala*, <i>Elusive AuF in the solid state as accessed via high pressure comproportionation</i> , Chemical Communications, 2008, 1 , 1073.	5,340	18
M3. Z. Mazej* , E. Goresnik, Z. Jagličić, B. Gawel, W. Łasocha, D. Grzybowska, T. Jaroń, D. Kurzydłowski , P. J. Malinowski, W. Koźmiński, J. Szydłowska, P. J. Leszczyński and W. Grochala*, <i>KAgF₃, K₂AgF₄ and K₃Ag₂F₇: important steps towards a layered antiferromagnetic fluoroargentate(II)</i> , CrystEngComm, 2009, 11 , 1702–1710.	4,407	27
M4. W. Grochala* , D. Kurzydłowski , <i>Molecular Orbital Approach to Interpret High Pressure Phenomena - Case of Elusive Gold Monofluoride</i> w High Pressure Crystallography, red. E. Boldyreva i P. Dera, Springer Netherlands, Dordrecht, 2010, s. 357–372.	n.d.	1
M5. D. Kurzydłowski* , M. Derzsi, A. Budzianowski, Z. Jagličić, W. Koźmiński, Z. Mazej and W. Grochala, <i>Polymorphism of Fluoroargentates(II): Facile Collapse of a Layered Network of α-K₂AgF₄ Due to the Insufficient Size of the Potassium Cation</i> , European Journal of Inorganic Chemistry, 2010, 2010 , 2919–2925.	2,910	9
M6. D. Kurzydłowski* , P. Zaleski-Ejgierd, W. Grochala, R. Hoffmann, <i>Freezing in resonance structures for better packing: XeF₂ becomes (XeF⁺)(F⁻) at large compression.</i> , Inorganic Chemistry, 2011, 50 , 3832–3840.	4,601	35
M7. D. Kurzydłowski* , W. Grochala, <i>Phonon Dispersion Analysis as an Indispensable Tool for Predictions of Solid State Polymorphism and Dynamic Metastability: Case of Compressed Silane</i> , Acta Physica Polonica A, 2011, 119 , 895.	0,444	1
M8. W. Grochala* , M. K. Cyrański, M. Derzsi, T. Michałowski, P. J. Malinowski, Z. Mazej, D. Kurzydłowski , W. Koźmiński, A. Budzianowski, P. J. Leszczyński, <i>Crystal and electronic structure, lattice dynamics and thermal properties of Ag(I)(SO₃)R (R = F, CF₃) Lewis acids in the solid state</i> , Dalton Transactions, 2012, 41 , 2034–2047.	3,806	21
M9. D. Kurzydłowski* , Z. Mazej, W. Grochala*, <i>Na₂AgF₄: 1D antiferromagnet with unusually short Ag²⁺...Ag²⁺ separation.</i> , Dalton Transactions, 2013, 42 , 2167–2173.	4,097	7
Sumarycznie M1 – M9	26.707	136
Na publikację	3,338 [§]	15,11

[§] Bez uwzględnienia rozdziału w książce (pozycja **M4**)

5C. Publikacje stanowiące dorobek naukowy (poza cyklem publikacji wymienionych punkcie 4B) po uzyskaniu stopnia doktora, opublikowane w czasopismach z bazy Journal Citation Reports

* – autor korespondencyjny; IF – współczynnik oddziaływania czasopisma z roku w którym praca została w nim opublikowana

Liczba cytowań podana jest za bazą Scopus (dostęp 12.02.2019)

	IF	Liczba cytowań
D1. D. Kurzydłowski*, Z. Mazej, Z. Jagličić, Y. Filinchuk, W. Grochala*, <i>Structural transition and unusually strong antiferromagnetic superexchange coupling in perovskite $KAgF_3$</i> , Chemical Communications, 2013, 49 , 6262–6264.	6,718	14
D2. P. J. Malinowski*, D. Kurzydłowski*, W. Grochala*, <i>$AgPO_2F_2$ and $Ag_9(PO_2F_2)_{14}$: the first $Ag(i)$ and $Ag(i)/Ag(ii)$ difluorophosphates with complex crystal structures</i> , Dalton Transactions, 2015, 44 , 19478–19486.	4,177	3
D3. D. Kurzydłowski*, T. Jaroń, A. Ozarowski*, S. Hill*, Z. Jagličić, Y. Filinchuk, Z. Mazej, W. Grochala*, <i>Local and Cooperative Jahn–Teller Effect and Resultant Magnetic Properties of M_2AgF_4 ($M = Na-Cs$) Phases</i> , Inorganic Chemistry, 2016, 55 , 11479–11489.	4,857	3
D4. D. Kurzydłowski*, M. Derzsi, Z. Mazej, W. Grochala, <i>Crystal, electronic, and magnetic structures of M_2AgF_4 ($M = Na-Cs$) phases as viewed from the DFT+U method</i> , Dalton Transactions, 2016, 45 , 16255–16261.	4,029	6
D5. Z. Mazej, D. Kurzydłowski, W. Grochala, <i>Unique Silver(II) Fluorides: The Emerging Electronic and Magnetic Materials</i> w Photonic and Electronic Properties of Fluoride Materials, red. A. Tressaud i K. Poeppelmeier, Elsevier, Amsterdam, 2016, s. 231–260.	n.d.	8
D6. A. Grzelak, J. Gawraczyński, T. Jaroń, D. Kurzydłowski, A. Budzianowski, Z. Mazej, P. J. Leszczyński, V. B. Prakapenka, M. Derzsi*, V. V. Struzhkin*, W. Grochala*, <i>High-Pressure Behavior of Silver Fluorides up to 40 GPa</i> , Inorganic Chemistry, 2017, 56 , 14651–14661.	4,700	4
D7. A. Grzelak, J. Gawraczyński, T. Jaroń, D. Kurzydłowski, Z. Mazej, P. J. Leszczyński, V. B. Prakapenka, M. Derzsi*, V. V. Struzhkin*, W. Grochala*, <i>Metal fluoride nanotubes featuring square-planar building blocks in a high-pressure polymorph of AgF_2</i> , Dalton Transactions, 2017, 46 , 14742–14745.	4,099	3
D8. A. Jelińska, K. Bieńkowski, M. Jadwiszczak, M. Pisarek, M. Strawski, D. Kurzydłowski, R. Solarska and J. Augustyński, <i>Enhanced Photocatalytic</i>	11,384	0

Water Splitting on Very Thin WO₃ Films Activated by High-Temperature Annealing, ACS Catalysis, 2018, **8**, 10573–10580.

D9. J. Gawraczyński, **D. Kurzydłowski**, R. A. Ewings, S. Bandaru, W. Gadomski, Z. Mazej, G. Ruani, I. Bergenti, T. Jaroń, A. Ozarowski, S. Hill, P. J. Leszczyński, K. Tokár, M. Derzsi, P. Barone, K. Wohlfeld, J. Lorenzana and W. Grochala, *Silver route to cuprate analogs*, Proc. Natl. Acad. Sci., 2019, **116**, 1495–1500. 9,504 0

Sumarycznie **D1 – D9** 49,408 42

Na publikację 6,176[§] 4,67

[§] Bez uwzględnienia rozdziału w książce (**D5**)

Dominik Krzysztof Kurzydłowski