

Streszczenie rozprawy doktorskiej pt.:

„Modelowanie ab-initio reaktywności materiałów w stosunku do fluoru w warunkach wysokiego ciśnienia”

Badania wysokociśnieniowe dostarczają podstawowych informacji na temat właściwości materiałów, ważnych w kontekście badań z zakresu fizyki ciał stałych, geologii i inżynierii materiałowej. Badania przeprowadzone na kryształach molekularnych, takich jak H₂, O₂, N₂ i NH₃, ujawniły niezwykle przejścia fazowe i egzotyczne stany materii przy ciśnieniach sięgających setek gigapaskali, prowadzących do nieoczekiwanych zmian w wiązaniach chemicznych. Te przemiany, w tym metalizacja, polimeryzacja i tworzenie nowych faz wysokociśnieniowych, pomogły nam lepiej zrozumieć oddziaływania chemiczne i fizyczne w ekstremalnych warunkach.

W tym kontekście halogeny, w szczególności brom, służą jako układ modelowy do badania wywołanej ciśnieniem dysocjacji cząsteczkowej i przejść elektronowych. Podczas gdy przejścia fazowe jodu pod wysokim ciśnieniem są dobrze udokumentowane, zachowanie bromu pozostaje mniej zbadane, z nierozwiązanymi pytaniami dotyczącymi jego stabilności fazowej, właściwości elektronicznych i występujących faz pośrednich. Jednocześnie, fluorki bromu wprowadzają dodatkowe komplikacje w wiązaniu i stabilności pod ciśnieniem, co czyni je przedmiotem zarówno badań podstawowych, jak i aplikacyjnych.

Niniejsza rozprawa przedstawia wyniki badań numerycznych struktury i właściwości bromu i fluorków bromu w warunkach wysokiego ciśnienia. W artykule A1 potwierdzamy sekwencję przemian fazowych bromu: $Cmca \xrightarrow{90 \text{ GPa}} Immm \xrightarrow{128 \text{ GPa}} I4/mmm \xrightarrow{188 \text{ GPa}} Fm\bar{3}m$. Uzyskane wyniki wykazują doskonałą zgodność z danymi eksperymentalnymi, zwłaszcza jeśli chodzi o strukturę i właściwości cząsteczkowej fazy *Cmca*. W artykule A2 opisano zachowanie fluorków bromu w warunkach wysokiego ciśnienia, potwierdzając stabilność znanych związków BrF₃ i BrF₅, a także przewidując, że dwa nowe związki, BrF₂ i BrF₆, są termodynamicznie stabilne powyżej 15 GPa. W artykule A3 przedstawiono kolejne wyniki dotyczące bromu, w tym zależne od ciśnienia właściwości termiczne i mechaniczne, wykorzystując teorię funkcjonału gęstości (ang. *density functional theory*, DFT) połączoną z

przybliżeniem quasi-harmonicznym (ang. *quasi-harmonic approximation*, QHA). Wyniki te ujawniają znaczące zmiany rozszerzalności i pojemności cieplnej oraz stabilności mechanicznej zachodzące wraz ze wzrostem ciśnienia. Ponadto artykuł A4 (obecnie niepublikowany) uzupełnia wyniki teoretyczne, przedstawiając eksperymenty dyfrakcji rentgenowskiej bromu poddanego ciśnieniom sięgającym 230 GPa. Zawarto w nim także symulacje powierzchni energii potencjalnej (ang. *potential energy Surface*, PES) do 180 GPa, co dodatkowo potwierdza przewidywaną sekwencję przejść fazowych.

Zawarte w publikacjach wyniki wypełniają luki między badaniami eksperymentalnymi i teoretycznymi, oferując nowe spojrzenie na chemię halogenów w ekstremalnych warunkach. Badania te poszerzają wiedzę na temat kryształów cząsteczkowych w warunkach wysokiego ciśnienia, kładąc podwaliny pod przyszłe badania w zakresie nauk planetarnych, fizyki materii skondensowanej i projektowania materiałów.

Słowa kluczowe: Wysokie ciśnienie, dysocjacja cząsteczkowa, kryształy molekularne, przejścia fazowe, halogeny, teoria funkcyjności gęstości.

Madhavi

Abstract of Ph. D. thesis

“Ab-initio modeling of reactivity of materials against fluorine under high pressure conditions”

High-pressure research provides fundamental insights into material properties, which are important in condensed matter theories, planetary science and materials engineering. Studies performed on molecular crystals such as H₂, O₂, N₂ and NH₃ have revealed remarkable phase transitions and exotic states of matter at pressures reaching hundreds of gigapascals, leading to unexpected bonding behaviors. These transformations, including metallization, polymerization and the formation of novel high-pressure phases, have helped us to better understand chemical and physical interactions in extreme environments.

In this aspect, halogens particularly bromine are used as a model system for studying pressure-induced molecular dissociation and electronic transitions. Iodine high-pressure phase transitions are extensively studied, while bromine behavior remains less explored, with unresolved questions regarding its phase stability, electronic properties, and intermediate phases. On the other hand, bromine fluorides introduce additional complexities in bonding and stability under compression, making them a subject of both fundamental and applied interest.

This thesis presents the results of computational studies on bromine and bromine fluorides under high-pressure conditions. In article A1, we confirm the phase transition sequence of bromine as follows: $Cmca \xrightarrow{90 \text{ GPa}} Immm \xrightarrow{128 \text{ GPa}} I4/mmm \xrightarrow{188 \text{ GPa}} Fm\bar{3}m$. Our results show excellent agreement with experimental data, especially in reproducing the structural and vibrational properties of the molecular *Cmca* phase. In article A2 we investigate the high-pressure behavior of bromine fluorides, confirming the stability of known compounds BrF₃ and BrF₅, and predicting two novel species, BrF₂ and BrF₆, as thermodynamically stable above 15 GPa. In article A3, we further explore the pressure-dependent thermal and mechanical properties of bromine using density functional theory (DFT) combined with the quasi-harmonic approximation (QHA). These results reveal significant modifications in thermal expansion, heat capacity, and elastic stability with increasing pressure. Additionally, article A4 (currently unpublished) complements the theoretical results by presenting high-pressure X-ray diffraction experiments on bromine compressed up to 230 GPa and our simulations of the potential energy surface (PES) up to 180 GPa, further validating the predicted phase transition sequence.

Our results bridge the gaps between experimental and theoretical studies, offering new insights into halogen chemistry under extreme conditions. This research advances our understanding of molecular solids at high-pressure environments, laying the groundwork for future investigations in planetary science, condensed matter physics, and materials design.

Keywords: High pressure, molecular dissociation, phase transitions, halogens, density functional theory.

Madhavi