

Paweł Rejmak

**Autoreferat**

Własności spektroskopowe i strukturalne materiałów  
glinokrzemianowych wyznaczone metodami obliczeniowymi

Instytut Fizyki Polskiej Akademii Nauk



# Spis treści

<b>1</b>	<b>Dane osobowe</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Omówienie osiągnięcia naukowego, o którym mowa w art. 219 ust. 1 pkt. 2 Ustawy</b>	<b>2</b>
2.1	Wstęp	3
2.2	Szczegółowy opis osiągnięcia naukowego	4
2.2.1	Obliczeniowa spektroskopia jądrowego rezonansu magnetycznego $^{29}\text{Si}$ dla uwodnionych cementów portlandzkich [ <b>H1</b> , <b>H2</b> ]	4
2.2.2	Polimorfizm i domieszkowanie w krystalicznych składnikach wysoko-glinowych cementów – periodyczne obliczenia DFT [ <b>H3</b> , <b>H4</b> ]	10
2.2.3	Własności strukturalne, optyczne i magnetyczne pigmentów typu ultramaryn wyznaczone przy użyciu modeli periodycznych i klastrowych [ <b>H5</b> , <b>H8</b> ]	14
2.2.4	Charakteryzacja struktury i harmoniczna analiza wibracyjna odmian polimorficznych $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ periodycznymi metodami DFT i MM [ <b>H6</b> ]	22
2.2.5	Adsorpcja CO na kwasowych centrach Brønsteda w zeolicie typu mazzytu – periodyczne obliczenia DFT [ <b>H7</b> ]	26
2.2.6	Podsumowanie	29
<b>3</b>	<b>Informacja o wykazywaniu się istotną aktywnością naukową realizowaną w więcej niż jednej instytucji naukowej</b>	<b>31</b>
<b>4</b>	<b>Informacja o osiągnięciach dydaktycznych, organizacyjnych oraz popularyzujących naukę</b>	<b>32</b>
<b>5</b>	<b>Pozostałe osiągnięcia naukowo-badawcze</b>	<b>33</b>

# 1 Dane osobowe

## Imię i nazwisko

Paweł Jan Rejmak

## Wykształcenie

**2008** Tytuł doktora nauk chemicznych (z wyróżnieniem).  
Tytuł pracy: *“Investigation of Cu(I) Sites in FAU and MFI Zeolites and their Interactions with Small Molecules: Quantum Chemical and Hybrid QM/MM Studies”*, promotor: prof. Ewa Brocławik.

2003–2008 Studia doktoranckie w Instytucie Katalizy i Fizykochemii Powierzchni PAN w Krakowie.

**2003** Obrona pracy magisterskiej w Zakładzie Chemii Teoretycznej, promotor: prof. Krzysztof Woliński.

1998-2003 Studia dzienne na Wydziale Chemii Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie, kierunek chemia.

## Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu

11.2016–obecnie Adiunkt w Instytucie Fizyki PAN, Środowiskowe Laboratorium Badań Rentgenowskich i Elektronomikroskopowych.

11.2013–09.2016 Adiunkt w Instytucie Fizyki PAN, Środowiskowe Laboratorium Badań Rentgenowskich i Elektronomikroskopowych, zatrudnienie w ramach projektu EAgle.

06.2010–10.2013 Staż podoktorski w Donostia International Physics Center, Donostia-San Sebastián, Hiszpania.

2009–2010 Etat techniczny w Instytucie Katalizy i Fizykochemii Powierzchni PAN (od 06.2010 na urlopie bezpłatnym z powodu wyjazdu na staż podoktorski)

## Dane bibliometryczne

ReasercherID	S-5837-2016
ORCID	0000-0002-0535-2107
Liczba publikacji indeksowanych w Web of Science	28
Liczba cytowań	437 (407 bez autocytowań)
Indeks Hirscha	11

Wszystkie dane bibliometryczne podane wg portalu Web of Science, stan z dnia 30.08.2022.

## 2 Omówienie osiągnięcia naukowego, o którym mowa w art. 219 ust. 1 pkt. 2 Ustawy

### Cykl powiązanych tematycznie artykułów naukowych

- [H1] **P. Rejmak**, J. S. Dolado, M. J. Stott, A. Ayuela, “<sup>29</sup>Si NMR in Cement: A Theoretical Study on Calcium Silicate Hydrates”, *Journal of Physical Chemistry C* **2012**, *116*, 9755–9761.  
IF<sub>2021</sub> = 4.177, liczba cytowań = 76, autor korespondencyjny.
- [H2] **P. Rejmak**, J. S. Dolado, M. J. Stott, A. Ayuela, “<sup>29</sup>Si Chemical Shift Anisotropies in Hydrated Calcium Silicates: A Computational Study”, *Journal of Physical Chemistry C* **2013**, *117*, 8374–8380.  
IF<sub>2021</sub> = 4.177, liczba cytowań = 11, autor korespondencyjny.
- [H3] A. Cuesta, A. G. De la Torre, E. R. Losilla, V. K. Peterson, **P. Rejmak**, A. Ayuela, C. Frontera, M. A. G. Aranda, “Structure, Atomistic Simulations, and Phase Transition of Stoichiometric Yeelimite”, *Chemistry of Materials* **2013**, *25*, 1680–1687.  
IF<sub>2021</sub> = 10.508, liczba cytowań = 100.
- [H4] A. Cuesta, **P. Rejmak**, A. Ayuela, A. G. De la Torre, I. Santacruz, L. F. Carrasco, C. Popescu, M. A. G. Aranda, “Experimental and theoretical high pressure study of calcium hydroxyaluminate phases”, *Cement and Concrete Research* **2017**, *97*, 1–10.  
IF<sub>2021</sub> = 11.958, liczba cytowań = 8.
- [H5] **P. Rejmak**, “Structural, Optical, and Magnetic Properties of Ultramarine Pigments: A DFT Insight”, *The Journal of Physical Chemistry C* **2018**, *122*, 29338–29349.  
IF<sub>2021</sub> = 4.177, liczba cytowań = 6, autor korespondencyjny.
- [H6] **P. Rejmak**, J. S. Dolado, M. A. G. Aranda, A. Ayuela, “First-Principles Calculations on Polymorphs of Dicalcium Silicate — Belite, a Main Component of Portland Cement”, *The Journal of Physical Chemistry C* **2019**, *123*, 6768–6777.  
IF<sub>2021</sub> = 4.177, liczba cytowań = 9.
- [H7] **P. Rejmak**, J. Datka, E. Broclawik, “Identity of two types of strong Brønsted acid sites in mazzite revealed by CO probe: IR study and periodic DFT modeling”, *International Journal of Quantum Chemistry* **2019**, *119*, e25873.  
IF<sub>2021</sub> = 2.437, liczba cytowań = 2.
- [H8] **P. Rejmak**, “Computational refinement of the puzzling red tetrasulfur chromophore in ultramarine pigments”, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2020**, *22*, 22684–22698.  
IF<sub>2021</sub> = 3.945, liczba cytowań = 3, autor korespondencyjny.

## 2.1 Wstęp

Krzemiany, gliniany i glinokrzemiany, czyli sole zawierające tlenowe aniony krzemu i/lub glinu, to niezwykle bogata i różnorodna grupa nieorganicznych ciał stałych. Stanowią one główny składnik skorupy Ziemi oraz pozostałych planet skalistych, a także są masowo stosowane jako materiały ceramiczne, budowlane, adsorbenty, katalizatory czy pigmenty. Atom Si najchętniej tworzy połączenie z czterema atomami O, których pozycje wyznacza ją naroża tetraedru koordynacyjnego. Z racji zbliżonych własności chemicznych atomy Al często podstawiają pozycje atomów Si w tych wielościanach koordynacyjnych w szerokim zakresie stechiometrii. Struktury krystalograficzne sieci glinokrzemianowych utworzonych z jednostek ( $\text{SiO}_4$ ) i ( $\text{AlO}_4$ ) są często wyznaczane przy założeniu istnienia uogólnionych atomów o tetraedrycznej koordynacji, zbiorczo określanych jako atomy T, natomiast dokładna dystrybucja Si i Al pomiędzy krystalograficzne pozycje atomów T pozostaje nieznaną. Ponadto Al w połączeniach z O chętnie przyjmuje koordynację oktaedryczną, w wypadku Si spotykaną wyjątkowo.<sup>1</sup>

Wiele glinokrzemianów to układy odznaczające się co najwyżej częściowo periodycznym uporządkowaniem, zatem możliwości ich charakteryzacji strukturalnej metodami dyfrakcyjnymi są często ograniczone. Przykładem może być wspomniany problem z wyznaczeniem dystrybucji atomów Si i Al między pozycje T sieci, która może mieć znaczenie np. dla własności katalitycznych glinokrzemianów. Podstawienie jonów  $\text{Si}^{4+}$  przez  $\text{Al}^{3+}$  w wyjściowej sieci krzemianowej wymaga zbilansowania ładunku przez dodatkowe kationy (np. metali,  $\text{H}^+$ ) poza siecią  $\text{TO}_x$ . Rozmieszczenie tych kationów pozasieciowych w glinokrzemianach odznacza się często zbyt niskim uporządkowaniem lub zbyt niską koncentracją (przy niskiej zawartości Al), aby dać wyraźny obraz dyfrakcyjny. Również geometria cząsteczek adsorbowanych lub okludowanych w porowatych glinokrzemianach, z racji chaotycznego ułożenia i mobilności tychże molekuł, nie zawsze jest dobrze zidentyfikowana krystalograficznie. Wreszcie niektóre szeroko stosowane glinokrzemiany, jak szkła i uwodnione cementy, są ciałami amorficznymi. Ważnym źródłem informacji dla ciał o niskim stopniu uporządkowania są metody spektroskopowe, takie jak spektroskopia wibracyjna czy rezonansu magnetycznego, jednak tak otrzymane wyniki są często niejednoznaczne, a spotykane w literaturze interpretacje nierzadko arbitralne.

Wobec powyższych trudności cennym wsparciem eksperymentalnych badań glinokrzemianów są metody obliczeniowe chemii teoretycznej i fizyki ciała stałego, zwłaszcza te traktujące w sposób jawny strukturę elektronową badanych materiałów. Umożliwiają one wyznaczenie równowagowych geometrii układów, częstości harmonicznych, stałych elastycznych, struktury elektronowej i związanych z nią wielkości spektroskopowych (np. magnetycznych stałych ekranowania jąder). Takie podejście obliczeniowe ma oczywiście wiele ograniczeń, wynikających zarówno z przybliżonych metod opisu struktury elektronowej, jak i uproszczeń modelu sieci glinokrzemianowej, jednak często pozwala dokonać racjonalnej interpretacji danych eksperymentalnych, jak i uzyskać dane niedostępne wprost lub trudno dostępne z eksperymentu.

Moim osiągnięciem naukowym, wnoszącym znaczny wkład do wiedzy o materiałach opartych na połączeniach Si–O i Al–O, jest wyznaczenie metodami obliczeniowymi w rozdzielczości atomowej własności strukturalnych i spektroskopowych serii krzemianów, glinianów i glinokrzemianów o dużym znaczeniu praktycznym: cementów, katalitycznych zeolitów i pigmentów ultramarynowych. Podstawową metodą badawczą były periodyczne obliczenia na poziomie teorii funkcjonału gęstości (DFT–ang. Density Functional Theory) z gradientowymi funkcjonalami korelacyjno-wymiennymi. Powyższe podejście jest obecnie

<sup>1</sup>Oktaedry  $\text{SiO}_6$  występują w stizowicie, jednej z odmian polimorficznych  $\text{SiO}_2$ , oraz w taumazycie  $\text{Ca}_3\text{Si}(\text{OH})_6(\text{CO}_3)(\text{SO}_4)\cdot 12\text{H}_2\text{O}$  (naturalnie występujący minerał, jak i składnik cementów).

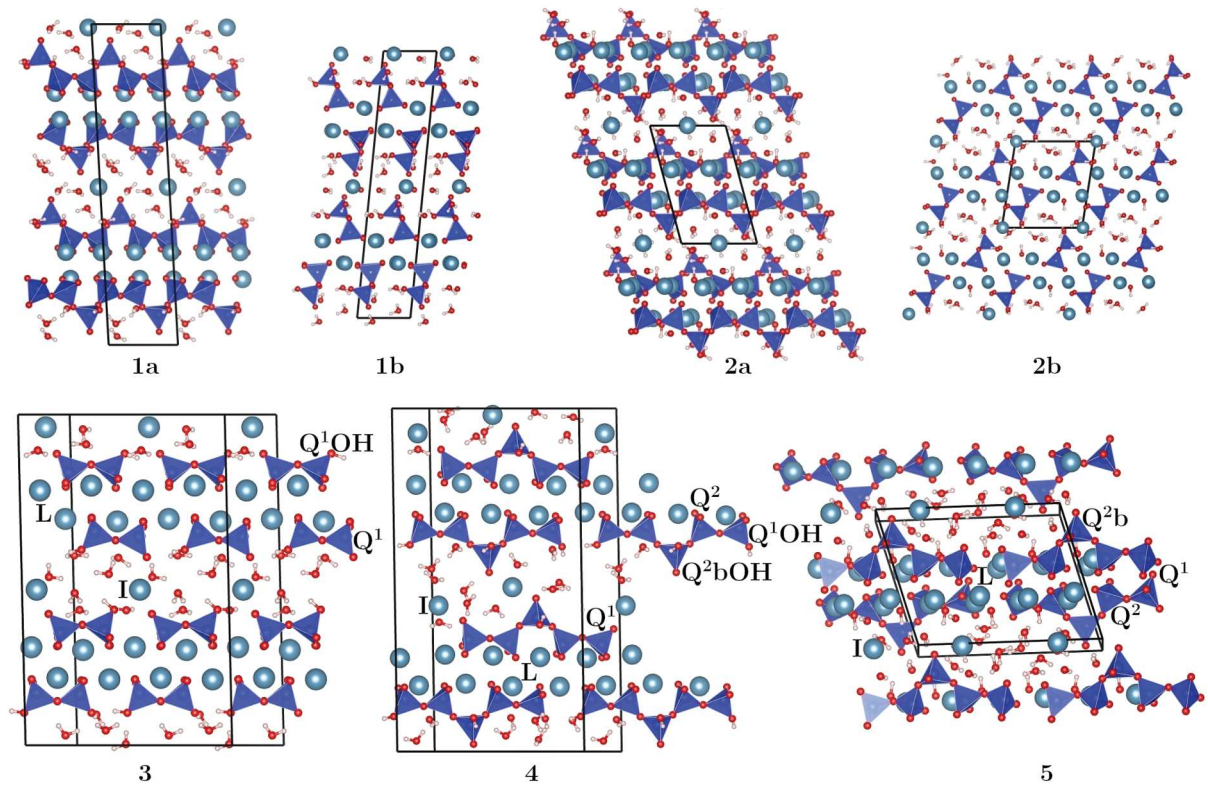
jedną z najpopularniejszych metod wyznaczania struktury elektronowej w fizyce i chemii ciała stałego, stanowiąc kompromis pomiędzy dokładnością wyników a kosztem obliczeń. W niektórych wypadkach, w zależności od przyjętego modelu i rodzaju problemu naukowego, stosowałem również metody bardziej przybliżone lub bardziej dokładne. I tak do optymalizacji cementów z dużymi komórkami elementarnymi używałem przybliżonych metod mechaniki molekularnej (MM), z kolei dla wyznaczania energii wzbudzeń optycznych w klastrowych modelach cząsteczek wielosiarkowych chromoforów okludowanych w ultramarynach stosowałem DFT z funkcjonalami hybrydowymi.

Badanie wchodzące w skład osiągnięcia naukowego rozpocząłem podczas stażu doktorskiego w Donostia International Physics Center w Donostia–San Sebastián w Hiszpanii w latach 2010-2013, gdzie zajmowałem się symulowaniem widm jądrowego rezonansu magnetycznego (NMR) dla różnych modeli uwodnionych cementów [H1, H2], jak również badaniem struktury i ściśliwości krystalicznych glinianów wchodzących w skład wysokoglinowych cementów [H3]. Po kilkuletniej przerwie w tej dziedzinie badań, związanej z podjęciem nowej tematyki badawczej (obliczenia DFT dla bioaktywnych kompleksów Cu(II)) w ramach realizowanego w Instytucie Fizyki PAN projektu EAgLE, wróciłem do obliczeniowych badań cementów we współpracy z ośrodkami teoretycznymi i eksperymentalnymi w Hiszpanii, czego efektem są jak do tej pory dwie prace, jedna ponownie podejmująca temat ściśliwości krystalicznych glinianów [H4] i jedna poświęcona odmianom polimorficznym ortokrzemianu wapnia, głównego składnika suchego cementu portlandzkiego [H6]. Samodzielnym obszarem badań z zakresu fizykochemii glinokrzemianów, który podjąłem po zakończeniu prac w projekcie EAgLE, były obliczeniowe studia nad pigmentami typu ultramaryn, czyli nanoporowatymi glinokrzemianami zawierającymi okludowane wielosiarkowe chromofory. Własności strukturalne i wibracyjne ultramaryn wyznaczyłem z periodycznych obliczeń DFT, a własności optyczne i tensor  $g$  dla elektronowego rezonansu paramagnetycznego z obliczeń DFT dla dużych modeli klastrowych. Rezultaty tych badań przedstawiłem w dwóch samodzielnych publikacjach [H5, H8]. Trzecią badaną przeze mnie, poza cementami i ultramarynami, grupą glinokrzemianów są zeolity czyli mikroporowate, krystaliczne glinokrzemiany odznaczające się zdolnościami wymiany jonowej, szeroko stosowane w adsorpcji i katalizie. Do osiągnięcia naukowego włączyłem pracę dotyczącą charakteryzacji centrów kwasowych Brønsteda w zeolicie typu mazzytu, wykonaną we współpracy z naukowcami z Instytutu Katalizy i Fizykochemii Powierzchni PAN im. Jerzego Habera w Krakowie [H7]. We wszystkich pracach wieloautorskich byłem głównym autorem części obliczeniowej.

## 2.2 Szczegółowy opis osiągnięcia naukowego

### 2.2.1 Obliczeniowa spektroskopia jądrowego rezonansu magnetycznego $^{29}\text{Si}$ dla uwodnionych cementów portlandzkich [H1, H2]

Podstawowym składnikiem uwodnionych cementów portlandzkich, odpowiedzialnym za ich własności mechaniczne, jest amorficzny lub niskokrystaliczny uwodniony krzemian wapnia, określany jako żel C–S–H. Ostatni termin wykorzystuje powszechnie przyjęty w materiałoznawstwie cementu skrótowy zapis stechiometrii wyrażonej przez zawartość odpowiednich tlenków oznaczonych pojedynczą literą, np. C=CaO, S=SiO<sub>2</sub>, A=Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i H=H<sub>2</sub>O. Zastąpienie wskaźników liczbowych dywizami w nazwie żel C–S–H odnosi się do jego zmiennej stechiometrii, która w przybliżeniu wynosi (CaO)<sub>1.7</sub>(SiO<sub>2</sub>)(H<sub>2</sub>O)<sub>(1.2–1.8)</sub> (lub C<sub>1.7</sub>SH<sub>(1.2–1.8)</sub> w powyższej konwencji). Niskie uporządkowanie żelu C–S–H uniemożliwia ściśle rozwiązanie jego struktury, jednak na podstawie połączonych wyników metod dyfrakcyjnych, mikroskopii elektronowej, spektroskopii NMR i metod chromatograficznych



**Rysunek 1:** Struktury krystalicznych uwodnionych krzemianów wapnia i opartych na nich modeli żelu C-S-H: (1) tobermoryt 14 Å, (a) rzut w kierunku [100] i (b) [010], (2) jennit, (a) rzut w kierunku [100] i (b) [010], (3) dimeryczny model żelu C-S-H oparty na tobermorycie, (4) pentameryczny model żelu C-S-H oparty na tobermorycie, (5) pentameryczny model żelu C-S-H oparty na jennicie. W modelach żelu C-S-H wyjściowe komórki odpowiednich minerałów zostały podwojone w kierunku b.  $Q^1/Q^2$  oznaczają odpowiednio tetraedry skoordynowane z jednym lub dwoma innymi tetraedrami, 'b' oznacza tetraedr w pozycji mostkującej, 'OH' obecność sprotonowanego tlenu. I/L oznaczają jony  $Ca^{2+}$  odpowiednio w pozycjach międzywarstwowych/warstwowych. Kolory pierwiastków: Ca–jasnoniebieski, Si–ciemnoniebieski, O–czerwony, H–biały.

wykazano, że struktura żelu C-S-H opiera się na skończonych anionach krzemianowych, zawierających  $(3m-1)$  atomów Si ( $m \geq 1$ ), ułożonych w równoległe warstwy, przedzielone warstwami  $Ca^{2+}$  i wody. Zaproponowany został szereg różnych modeli żelu C-S-H, które zazwyczaj prezentują żel C-S-H jako zdeformowany minerał typu 14 Å tobermorytu (TOB14)<sup>2</sup> lub jennitu (JEN).<sup>3</sup>

W idealnym kryształcie JEN czy też TOB14 łańcuchy krzemianowe są nieskończenie długie, przy czym w obrębie łańcuchów istnieją dwa nierównocenne rodzaje tetraedrów  $SiO_4$ : dwa na trzy tetraedry mają wspólne krawędzie z oktaedrami  $CaO_6$ , natomiast co trzeci tetraedr zajmuje pozycję 'mostkująca' (ang. 'bridging'), w której dzieli tylko tlenowe wierzchołki z wielościanami koordynacyjnymi wapnia, zobacz Rys. 1. Usunięcie każdego lub co drugiego tetraedru mostkującego powoduje powstanie struktur złożonych odpowiednio z dimerów lub pentamerów krzemianowych, co zgadza się z danymi eksperymentalnymi

<sup>2</sup>Do grupy tobermorytu należy kilka minerałów, różniących się głównie zawartością wody krystalizacyjnej i związaną z tym odległością między warstwami krzemianowymi, stąd nazwy 14/11/9 Å tobermoryt.

<sup>3</sup>I. G. Richardson, *Cem. Concr. Res.* **2008**, *38*, 137–158.

dla uwodnionych cementów. Proponowane modele strukturalne żelu C–S–H oparte na obu wymienionych krystalicznych minerałach dawały z grubsza zgodne wyniki z dostępnymi danymi eksperymentalnymi, natomiast niejasnym pozostawało, czy któraś kategoria modeli jest wyraźnie bliższa rzeczywistości. Celem moich badań prowadzonych w DIPC w grupie prof. Andresa Ayuela było obliczenie widm  $^{29}\text{Si}$  NMR metodami struktury elektronowej dla różnych modeli żelu C–S–H bazujących na JEN i TOB14, aby stwierdzić, czy któryś z nich daje lepszą zgodność z eksperymentem.

Modele żelu C–S–H skonstruowałem startując z krystalicznych struktur JEN i TOB14.<sup>4</sup> Głównymi różnicami między JEN a TOB14 są (i) obecność warstw anionów hydroksylo- wych, koordynujących warstwy kationów  $\text{Ca}^{2+}$  w JEN, co skutkuje prawie dwa razy większym stosunkiem C:S niż w TOB14, (ii) protonacja mostkujących tetraedrów w TOB14. Strukturę oligomeryczną z krystalicznego JEN można otrzymać poprzez usunięcie elektrycznie obojętnego fragmentu ( $\text{SiO}_2$ ), podczas gdy w TOB14 usunięcie dodatnio naładowanego fragmentu  $[\text{SiO}(\text{OH})]^+$  wymaga zubożenia sieci dodatkowymi kationami:  $\text{Ca}^{2+}$  (jeden na każde dwa usunięte tetraedry mostkujące),  $\text{Ca}(\text{OH})^+$  lub  $\text{H}^+$ . Wyjściowe komórki JEN i TOB14 podwoilem w kierunku łańcuchów krzemianowych, aby tak otrzymana superkomórka mogła (po usunięciu co drugiego tetraedru mostkującego) pomieścić pentamer krzemianowy. Do moich obliczeń skonstruowałem łącznie 14 modeli żelu C–S–H zawierających dimery i pentamery krzemianowe (9 opartych na TOB14 i 5 na JEN), różniących się ilością i rozmieszczeniem kompensujących ładunek kationów  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})^+$  i  $\text{H}^+$ . Nie rozważałem wyższych ( $3m-1$ )-merów krzemianowych, ponieważ (i) takie oligomery występują jedynie w niewielkich ilościach w starych pastach cementowych, (ii) wymagałoby to użycia superkomórek zbyt dużych do obliczeń DFT.

Z definicji, model periodyczny nie może ściśle odwzorowywać ciała amorficznego, dlatego częstym podejściem w modelowaniu układów aperiodycznych jest stosowanie dużych superkomórek, tak, aby periodyczne obrazy odpowiednich atomów były możliwie odległe od siebie. Stosowanie dużych modeli geometrycznych wymusza zazwyczaj stosowanie przybliżonych metod obliczeniowych, jak MM czy modele ciasnego wiązania. Ponieważ celem mojej pracy było wyznaczenie własności spektroskopowych bardziej kosztownymi obliczeniowo metodami struktury elektronowej, konieczne było odpowiednie ograniczenie rozmiaru modelu (objętości komórki i liczby elektronów). Dlatego zdecydowałem się przeprowadzić obliczenia DFT dla serii krystalicznych modeli o rozsądnie ograniczonych rozmiarach komórek, a wnioski dla żelu C–S–H oprzeć na wynikach uśrednionych dla danej grupy modeli.

Z powodu i tak wciąż dużych rozmiarów modeli periodycznych (dla modeli typu TOB14 komórki zawierają około 200 atomów i mają objętości ponad  $1100 \text{ \AA}^3$ ) optymalizację geometrii przeprowadziłem na poziomie MM programem GULP<sup>5</sup> przy użyciu polaryzowalnych potencjałów międzyatomowych.<sup>6</sup> Na tak zoptymalizowanych strukturach wykonałem periodyczne obliczenia DFT za pomocą pakietu QUANTUM ESPRESSO,<sup>7</sup> który wykorzystuje bazę fal płaskich do opisu elektronowych funkcji falowych w obszarze walencyjnym i oferuje kilka sposobów traktowania elektronów rdzenia, w tym metodę “Projector Augmented Waves” (PAW),<sup>8,9</sup> ustanawiającą jednoznaczną korespondencję pomię-

<sup>4</sup>Struktura JEN: E. Bonaccorsi, S. Merlino, H.F.W. Taylor, *Cem. Concr. Res.* **2004**, *34*, 1481–1488; struktura TOB14: E. Bonaccorsi, S. Merlino, A. R. Kampf, *J. Am. Ceram. Soc.* **2005**, *88*, 505–512.

<sup>5</sup>J. D. Gale, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1997**, *93*, 629–637.

<sup>6</sup>Użyta parametryzacja pochodzi z następujących prac – Si–O: M. J. Sanders, M. Leslie, C. R. A. Catlow, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 1271–1273; Ca–O: G. V. Lewis, C. R. A. Catlow, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **1985**, *18*, 1149–1161; H–O: Z. Du, N. H. de Leeuw, *Surf. Sci.* **2004**, *554*, 193–210.

<sup>7</sup>P. Giannozzi *et al.*, *J. Phys.: Condens. Matter.* **2009**, *21*, 395502.

<sup>8</sup>P. Blöchl, *Phys. Rev. B* **1994**, *50*, 17953–17979.

<sup>9</sup>O ile wiem, nie ma powszechnie przyjętego polskiego terminu dla tej metody, można przetłumaczyć tę nazwę jako “metoda fal uzupełnionych operatorami rzutowania”.



dzy pełnoelektronową funkcją falową, a jej monotoniczną częścią w regionie walencyjnym. W moich obliczeniach użyłem gradientowego funkcjonału korelacyjno-wymiennego Perdew-Burke-Ernzerhofa (PBE),<sup>10</sup> zachowujących unormowanie pseudopotencjałów Troulliera-Martina,<sup>11</sup> a energię obcięcia dla fal płaskich ustawiłem na 80 Ry. Próbki w strefie Brillouina w modelach TOB14 wykonałem przy pomocy siatki  $2 \times 1 \times 1$  (czyli 2 punkty w kierunku odpowiadającym najkrótszej stałej sieciowej w przestrzeni rzeczywistej, wynoszącej niecałe 7 Å), a w modelach JEN ograniczyłem do punktu  $\Gamma$ . Do obliczenia tensora stałych ekranowania jąder  $^{29}\text{Si}$  użyłem niezależnego od cechowania wariantu metody PAW (GIPAW),<sup>12</sup> który umożliwia wyznaczenie wielkości fizycznych charakteryzujących odpowiedź układów periodycznych na zewnętrzne pole magnetyczne.

Spektroskopia NMR z wirowaniem pod kątem magicznym jest jedną z podstawowych technik wykorzystywanych do charakteryzacji fizykochemicznej cementów, a zwłaszcza faz amorficznych.<sup>13</sup> W spektroskopii  $^{29}\text{Si}$  położenie Si w tetraedrze  $(\text{SiO})_4$  połączonym przez tlenowe wierzchołki z  $n$  innymi tetraedrami zwykle się oznaczać  $Q^n$ , gdzie  $n$  przybiera wartości od 0 (ortokrzemiany) do 4 ( $\text{SiO}_2$ ). Dla  $^{29}\text{Si}$  izotropowe przesunięcie chemiczne  $\delta_{iso}$  maleje (czyli ekranowanie rośnie), ze wzrostem stopnia kondensacji tetraedrów, jednak jego dokładna wartość zależy też od wielu innych czynników, zatem obserwowane zakresy  $\delta_{iso}$  dla  $Q^n/Q^{(n+1)}$  częściowo się pokrywają. W żelu C-S-H obserwuje się niemal wyłącznie sygnały pochodzące od Si w pozycjach  $Q^1$  i  $Q^2$  (główne sygnały odpowiednio około -80 i -85 ppm), co potwierdza oligomeryczny model jego budowy.

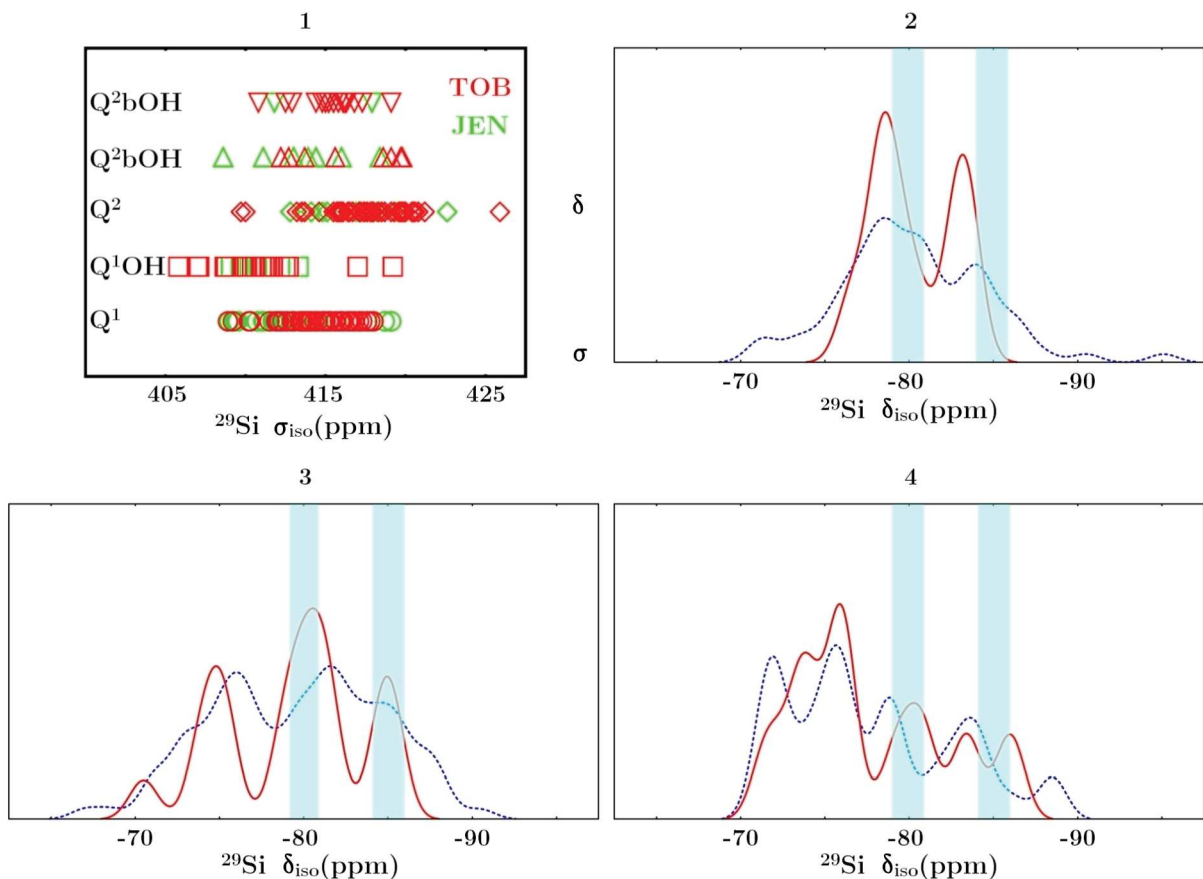
Obliczone w pracy [H1] metodą GIPAW wartości izotropowych stałych ekranowania ( $\sigma_{iso}$ ) dla różnocennych jąder  $^{29}\text{Si}$  wykazują dość duży rozrzut, a ich zakresy częściowo się pokrywają, jak widać na Rys. 2, jednak ogólnie ekranowanie jąder wykazuje trend  $Q^2 > Q^2b \approx Q^2bOH > Q^1 > Q^1OH$ , notacja wyjaśniona na Rys. 1. Dyspersja wartości  $^{29}\text{Si}$   $\sigma_{iso}$  dla jąder w pozycjach  $Q^2$  jest mniejsza i mniej zależna od modelu niż w wypadku pozycji  $Q^1$  i  $Q^2b$ . Ekranowanie pozycji  $Q^1$  jest generalnie silniejsze w modelach typu TOB niż JEN, co można wytłumaczyć obecnością dodatkowych jonów  $\text{Ca}^{2+}$  mostkujących tetraedry  $Q^1$  w sąsiadujących oligomerach w modelach typu TOB.  $^{29}\text{Si}$   $\delta_{iso}$  obliczyłem korzystając z wartości GIPAW  $\sigma_{iso}$  dla dodatkowych wzorców ( $\alpha$ -kwarcu i  $\beta$ - $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ) i użyłem do wykreślenia widm, które można porównać z widmami eksperymentalnymi. Trzy takie widma są prezentowane na Rys. 2, odpowiednio dla modeli żelu C-S-H (i) opartych na TOB i z wysoką zawartością Ca (Ca-TOB), (ii) opartych na TOB i z niską zawartością Ca/ kompensacją ładunku opartą na protonowaniu terminalnych tetraedrów (H-TOB), (iii) opartych na JEN. Dla każdego z widm użyłem danych z trzech modeli pentamerycznych i jednego dimerycznego. Linie kropkowane zostały otrzymane przez zsumowanie funkcji gaussowskich scentrowanych wokół indywidualnych wartości  $\delta_{iso}$  dla każdego jądra  $^{29}\text{Si}$ , a linie ciągłe przez zsumowanie funkcji gaussowskich scentrowanych na średnich wartościach  $\delta_{iso}$  dla każdego z pięciu możliwych typów  $Q^n$  w obrębie danego modelu. To ostatnie uśrednienie miało w przybliżony sposób uwzględnić uśrednienie obserwowanych sygnałów wskutek efektów dynamicznych (oscylacje sieci i ruchy międzywarstwowych cząsteczek  $\text{H}_2\text{O}$ ), nieobecnych w rozważanych modelach statycznych. Spośród otrzymanych widm zdecydowanie najlepszą zgodność z eksperymentem wykazują modele Ca-TOB, gdzie udało mi się odtworzyć strukturę widma z dwoma głównymi sygnałami, słabiej ekranowanym, pochodzącym głównie od tetraedrów terminalnych  $Q^1$  i mostkujących  $Q^2b$ , oraz silniej ekranowanym, pochodzącym głównie od pozycji  $Q^2$ . W widmie modeli H-TOB obecne są dodatkowe intensywno-

<sup>10</sup> J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865.

<sup>11</sup> N. Troullier, J. L. Martins, *Phys. Rev. B* **1991**, *43*, 1993-2006.

<sup>12</sup> C. J. Pickard, F. Mauri, *Phys. Rev. B* **2001**, *63*, 245101.

<sup>13</sup> B. Walkley, J. L. Provis, *Mater. Today Adv.* **2019**, *1*, 100007.



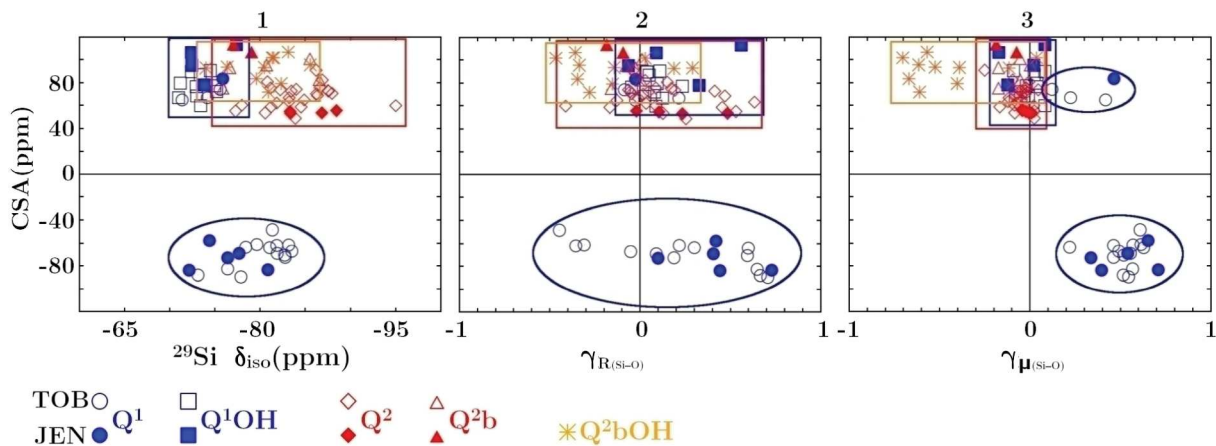
**Rysunek 2:** Wyniki obliczeń GIPAW dla modeli żelu C-S-H: (1) dyspersja izotropowych statych ekranowania ( $\sigma_{iso}$ ) dla różnych typów  $Q^n$ , oraz symulowane widma  $^{29}\text{Si}$  NMR dla modeli żelu C-S-H opartych na (2) TOB z kompensacją ładunku komórki dodatkowymi jonami  $\text{Ca}^{2+}$ , (3) TOB z kompensacją ładunku dodatkowymi  $\text{H}^+$ , (4) JEN. Zaciemnione na niebiesko obszary wskazują na typowe eksperymentalne zakresy izotropowych przesunięć chemicznych ( $\delta_{iso}$ ) jąder  $^{29}\text{Si}$  w żelu C-S-H. Linie kropkowane zostały otrzymane przez zsumowanie funkcji gaussowskich scentrowanych wokół indywidualnych wartości  $\delta_{iso}$  dla każdego atomu, linie ciągłe przez zsumowanie funkcji gaussowskich scentrowanych na średnich wartościach  $\delta_{iso}$  dla każdego z pięciu możliwych typów  $Q^n$  w obrębie danego modelu.

ne sygnały pochodzące od sprotonowanych terminalnych tetraedrów Q<sup>1</sup>OH, przesunięte w stronę wyższych  $\delta_{iso}$ , jakich nie obserwowano dla uwodnionych cementów. Wreszcie w widmie modeli opartych na JEN występuje bardzo duża dyspersja wartości  $\delta_{iso}$ , skutkująca powstaniem wielopikowej struktury widma, nieprzypominającej jakościowo danych eksperymentalnych.

Żaden z testowanych modeli nie odtwarza w pełni eksperymentalnych gęstości masowych i stechiometrii żelu C-S-H, zważywszy jednak, że (i) gęstość żelu C-S-H silnie zależy od ilości związanej wody i rodzaju jej upakowania (wewnątrz struktury lub na powierzchni drobin żelu)<sup>14</sup>, i (ii) znaczna część Ca w uwodnionych pastach cementowych znajduje się w formie domieszek  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ <sup>15</sup> modele żelu typu Ca-TOB ponownie wykazują najlepszą zgodność z danymi eksperymentalnymi.

<sup>14</sup>J. S. Dolado, M. Griebel, J. Hamaekers, F. Heber, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 4445-4449.

<sup>15</sup>J. J. Thomas, J. J. Chen, H. M. Jennings, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 3813-3817.



**Rysunek 3:** Anizotropia przesunięcia chemicznego (CSA) jąder  $^{29}\text{Si}$  obliczona metodą GIPAW dla modeli żeluz C-S-H wykreślona w zależności od (1) izotropowego przesunięcia chemicznego  $\sigma_{iso}$ , (2) skośności (parametru asymetrii) rozkładu długości wiązań Si-O w tetraedrach krzemianowych  $\gamma_{R_{Si-O}}$  i (3) skośności rozkładu momentów dipolowych wiązań Si-O  $\gamma_{\mu_{Si-O}}$ .

Tematem kolejnych badań, których efektem jest praca [H2], była bardziej szczegółowa analiza składowych tensora  $\delta$  i wykorzystanie zawartych w nich informacji do charakterystyki strukturalnej żeluz C-S-H. Badania te zostały zainspirowane doświadczalną pracą Skibsteda i współpracowników, którzy zauważyli, że anizotropia przesunięcia chemicznego (CSA) jąder  $^{29}\text{Si}$  umożliwia rozróżnianie odmiennych centrów  $Q^n$ , nawet gdy ich  $\delta_{iso}$  przyjmują podobne wartości.<sup>16</sup>

Główne wyniki przedstawiłem na Rys. 3. Indeksując przez  $z$ ,  $x$ ,  $y$  odpowiednio składowe główne tensora  $\delta$  o kolejno malejących wartościach bezwzględnych odchylenia od wartości średniej  $\delta_{iso}$  można zdefiniować CSA jako  $(\delta_{iso} - \delta_{zz})$ , a parametr  $\eta$  opisujący asymetrię CSA jako  $(\delta_{xx} - \delta_{yy})/CSA$ . Niemal wszystkie jądra  $^{29}\text{Si}$  w pozycjach  $Q^1$  wykazują, jako jedyne, ujemne wartości CSA. Wszystkie typy centrów  $Q^2$ , jak również  $Q^1\text{OH}$  odznaczają się dodatnimi CSA. Ponadto  $Q^2\text{bOH}$  wykazują wyraźnie mniejszą wartość  $\eta$  (poniżej 0.6) niż pozostałe rozważane typy  $Q^n$ . Różnice w wartościach CSA dla różnych typów  $Q^n$  są zazwyczaj dyskutowane jako efekt różnej ilości krótkich i długich wiązań Si-O w tetraedrach (krótkie wiązania z niewysyconymi atomami O terminującymi tetraedr, a długie z atomami O we wspólnym narożu dwóch tetraedrów). Jako miarę asymetrii rozkładu długości wiązań w tetraedrze przyjąłem skośność ( $\gamma$ , standaryzowany trzeci moment)<sup>17</sup> i wykreśliłem CSA w zależności od  $\gamma$ . Wartości  $\gamma$  dla tetraedrów  $Q^2$ ,  $Q^2\text{b}$  i  $Q^1\text{OH}$  (z dwoma krótkimi i dwoma długimi wiązaniami) są bliskie zeru, a  $Q^1$  (trzy krótkie i jedno długie wiązanie) i  $Q^2\text{bOH}$  (jedno krótkie i trzy długie wiązania) wykazują zazwyczaj  $\gamma$  odpowiednio wyraźnie mniejsze lub większe od 0. Jeszcze lepiej różnice we własnościach różnych typów tetraedrów widać, gdy zamiast dystrybucji długości wiązań przyjąłem wartości momentów dipolowych wiązań, zdefiniowanych jako iloczyn długości wiązania i różnicy obliczonych atomowych ładunków Löwdina dla Si i O.<sup>18</sup>

<sup>16</sup>M. R. Hansen, H. J. Jakobsen, J. Skibsted, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 2368-2377.

<sup>17</sup> $\gamma = \frac{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x}_i)^3}{(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x}_i)^2)^{(3/2)}}$ , (w tetraedrach krzemianowych  $n = 4$ ).

<sup>18</sup>Ładunki Löwdina leżą w przedziałach: (i) 1.20–1.35, dla atomów Si, (ii) (-0.5)–(-0.7), dla atomów O terminujących tetraedr, (iii) (-0.3)–(-0.5), dla atomów O mostkujących (w pozycji Si–O–Si/H).

Otrzymane wyniki teoretyczne pokazują, że analiza składowych tensora  $\delta$  umożliwia rozróżnianie różnych typów  $Q^n$ , a także stwierdzić obecność wiązań O–H w tetraedrach  $\text{SiO}_4$ . Niestety, pomiar CSA dla ciał amorficznych jest dużo trudniejszy niż dla kryształów (gdzie główne składowe tensora  $\delta$  można otrzymać choćby przez odpowiednią orientację monokryształu w polu magnetycznym) i obecnie takie dane, wedle mojej wiedzy, nie są dostępne dla żelu C–S–H. Zasadniczo jednak zmierzenie CSA dla próbek niekryształicznych jest możliwe przy użyciu technik dwuwymiarowego NMR, jest więc szansa, że takie pomiary zostaną też zrealizowane dla uwodnionych cementów, a omówione wyniki teoretyczne okażą się pomocne w interpretacji przyszłych danych eksperymentalnych.

### 2.2.2 Polimorfizm i domieszkowanie w krystalicznych składnikach wysokoglinowych cementów – periodyczne obliczenia DFT [H3, H4]

Przedmiotem kolejnych badań z dziedziny fizykochemii cementów, zaproponowanym przez grupę eksperymentalną prof. Miguela Arandy (Uniwersytet w Maladze, synchrotron ALBA), były krystaliczne gliniany, które stanowią główny składnik cementów wysokoglinowych lub pojawiają się jako towarzyszące składniki podczas uwadniania zwykłych cementów portlandzkich. W dwóch pracach o tej tematyce do periodycznych obliczeń DFT/PBE użyłem programu SIESTA,<sup>19</sup> wykorzystującego numeryczne bazy zlokalizowane na atomach i zachowujące normę pseudopotencjały.<sup>11</sup> Zastosowałem bazę określaną przez autorów kodu SIESTA, przez analogię do baz funkcji Gaussa jako spolaryzowana baza o podwojonej liczbie kontrakcji ('polarized double zeta') a gęstość trójwymiarowej siatki, użytej w obliczeniach gęstości elektronowej, odpowiadała energii obciążenia fal płaskich wynoszącej 400 Ry.

Pierwsza praca [H3], w której byłem głównym autorem części teoretycznej, poświęcona została badaniom strukturalnym nad ye'elitem (YEL), głównym składnikiem uwodnionych cementów wapniowo-siarczanowo-glinowych. Ta ostatnia grupa cementów jest coraz chętniej rozważaną alternatywą dla cementu portlandzkiego, ze względu na takie własności jak niższe zużycie energii w procesie produkcji, szybki czas wiązania czy duża odporność chemiczna.<sup>20</sup> YEL, znany zarówno jako składnik cementów i naturalnie występujący minerał, strukturalnie należy do rodziny sodalitu (SOD). SOD to krystalizujący w układzie regularnym ( $P43n$ ) glinokrzemian o składzie komórki  $\text{Na}_8[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}]\text{Cl}_2$ , i strukturze w której pozycje tetraedrycznie koordynowanych przez O atomów Si i Al wyznaczają naroża połączonych ścianami ściętych kubooktaedrów, zwanych jednostkami sodalitowymi, o średnicy około 7 Å. Jednostki te są centrowane przez aniony  $\text{Cl}^-$ , a kationy  $\text{Na}^+$  zajmują pozycje w pobliżu środków sześciokątnych ścian tychże jednostek. Topologia sieci SOD pozostaje stabilna w szerokim zakresie składów chemicznych, dzięki czemu istnieje wiele ciał stałych, których strukturę można formalnie wywieść z SOD poprzez podstawienie kationów  $\text{Na}^+$  (zazwyczaj kationami innych metali o niskich ładunkach), anionów  $\text{Cl}^-$  (np. innymi anionami halogenkowymi,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ), atomów T (np. przez B, P, Ga), a nawet atomów O (przez N lub Cl).<sup>21</sup> W kryształach o strukturze SOD istnieje cały szereg mechanizmów prowadzących do zmiany grupy przestrzennej kryształu (częściowa rotacja i deformacja jednostek  $\text{TO}_4$ , dystrybucja atomów różnych pierwiastków między pozycje T, okluzja w komorach sodalitowych molekuł o niskiej symetrii itd.), w konsekwencji czego symetria sieci może odbiegać od symetrii SOD, a nawet nie musi pozostawać w układzie regularnym.

<sup>19</sup>J. M. Soler *et al.*, *J. Phys.: Condens. Matter* **2002**, *14*, 2745-2779.

<sup>20</sup>M. C. G. Juenger, F. Winnefeld, J. L. Provis, J. H. Ideker, *Cem. Concr. Res.* **2011**, *41*, 1232-1243.

<sup>21</sup>W. Depmeier, *Rev. Mineral. Geochem.* **2005**, *57*, 203-240.

YEL jest analogiem SOD, w którym wszystkie pozycje T są obsadzone przez Al, a skład regularnej komórki o maksymalnej symetrii  $I\bar{4}3m$  wynosi  $\text{Ca}_8\text{Al}_{12}\text{O}_{24}(\text{SO}_4)_2$ . Możliwość krystalizacji YEL w układzie regularnym bywa jednak poddawana w wątpliwość i w literaturze proponowano kilka innych struktur YEL (tetragonalnych i rombowych). Na podstawie danych z dyfrakcji rentgenowskiej i neutronowej w części eksperymentalnej pracy [H3] stwierdzono, że w temperaturze pokojowej YEL krystalizuje w rombowej strukturze o symetrii  $Pcc2$  i zawartości komórki dwa razy większej niż dla komórki regularnej, natomiast w podwyższonej temperaturze (470 °C) zachodzi przemiana fazowa do struktury (pseudo)regularnej. Aby zbadać względną stabilność energetyczną różnych odmian polimorficznych YEL przeprowadziłem optymalizację geometrii na poziomie DFT/PBE dla kilku struktur. Jako wyjściowych geometrii w obliczeniach użyłem eksperymentalnych struktur z literatury: (i) regularnej  $I\bar{4}3m$ , (ii) rombowej  $Pcc2$  (wyznaczonej w eksperymentalnej części omawianej pracy), (iii) tetragonalnej  $P\bar{4}c2$ ,<sup>22</sup> a także (iv) struktur wygenerowanych przez odkształcenie wyjściowej struktury regularnej (np. przez rotację anionu  $\text{SO}_4^{2-}$ ). Dla zoptymalizowanych struktur ponadto obliczyłem energię dla komórek ściśniętych i rozciągniętych wokół minimum energii, a tak otrzymane punkty dopasowałem do wzoru Murnaghana<sup>23</sup> aby otrzymać krzywe energia–objętość komórki.

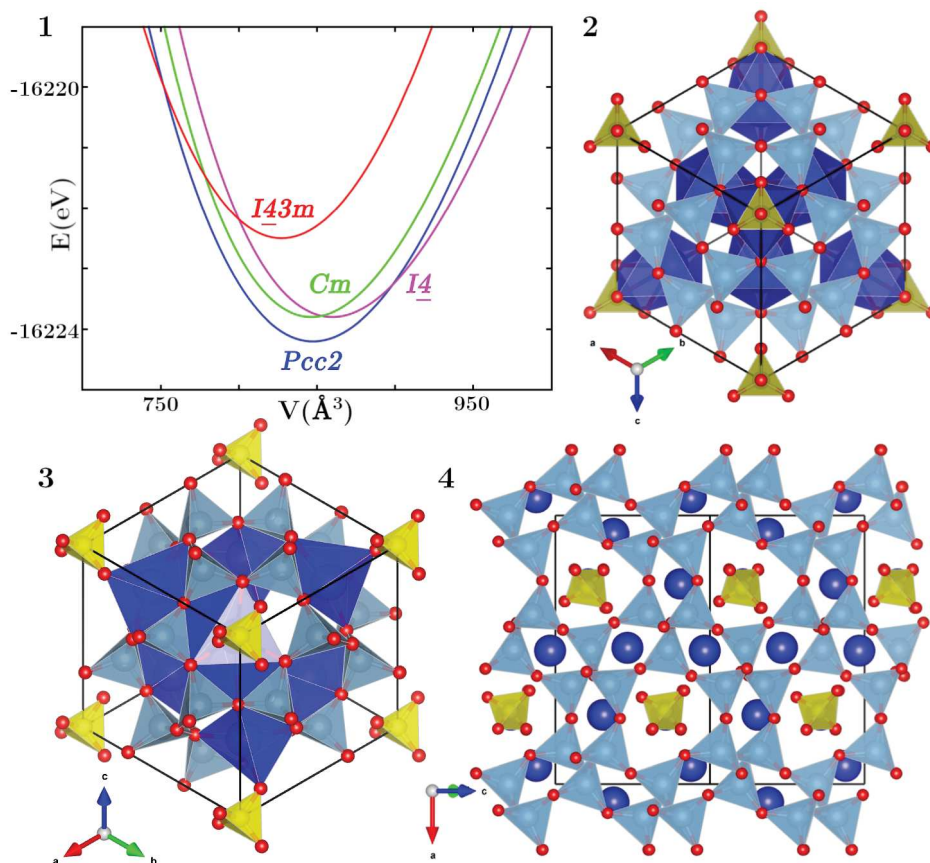
Zoptymalizowane struktury i krzywe energia–objętość są przedstawione na Rys. 4. Najbardziej stabilną formą YEL okazała się być struktura  $Pcc2$ , w zgodzie z danymi eksperymentalnymi. W procesie optymalizacji geometrii tetragonalna struktura  $P\bar{4}c2$  uzbieźniła się do struktury  $Pcc2$ . Warto zauważyć, że rombowa komórka  $Pcc2$  ma parametry bliskie tetragonalnej ( $a \approx b$ ), co może tłumaczyć najwyraźniej mylne przypisanie YEL struktury  $P\bar{4}c2$ . Ponadto, biorąc odkształconą geometrię komórki regularnej za wyjściową, otrzymałem z obliczeń dwie nowe struktury, o energii pośredniej między wartościami dla odmian rombowej i regularnej, mianowicie tetragonalną  $I\bar{4}$  i jednoskośną  $Cm$ . Tetragonalna komórka ma parametry bliskie regularnej ( $c \approx b = a$ ), co może sugerować, że regularna forma YEL obserwowana w podwyższonej temperaturze jest w rzeczywistości pseudoregularną strukturą o niższej symetrii. Jak widać na Rys. 4 krzywe energia–objętość najbardziej stabilnej formy  $Pcc2$  przecina się z odpowiednimi krzywymi dla odmian  $I\bar{4}3m$  i  $I\bar{4}$ , co sugeruje, że do przemiany z fazy rombowej do regularnej lub tetragonalnej można doprowadzić także poprzez odpowiednio zwiększenie lub obniżenie ciśnienia. Przewidziana na podstawie obliczeń jednoskośna struktura  $Cm$  nie została zaobserwowana eksperymentalnie: jak pokazują wyznaczone krzywe energia–objętość nie może zostać ona osiągnięta przez ekspansję lub kompresję najbardziej stabilnej fazy rombowej. Idealna symetria regularna w YEL jest możliwa tylko wtedy, gdy trzykrotne osie symetrii tetraedrów  $\text{SO}_4^{2-}$  pokrywają się z osiami symetrii sześciokątnych ścian jednostek sodalitowych. Takie ustawienie prowadzi jednak do niekorzystnych oddziaływań elektrostatycznych w jonowej sieci (tetraedry  $\text{SO}_4^{2-}$  dzielą ściany z koordynacyjnymi oktaedrami  $\text{CaO}_6$ ) i korzystniejsze energetycznie są konfiguracje o niższej symetrii, w której aniony siarczanowe uległy rotacji w stosunku do glinianowej sieci, a sama sieć uległa ekspansji.

Następna praca z tematyki krystalicznych glinianów w cementach, w której byłem głównym autorem części obliczeniowej, dotyczyła zagadnienia wpływu domieszkowania katoitu (KAT) jonami  $\text{Fe}^{3+}$  na jego ściśliwość. KAT,  $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_{(3-x)}(\text{OH})_{4x}$ ,  $1.5 \leq x \leq 3$ , jest minerałem z grupy granatów, krystalizującym w układzie regularnym ( $Ia\bar{3}d$ ).<sup>24</sup> Występuje

<sup>22</sup>Struktura  $I\bar{4}3m$  YEL: H. Saalfeld, W. Depmeier, *Krist. Tech.* **1972**, 7, 229;  $P\bar{4}c2$ : Z. Peixing et al., *Proceeding of 9th International Congress on the Chemistry of Cement* **1992**, 1, 201-208.

<sup>23</sup>F. D. Murnaghan, *Proc. Natl. Ac. Sci.* **1944** 30, 244-247. Użyta postać równania stanu:  $E(V) = E(V_0) - \frac{B_0 V_0}{B_0 - 1} + \frac{B_0 V}{B_0} \left( \frac{(V_0/V)^{B_0}}{B_0 - 1} + 1 \right)$ .

<sup>24</sup>G. A. Lager, W. G. Marshall, Z. Liu, R. T. Doves, *Am. Mineral.* **2005**, 90, 639-644.



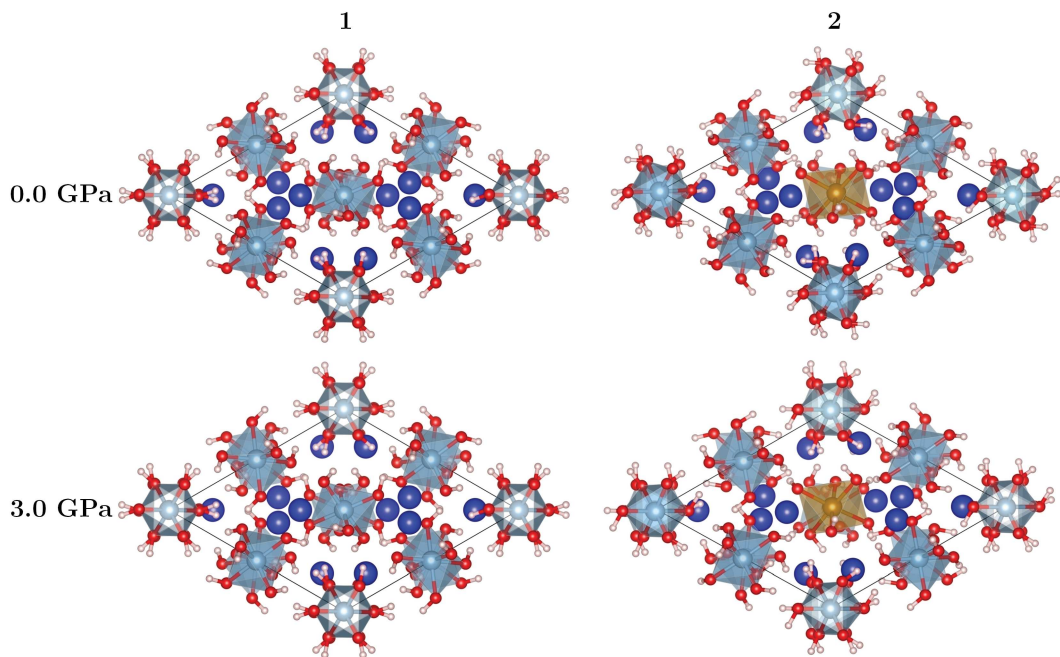
**Rysunek 4:** Wyniki DFT/PBE dla *ye'elimitu*: (1) zależność energii elektronowej od objętości komórki dla różnych odmian polimorficznych, (2) zoptymalizowana struktura regularna ( $I\bar{4}3m$ ), (3) tetragonalna ( $I\bar{4}$ ) i najbardziej stabilna odmiana rombowa ( $Pcc2$ ), o dwukrotnie większej zawartości komórki niż faza regularna. Kolory pierwiastków: S–żółty, Ca–ciemnoniebieski, Al–jasnoniebieski, O–czerwony.

on jako drugorzędny składnik w uwodnionych cementach portlandzkich, a jego w pełni glinowa, bezkrzemowa forma ( $C_3AH_6$  w notacji cementowej) jest głównym końcowym produktem uwadniania cementów wapieniowo-glinowych.<sup>25</sup>

W części eksperymentalnej pracy zmierzone zostały moduły objętościowe dla stechiometrycznego bezkrzemowego KAT ( $C_3AH_6$ ), jak i domieszkowanego jonami żelaza ( $Ca_3Al_{1.7}Fe_{0.3}(OH)_{12}$ ):  $Fe^{3+}$  często podstawia  $Al^{3+}$  w różnego rodzaju glinianach i glinokrzemianach. Punktem wyjściowym do obliczeń była wzięta z danych eksperymentalnych komórka prymitywna KAT o składzie  $Ca_{12}Al_8(OH)_{48}$  (o połowę mniejszej niż sześcienna komórka przestrzennie centrowana), w której jeden atom Al został podstawiony przez atom Fe (co dało zawartość Fe minimalnie mniejszą niż w próbce eksperymentalnej). Dla struktur stechiometrycznego i domieszkowanego Fe KAT zminimalizowałem energię komórek na poziomie DFT/PBE, a następnie przeprowadziłem szereg optymalizacji pozycji atomów dla komórek o ustalonych objętościach, mniejszych i większych od objętości komórki o minimalnej energii. Dla tak otrzymanych serii punktów dopasowałem krzywe energia–objętość, korzystając z równania Murnaghana trzeciego rzędu i wyznaczyłem moduły objętościowe B. Ponadto przeprowadziłem optymalizację obu form KAT pod ciśnie-

<sup>25</sup>E. L'Hôpital, B. Lothenbach, G. Le Saout, D. Kulik, K. Scrivener, *Cem. Concr. Res.* **2015**, *75*, 91-103; W. E. Lee et al., *Int. Mater. Rev.* **2001**, *46*, 145-166.





**Rysunek 5:** Zoptymalizowane na poziomie DFT/PBE struktury katoitu: (1) stechiometrycznego ( $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$ ) i (2) domieszkowanego Fe ( $\text{Ca}_3\text{Al}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}(\text{OH})_{12}$ ), bez i pod ciśnieniem hydrostatycznym 3.0 GPa. Kolory pierwiastków: Ca–ciemnoniebieski, Al–jasnoniebieski, O–czerwony, H–biały, Fe–brązowy (wiązania Ca–O pominięte dla lepszej czytelności rysunku). Rzut w kierunku  $[010]$  komórki prymitywnej regularnej sieci przestrzennie centrowanej.

niem hydrostatycznym 3 GPa. Obliczone wartości B są około 20% niższe od eksperymentalnych (co zapewne wynika z niedoszacowania siły wiązań przez gradientowy funkcjonal korelacyjno-wymienny), jednak prawidłowo zostaje oddany trend obniżenia wartości B dla KAT w wyniku domieszkowania Fe. Kompresja obu form KAT zachodzi głównie przez zmianę długości wiązań, bez względnego przemieszczenia wielościanów koordynacyjnych, jak widać na Rys. 5. Analiza sieci wiązań w obu formach KAT dla struktur równowagowych i skompresowanych pokazała, że zastąpienie oktaedru  $\text{Al}(\text{OH})_6^{3-}$  przez  $\text{Fe}(\text{OH})_6^{3-}$  prowadzi do wzmocnienia sieci wiązań wodorowych (skrócenie średniej długości wiązań o 0.3 Å i zwiększeniem średniej liczby tychże wiązań na atom H powyżej jedności), co odbywa się jednak kosztem osłabienia wiązań Ca–O (zwiększenie średniej długości wiązań o 0.02 Å i zmniejszenie średniej koordynacji Ca przez O poniżej ośmiokrotnej). Ten drugi efekt przeważa, co sprawia, że zwiększona ściśliwość wielościanów koordynacyjnych Ca–O obniża wartość B w domieszkowanym KAT. Średnie skrócenie wiązań Ca–O w KAT stechiometrycznym i domieszkowanym pod ciśnieniem 3 GPa wynoszą odpowiednio 0.025 i 0.040 Å, pozostałe typy wiązań skracają się o podobną wartość w obu badanych formach KAT. Również analiza ładunków Hirshfelda pokazała, że przepływ ładunków w sieciach obu form KAT poddanych ciśnieniu zachodzi głównie między atomami Ca i O.

### 2.2.3 Własności strukturalne, optyczne i magnetyczne pigmentów typu ultramaryn wyznaczone przy użyciu modeli periodycznych i klastrowych [H5, H8]

Ultramaryny (UM) są jednymi z najpowszechniej stosowanych pigmentów: jako minerał lazuryt były znane już w starożytności, od XIX wieku pigmenty ultramarynowe są również wytwarzane sztucznie.<sup>26</sup> UM są glinokrzemianami typu SOD (zobacz 2.2.2), a ich intensywna niebieska barwa UM pochodzi od rodnikowych anionów  $S_3^{\bullet-}$ , zastępujących aniony  $Cl^-$  w wyjściowej sieci SOD. Oprócz wzmiankowanego niebieskiego chromoforu  $S_3^{\bullet-}$  centra komór sodalitowych w UM może też zajmować żółty chromofor  $S_2^{\bullet-}$ , a także czerwony chromofor, zazwyczaj identyfikowany w literaturze jako cząsteczka lub anion złożony z czterech atomów S. Znane są też syntetyczne analogi UM, w których powyższe barwne układy wielosiarkowe są okludowane w komorach glinokrzemianów innych niż SOD.<sup>27</sup> Pomimo dużej liczby prac eksperymentalnych poświęconych UM, jak i prac teoretycznych nad rodnikami  $S_3^{\bullet-}$  (izolowanymi lub w formie małych modeli klastrowych z przeciwjonami),<sup>28</sup> brak było jak dotąd, co nieco zaskakujące, periodycznych obliczeń dla UM. Celem moich prac było wypełnienie tej luki, co udało mi się zrealizować z sukcesem, a efektem moich wysiłków są dwie samodzielne publikacje. Tematem pierwszej pracy ([H5]) była analiza strukturalnych i spektroskopowych własności niebieskich UM, dokonana przy użyciu modeli periodycznych i dużych modeli klastrowych, i konfrontacja tak otrzymanych wyników z dostępnymi danymi eksperymentalnymi. W pracy tej zawarłem też pewne wstępne wyniki dla żółtego chromoforu  $S_2^{\bullet-}$ , którego charakteryzacja eksperymentalna w UM jest przedmiotem pewnych kontrowersji. W drugiej pracy ([H8]) udało mi się wyjaśnić naturę chromoforu występującego w syntetycznych czerwonych UM, który dotychczas bywał rozmaicie identyfikowany jako jeden z izomerów bądź to rodnikowego jonu  $S_4^{\bullet-}$ , bądź cząsteczki  $S_4$ .

Optymalizację geometrii i obliczenia fononów w punkcie  $\Gamma$  na poziomie DFT z gradientowym funkcjonałem PBE dla periodycznych modeli UM przeprowadziłem za pomocą pakietu QUANTUM ESPRESSO,<sup>7</sup> korzystając z ultramiękkich pseudopotencjałów Vanderbilt<sup>29</sup> i przy energii obcięcia dla fal płaskich wynoszącej 40 Ry. Do próbkowania strefy Brillouina w pracy [H5] użyłem jednorodnej siatki  $2 \times 2 \times 2$  punktów  $k$ , w pracy [H8] uznałem za wystarczające ograniczenie próbkowania do punktu  $\Gamma$ .

Obliczenia wielkości spektroskopowych dla modeli klastrowych, wyciętych z uzbieżnionych periodycznych struktur, wykonałem przy pomocy pakietu do obliczeń molekularnych ORCA,<sup>30</sup> wykorzystującego bazy zlokalizowanych na atomach funkcji Gaussa. Zaletami używania tego typu baz są (i) możliwość jawnego traktowania elektronów rdzenia, dzięki dość dobremu odtworzeniu oscylującej części radialnej orbitali w pobliżu jądra przez niewielką liczbę funkcji bazy,<sup>31</sup> oraz (ii) stosunkowo niski koszt obliczeniowy całek dwuelektronowych, zwłaszcza wymiennych. Ten ostatni fakt umożliwia efektywną implementację bardziej zaawansowanych, niż półlokalne warianty DFT, metod wyznaczania struktury elektronowej w kodach używających baz gaussowskich, takich jak DFT z funkcjonałami hybrydowymi (zawierającymi domieszkę dokładnej energii wymiennej z metody Hartree–Focka) czy

<sup>26</sup> D. Reinen, G.-G. Lindner, *Chem. Soc. Rev.* **1999**, *28*, 75-84.

<sup>27</sup> S. Kowalak, A. Jankowska, S. Zeidler, A. B. Więckowski *J. Solid State Chem.* **2007**, *118*, 1119-1124.

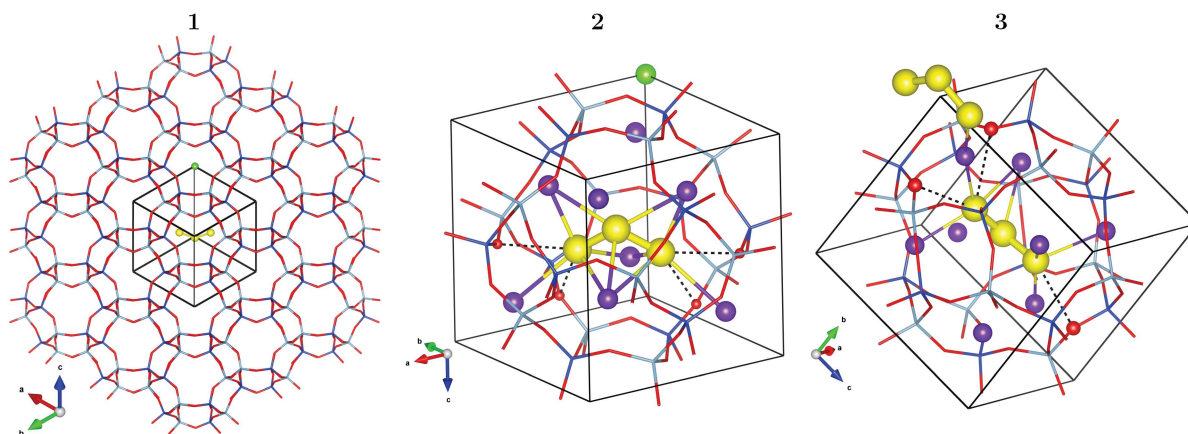
<sup>28</sup> M. W. Wong, *Top. Curr. Chem.* **2003**, *231*, 1-29; R. Steudel, *Top. Curr. Chem.* **2003**, *231*, 127-152; R. Steudel, T. Chivers, *Chem. Soc. Rev.* **2019**, *48*, 3279-3319.

<sup>29</sup> D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* **1990**, *41*, 7892-7895. Użyłem dosłownego tłumaczenia ang. terminu "ultrasoft".

<sup>30</sup> F. Neese, *Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci.* **2018**, *8*, e1327.

<sup>31</sup> Przynajmniej dla lekkich atomów, do opisu cięższych ( $Z > 40$ ) konieczne jest zastosowanie efektywnych potencjałów uwzględniających efekty relatywistyczne dla elektronów rdzenia lub jawne stosowanie relatywistycznych wariantów fizyki kwantowej.





**Rysunek 6:** Struktura niebieskich ultramaryn: (1) widok ogólny na regularną sieć SOD z zanurzonymi anionami (dla przejrzystości pominięte kationy  $\text{Na}^+$ , a anion  $\text{S}_3^-$  pokazany tylko dla jednej komórki), oraz zoptymalizowane na poziomie DFT/PBE: (2) najbardziej stabilny model o stechiometrii  $\text{Na}_8(\text{S}_3^-)\text{Cl-sod}$ , (3) najbardziej stabilny model  $\text{Na}_8(\text{S}_3^-)_2\text{-sod}$ , gdzie sod =  $(\text{Si}_6\text{Al}_6\text{O}_{24})^{6-}$ . Kolory pierwiastków: S–żółty, Na–fioletowy, Si–ciemnoniebieski, Al–jasnoniebieski, O–czerwony, H–biały, Cl–zielony.

różnych metod opartych na funkcjonalach funkcji falowej, określanych jako „metody chemii kwantowej”. W obliczeniach DFT stosowałem bazy o potrójnej kontrakcji (ang. “triple zeta”)

z funkcjami polaryzacyjnymi dla powłoki walencyjnej i dodatkowo funkcjami rozmytymi na atomach S wchodzących w skład rodnikowych anionów. Do wyznaczenia tensora  $g$  użyłem hybrydowego funkcjonału B3LYP<sup>32</sup>. Pionowe energie wzbudzeń elektronowych wyznaczyłem metodą zależnego od czasu DFT (TDDFT) przy użyciu hybrydowych funkcjonałów z poprawioną asymptotyką: CAM-B3LYP<sup>33</sup> w pracy [H5] i LC-BLYP<sup>34</sup> w pracy [H8]. Warto odnotować, że tylko te ostatnie funkcjonały były w stanie przewidzieć pozycje wzbudzeń elektronowych porównywalne z danymi eksperymentalnymi. Funkcjonały pozostałych typów (gradientowe lub hybrydowe) przewidywały dużą ilość najwyraźniej нефизycznych wzbudzeń z przeniesieniem ładunku pomiędzy sieciowymi atomami O a wielosiarkowymi chromoforami w obszarze niskich energii (bliskiej podczerwieni i optycznym). Ponadto w pracy [H8] dla  $\text{S}_4^{2-}$  i  $\text{S}_4$  wykonałem pomocnicze obliczenia struktury elektronowej wybranymi skorelowanymi metodami chemii kwantowej, mianowicie CCSD(T) (wariant metody sprzężonych klastrów) i CASSCF+NEVPT2 (wariant wielokonfiguracyjnej metody pola samouzgodnionego z perturbacyjnymi poprawkami drugiego rzędu), używając spolaryzowanych baz o poczwórnej kontrakcji (“quadruple zeta”), dodatkowo z funkcjami rozmytymi dla anionu  $\text{S}_4^{2-}$ .

W badaniach niebieskich UM ([H5]) optymalizacji na poziomie DFT/PBE poddałem łącznie dwanaście różnych wyjściowych modeli periodycznych, o następujących składach komórek: (i)  $\text{Na}_8(\text{S}_3^-)\text{Cl-sod}$ , (ii)  $\text{Na}_7(\text{S}_3^-)\text{-sod}$ , oraz (iii)  $\text{Na}_8(\text{S}_3^-)_2\text{-sod}$ , gdzie sod =  $(\text{Si}_6\text{Al}_6\text{O}_{24})^{6-}$ , i o różnych początkowych orientacjach  $\text{S}_3^-$ . Uzbiegły się one łącznie do dziesięciu nierównocennych, blisko położonych lokalnych minimów energii (różnice w energii całkowitej wynosiły zaledwie kilka kJ/mol na komórkę elementarną), z których sześć

<sup>32</sup>A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993** 98, 1372-1377; C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, 37, 785-789.

<sup>33</sup>T. Yanai, D. P. Tew, N. C. Handy, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, 393, 51-57.

<sup>34</sup>Y. Tawada, T. Tsuneda, S. Yanagisawa, T. Yanai, K. Hirao, *J. Chem. Phys.* **2004**, 120, 8425-8433.

najbardziej stabilnych (po dwa dla każdej rozważanej stechiometrii) poddałem bardziej szczegółowej analizie, a następnie użyłem do obliczeń klastrowych. Przykładowe struktury są pokazane na Rys. 6. Długości wiązań S–S wynosiły około 2.0 Å, a kąty walencyjne leżały w przedziale 108°–114°, zatem były nieznacznie niższe niż wartości przewidziane na poziomie DFT/PBE dla izolowanego rodnika  $S_3^{2-}$ , (odpowiednio 2.01 Å i 116.3°), i bliskie wartościom eksperymentalnym z absorpcyjnej spektroskopii rentgenowskiej (odpowiednio 2.05 Å i 110°).<sup>35</sup> Wiązanie między jonami  $Na^+$  a  $S_3^{2-}$  odbywa się głównie przez terminalne atomy S, dla których odległości Na–S wynoszą około 2.8 Å, natomiast odległości między atomami S a sieciowymi atomami O wynoszą co najmniej 3.1 Å. Najkrótsze odległości pomiędzy sąsiednimi jonami  $S_3^{2-}$  (tj. pomiędzy periodycznymi obrazami lub dwoma rodnikami w jednej komórce) są zawsze większe niż 6 Å. Warto zauważyć, że dokładne geometrie rodników  $S_3^{2-}$  w UM nie zostały wyznaczone krystalograficznie: jony te mogą przyjmować różne orientacje w sąsiadujących komorach sodalitowych i/lub być częściowo zastępowane przez inne aniony (np.  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $S^{2-}$ ), przez co nie dają wyraźnego wzoru dyfrakcyjnego.

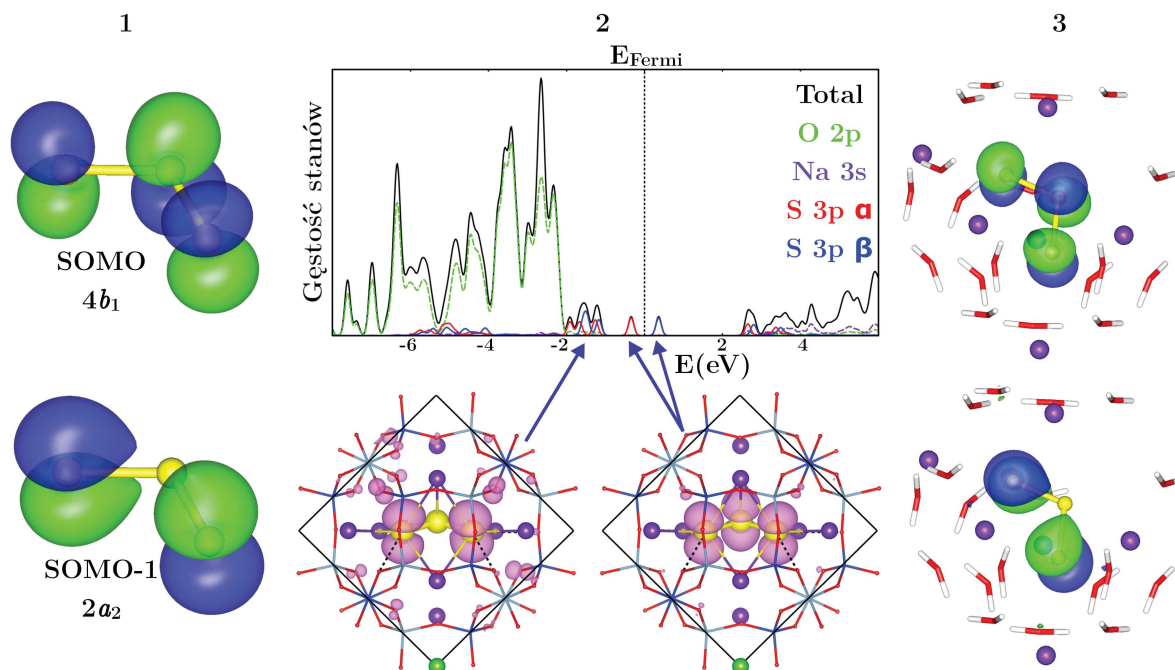
Analiza fononów w punkcie  $\Gamma$  pokazała, że drgania  $S_3^{2-}$  w UM są dość dobrze odseparowane od drgań sieci i mogą być interpretowane podobnie jak trzy drgania normalne nieliniowej trójatomowej cząsteczki. Harmoniczne częstości drgań otrzymane z obliczeń DFT/PBE bardzo dobrze zgadzają się z eksperymentalnymi częstościami wyznaczonymi z widm Ramana,<sup>36</sup> wynoszącymi odpowiednio 280, 540 i 580  $cm^{-1}$  dla drgań zginającego, rozciągającego symetrycznego i antysymetrycznego (wszystkie aktywne w widmie Ramana dla symetrii  $C_{2v}$  jonu  $S_3^{2-}$ ).<sup>26</sup> Odpowiednie drgania  $S_3^{2-}$  w UM miały częstości około 20–40  $cm^{-1}$  wyższe niż oscylacje rodnika w fazie gazowej, co jest efektem niewielkiego skrócenia wiązań S–S w UM. W niektórych modelach, wskutek sprzężenia drgań  $S_3^{2-}$  z drganiami sieci SOD, w wymienionych zakresach częstości mogłem zidentyfikować dodatkowe mody wibracyjne z wyraźnym udziałem wychyleń atomów S z położenia równowagi.

Interpretacje widm elektronowego rezonansu paramagnetycznego (EPR) i absorpcyjnej spektroskopii elektronowej w zakresie nadfioletu, optycznym i bliskiej podczerwieni (UV-Vis-NIR) oparłem o obliczenia pełnoelektronowe w zlokalizowanych bazach dla modeli klastrowych. Do standardowych obliczeń użyłem klastrow reprezentujących pojedynczą komorę sodalitową o sumarycznych wzorach  $[(S_3^{2-})Na_{(6-8)}(H_2O)_{(15-20)}]^{(5-7)+}$ : oprócz jednego rodnika w skład modelu wchodziły kationy  $Na^+$  i sieciowe atomy O, których wolne wiązania wysyciłem atomami H leżącymi na liniach wiązań O–Si/Al w periodycznej UM. Testowe obliczenia wykonane dla klastra uwzględniającego pełną glinokrzemianową jednostkę sodalitową ( $[(S_3^{2-})Na_8Si_{12}Al_{12}H_{24}O_{60}]^{5-}$ , atomy H wysycają wiązania terminalnych atomów O) wykazały, że dalsze zwiększanie rozmiarów modelu nie wpływa już znacząco na wyniki.

Własności paramagnetyczne rodnika  $S_3^{2-}$  są zdeterminowane przez charakter pojedynczo obsadzonego orbitalu molekularnego (SOMO), który dla symetrii  $C_{2v}$  anionu należy do reprezentacji nieprzywiedlnej  $4b_1$ , a własności optyczne dodatkowo przez leżący poniżej orbital (SOMO-1) należący do reprezentacji  $2a_2$ , oba orbitale przedstawione na Rys. 7: wzbudzenie elektronowe o długości fali około 600 nm, wywołujące intensywną niebieską barwę omawianego chromoforu, ma dominujący charakter przejścia  $4b_1 \rightarrow 2a_2$ . Struktura elektronowa swobodnych i zanurzonych w sieci SOD anionów  $S_3^{2-}$  jest podobna, ponie-

<sup>35</sup> M. T. Weller, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 4227–4240.

<sup>36</sup>Bezpośrednie porównywanie obliczonych w przybliżeniu harmonicznym częstości z eksperymentalnymi wartościami jest w ogólności niepoprawne, jednak dla silnych wiązań efekty anharmoniczne są często zaniedbywalne. Ponadto funkcjonały gradientowe zazwyczaj nieco zaniżają siłę wiązania, a w konsekwencji częstości harmoniczne, przez co błąd DFT w przybliżeniu gradientowym działa efektywnie jak poprawka anharmoniczna. Dla  $S_3^{2-}$  anharmoniczność jest faktycznie nieduża: J. A. Tossell, *Geochim. Cosmochim. Acta* **2012**, *95*, 79–92.



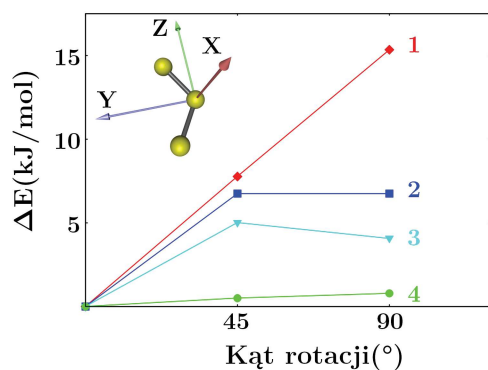
**Rysunek 7:** Porównanie własności elektronowych rodnika  $S_3^-$  w różnych modelach: (1) kontury orbitali molekularnych izolowanego jonu, pojedynczo obsadzonego (SOMO) i następnego leżącego poniżej (SOMO-1) najwyższego podwójnie obsadzonego orbitalu, symbole reprezentacji nieprzywiedlnych podane dla symetrii  $C_{2v}$ , (2) gęstości stanów, całkowita i rzutowane na stany atomowe, dla periodycznego modelu ultramaryny ( $Na_8S_3^- Cl$ -sod) z zaznaczonymi wkładami od pojedynczo obsadzonego i najwyższego podwójnie obsadzonego orbitalu krystalicznego, kontury kwadratów modułów orbitali wykreślone dla punktu  $\Gamma$ , (3) kontury SOMO i SOMO-1 dla modelu klastrowego. Kolory pierwiastków: S–żółty, Na–fioletowy, Si–ciemnoniebieski, Al–jasnoniebieski, O–czerwony, H–biały, Cl–zielony.

waż skutek dość dużej separacji przestrzennej, jak i w skali energii, orbitale graniczne tych rodników słabo nakładają się z orbitalami zlokalizowanymi na sieci SOD. Jedynymi wzbudzeniami optycznymi o dużej intensywności, przewidzianymi na poziomie DFT/CAM-B3LYP dla modeli klastrowych, są właśnie wzbudzenia o dominującym charakterze przejścia  $4b_1 \rightarrow 2a_2$  w obrębie rodnika  $S_3^-$ . Policzone energie tych przejść (580-645 nm) zgadzają się bardzo dobrze z danymi eksperymentalnymi (595-620 nm).<sup>26,28</sup> Wyjątkiem jest model z najbardziej odkształconym od idealnej symetrii  $C_{2v}$  rodnikiem (długości wiązań S–S wynoszą 1.987 i 2.019 Å), gdzie kształt SOMO wyraźnie odbiega od stanu  $4b_1$  symetrycznego jonu (ma odpowiednio charakter wiążący i antywiązący wzdłuż krótkiego i długiego wiązania), a przejście SOMO-1→SOMO jest wyraźnie przesunięte w stronę krótszych fal (537 nm). W niektórych niebieskich UM faktycznie obserwowano satelitarne linie około 540 nm,<sup>37</sup> które mogą pochodzić od silnie odkształconych od symetrii  $C_{2v}$  jonów  $S_3^-$ .

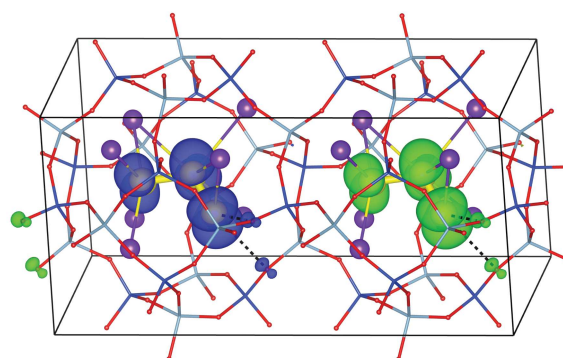
Główne składowe tensora  $g$ , a zatem i jego ślad,  $g_{iso}$ , wyznaczone na poziomie DFT/B3LYP<sup>38</sup> są praktycznie takie same dla izolowanego i zanurzonych rodników:  $g_{xx} = 2.002$ ,  $g_{yy} = 2.038$ ,  $g_{zz} = 2.059$ , ( $\pm 0.005$ ), orientację osi przedstawiłem na Rys. 8. Policzony na poziomie DFT/B3LYP ślad tensora ( $g_{iso} = 2.032 \pm 0.001$ ) bardzo dobrze zgadza się z danymi eksperymentalnymi (typowa wartość  $g_{iso}$  to 2.029).<sup>28</sup> W eksperymentach EPR dla UM

<sup>37</sup> K. Raulin et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 9253-9259.

<sup>38</sup> Składowe tensora  $g$  otrzymane na poziomie DFT/PBE przyjmują bardzo podobne wartości.



**Rysunek 8:** Oszacowanie energii rotacji ( $\Delta E$ )  $S_3^-$  wokół osi  $Y$  dla najbardziej stabilnych modeli ultramaryn o stechiometriach: (1)  $Na_8(S_3^-)Cl$ -sod, (2)  $Na_7(S_3^-)$ -sod i (3)  $Na_8(S_3^-)_2$ -sod. Ponadto (4) energia obrotu  $S_2^-$  wokół dowolnej osi prostopadłej do wiązania dla modelu  $Na_7(S_2^-)$ -sod. Jako poziom zerowy przyjęta energia zoptymalizowanej komórki dla każdego modelu.

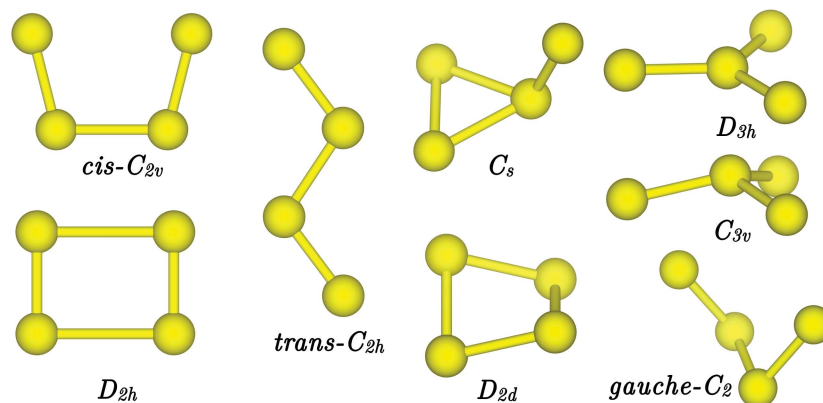


**Rysunek 9:** Gęstość spinowa dla antyferromagnetycznego stanu w modelu  $Na_7S_3^-$ -sod, w superkomórce otrzymanej przez podwojenie w kierunku najkrótszej odległości między atomami  $S$  periodycznych obrazów rodnika ( $6.405 \text{ \AA}$ ).

w temperaturze pokojowej obserwuje się zazwyczaj uśredniony sygnał przy  $g_{iso}$ , który, jeśli w ogóle daje się rozdzielić na składowe, to dopiero w temperaturze kilku K.<sup>39</sup> Uśrednianie sygnału w widmach EPR dla UM było tłumaczone jako efekt bądź to mobilności rodników wewnątrz komór sodalitowych,<sup>37</sup> bądź jako konsekwencja oddziaływania między spinami sąsiednich rodników.<sup>39</sup> Oba te wytłumaczenia poddałem weryfikacji metodami obliczeniowymi. Dla modeli zawierających dwa centra spinowe ( $Na_8(S_3^-)_2$ -sod i podwojona komórka  $Na_7(S_3^-)$ -sod) obliczyłem energię stanów o zgodnej orientacji obu spinów („ferromagnetyczny” tryplet) i o przeciwnej („antyferromagnetyczny” singlet o złamanej symetrii spinowej), zobacz Rys. 9. Energie odpowiednich par stanów okazały się być takie same (z dokładnością do  $10^{-3}$  kJ/mol), co wskazuje na brak oddziaływań między centrami spinowymi. Aby oszacować mobilność jonów  $S_3^-$  w komorach sodalitowych dla trzech periodycznych modeli niebieskich UM obliczyłem energię sieci z rodnikiem obróconym o 45 i 90° wokół osi  $Y$  tensora  $g$  (odpowiadającej osi  $C_2$  przy idealnej symetrii  $C_{2v}$ ) bez relaksacji reszty sieci. Ponieważ składowe  $g_{xx}$  i  $g_{zz}$  najbardziej odbiegają od  $g_{iso}$ , więc można założyć, że swoboda rotacji właśnie wokół osi  $Y$  ma decydujący wpływ na uśrednienie sygnału. Tak oszacowane bariery energetyczne rotacji, zaprezentowane na Rys. 8, wykazują dość duży rozrzut pomiędzy modelami (około 5-15 kJ/mol), co sugeruje, że zależnie od koordynacji przez kationy  $Na^+$ , ruchliwość rodników  $S_3^-$  w UM wykazuje dużą zmienność. Na podstawie powyższych wyników mogłem stwierdzić, że czynnikiem różnicującym uśrednianie sygnałów EPR dla UM są efekty związane z dynamiką  $S_3^-$  wewnątrz klatek SOD, a nie oddziaływanie wymienne między centrami spinowymi.

W ostatniej części omawianej pracy przedstawiłem wyniki analogicznych obliczeń przeprowadzonych dla periodycznych i klastrowych modeli UM zawierających żółty chromofor  $S_2^-$ , absorbujący światło przy długości fali około 400 nm, który często towarzyszy trójsiarkowym rodnikom w UM.<sup>28</sup> Układ ten okazał się dużo bardziej problematyczny dla obliczeń DFT z racji silnie wieloreferencyjnego charakteru struktury elektronowej, który nie mo-

<sup>39</sup> D. Arieli, D. E. W. Vaughan, D. Goldfarb, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5776-5788.

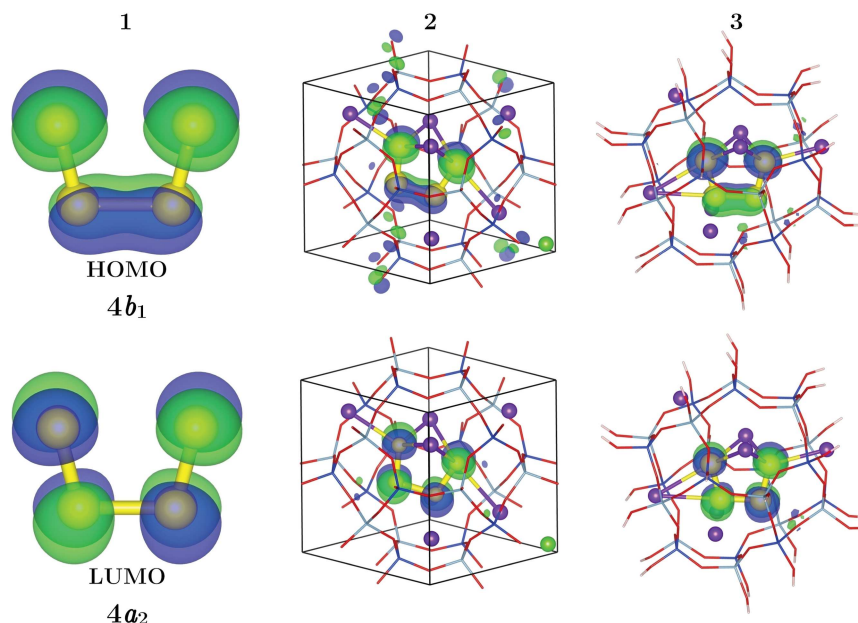


**Rysunek 10:** Izomery  $S_4/S_4^-$  rozważane w mojej pracy. Izomer  $D_{2h}$  na poziomie DFT jest stanem przejściowym między dwiema pseudorotowanymi strukturami  $C_{2v}$ . Struktura *gauche* o idealnej symetrii  $C_2$  jest niestabilna w fazie gazowej (zależnie od wyjściowego kąta torsyjnego uzbiegniata się do płaskich struktur  $C_{2v}$  lub  $C_{2h}$ ). Rozgałęzione izomery  $D_{3h}$  i  $C_{3v}$  są stabilne odpowiednio tylko dla obojętnej cząsteczki  $S_4$  i anionu  $S_4^-$ .

że być w pełni poprawnie opisany w jednowyznacznikowym przybliżeniu Kohna-Shama. Otwartą powłokę w izolowanym rodniku  $S_2^-$  stanowi podwójnie zdegenerowany orbital  $\pi^*(3p_x, 3p_y)^3$ , który po zanurzeniu w sieci UM ulega niewielkiemu rozszczepieniu. Stopień tego rozszczepienia, determinujący energię absorpcji światła widzialnego i składowe tensora  $g$ , wykazywał dużą zmienność zarówno w zależności od przyjętego modelu (lokalnej koordynacji przez jony  $Na^+$ ), jak i użytego do obliczeń funkcjonału korelacyjno-wymennego, co sprawia, że wiarygodność otrzymanych wyników ilościowych jest dyskusyjna. Niemniej ważnym jakościowym rezultatem tych wstępnych wyników jest spostrzeżenie, że własności optyczne i magnetyczne rodnika  $S_2^-$  wykazują dużo większą zależność od otoczenia niż ma to miejsce w wypadku rodnika  $S_3^-$ . Nie można wykluczyć, że  $S_2^-$  mogą być źródłem więcej niż jednego sygnału w widmie EPR, co może częściowo tłumaczyć trudności jakie napotymano z eksperymentalną identyfikacją tego rodnika.<sup>37</sup> Oszacowana bariera energetyczna rotacji dla modelu  $Na_7S_2^-$ -sod jest bliska zeru, co wskazuje, że już w niezbyt wysokich temperaturach sygnał EPR od rodników  $S_2^-$  w UM powinien być dynamicznie uśredniony.

Kolejna moja praca poświęcona UM ([H5]) miała za cel rozwikłanie zagadki tożsamości chromoforu absorbującego światło o długości fali około 520 nm, który odpowiada za barwę czerwonych UM (faktycznie mających różne odcienie fioletu lub różu, wskutek obecności domieszek barwiącego na niebiesko rodnika  $S_3^-$ ). Na podstawie fragmentarycznych danych ze spektroskopii Ramana oraz ograniczeń sterycznych nałożonych przez sieć SOD (cząsteczki  $S_n$ ,  $n \geq 5$  nie zmieściłyby się w komorze SOD) powszechnie identyfikuje się ten chromofor jako obojętną cząsteczkę  $S_4$  lub rodnikowy jon  $S_4^-$ .<sup>28</sup> Niektóre dane eksperymentalne, jak i zaawansowane obliczenia kwantowochemiczne<sup>40</sup> dla tetrasiarki w fazie gazowej wskazywały na obojętną cząsteczkę  $S_4$  o płaskiej strukturze o symetrii  $C_{2v}$  jako na czerwony chromofor, jednak identyfikacja  $S_4^-$  jako źródła koloru czerwonych UM pozostawała dość popularna w pracach eksperymentalnych. Celem mojej pracy było rozstrzygnięcie tych kontrowersji poprzez wykonanie obliczeń dla realistycznych modeli UM, zawierających  $S_4/S_4^-$  zanurzone w sieci SOD.

<sup>40</sup> M. W. Wong, R. Steudel, *Chem. Phys. Lett.* **2003**, 379, 162-169; J. Fabian, N. Komih, R. Linguerri, P. Rosmus, *J. Mol. Struct. THEOCHEM*, **2006**, 801, 63-69.



**Rysunek 11:** Orbitale graniczne układów zawierających *cis*- $C_{2v}$   $S_4$ : (1) najwyższy podwójnie obsadzony orbital (HOMO)  $4b_1$  i najniższy nieobsadzony orbital (LUMO)  $4a_2$  w izolowanej cząsteczce, (2) odpowiednie orbitale krystaliczne w periodycznym modelu  $Na_7S_4Cl$ -sod, oraz (3) odpowiednie orbitale w modelu klastrowym, użytym do obliczeń energii wzbudzeń elektronowych. W rodniku  $C_{2v}$   $S_4^{\bullet-}$  orbital  $4b_1$  jest pojedynczo obsadzonym orbitalem. Przejścia typu  $4b_1 \rightarrow 4a_2$  mają największe intensywności w tych układach.

Izomery cząsteczek  $S_4$  i  $S_4^{\bullet-}$ , jakie rozważałem, są przedstawione na Rys. 10. Stechiometrii periodycznych modeli czerwonych UM wynosiły: (i)  $Na_8S_4(S^{2-})$ -sod i  $Na_8S_4(Cl^-)$ -sod, dla sieci glinokrzemianowych z zanurzoną obojętną cząsteczką  $S_4$ , oraz (ii)  $Na_8(S_4^{\bullet-})(Cl^-)$ -sod i  $Na_7S_4^{\bullet-}$ -sod, dla sieci z rodnikowym anionem. Łącznie optymalizacji na poziomie DFT/PBE poddałem 35 różnych wyjściowych geometrii (różniących się składem, rodzajem izomeru i jego początkową orientacją w komórce SOD), z czego 18 finalnych struktur, o najniższych energiach dla danej stechiometrii i danego izomeru, użyłem do dalszych badań.

Zarówno dla obojętnej cząsteczki, jak i naładowanego ujemnie rodnika najbardziej stabilnym izomerem w fazie gazowej był *cis*- $C_{2v}$ , a drugim w kolejności izomer *trans*- $C_{2h}$ , oba o płaskiej strukturze. W wypadku  $S_4$  różnica energetyczna była wyraźna (*trans* około 40 kJ/mol mniej stabilny niż *cis*), a dla  $S_4^{\bullet-}$  oba izomery były praktycznie zdegenerowane (na poziomie DFT/PBE różnica energii była rzędu 1 kJ/mol). Dla molekuł  $S_4$  zanurzonych w sieci SOD izomer  $C_{2v}$  pozostaje najbardziej stabilnym, natomiast silnej destabilizacji ulega izomer  $C_{2h}$ . Dla zanurzonych w sieci SOD jonów  $S_4^{\bullet-}$  żadna z wyjściowych struktur  $C_{2h}$  nie została zachowana podczas optymalizacji, odkształcając się albo do struktury  $C_{2v}$ , lub do niepłaskiej konformacji *gauche*, niestabilnej w fazie gazowej. Również w wypadku modeli z obojętną cząsteczką  $S_4$  w jednym wypadku wyjściowy izomer *trans* uzbieźnił się do formy *gauche*.

Obliczenia własności spektroskopowych (UV-Vis-NIR i EPR) wykonałem używając modeli klastrowych, tym razem uwzględniających całą komorę sodalitową, o sumarycznych wzorach  $[S_4Na_{(7-8)}Si_{12}Al_{12}O_{60}H_{24}]^{(4-6)-}$ , gdzie wolne końcowe wolne wiązania terminalnych atomów O zostały zakończone atomami H. Najbardziej intensywne przejścia elektro-



nowe w  $S_4$  i  $S_4^{\bullet-}$  mają charakter wzbudzenia z najwyższego podwójnie obsadzonego orbitalu molekularnego do odpowiednio najniższego nieobsadzonego orbitalu molekularnego (przejście HOMO→LUMO) i pojedynczo obsadzonego orbitalu molekularnego (przejście SOMO-1→SOMO), orbitale są przedstawione na Rys. 11. Podobnie jak w wypadku chromoforu  $S_3^{\bullet-}$ , odpowiednie orbitale graniczne w modelach periodycznych i klastrowych są głównie zlokalizowane na fragmencie czterosiarkowym i przypominają odpowiednie orbitale molekularne dla izolowanych  $S_4/S_4^{\bullet-}$ . Analiza charakteru funkcji falowej wykazała niewielką niestabilność singlet–tryplet związaną ze stosunkowo niedużą przerwą HOMO–LUMO, w niektórych izomerach cząsteczki  $S_4$  (w tym w izomerze *cis*- $C_{2v}$ ), jednak efekt ten nie jest na tyle silny, aby negatywnie odbić się na jakości wyników DFT, co zgadza się z wynikami poprzednich prac teoretycznych dla  $S_4$ .<sup>40</sup> Dla obojętnej cząsteczki  $S_4$  odpowiednie energie wzbudzeń izolowanych i zanurzonych w sieci molekuł są zbliżone, natomiast w wypadku anionu  $S_4^{\bullet-}$  okluzja w sieci powoduje dość duże zmiany w energiach wzbudzeń ( $\approx 0.5$  eV) w stosunku do izolowanych anionów, co potwierdza konieczność należytego uwzględnienia wpływu środowiska w obliczeniowych badaniach naładowanych układów polisiarczkowych.<sup>41</sup> Jedynym izomerem obojętnej cząsteczki  $S_4$  silnie absorbującym światło o długości fali około 500 nm jest izomer  $C_{2v}$ , spośród jonów rodnikowych jedynie wysokoenergetyczne izomery  $C_s$  i  $C_{3v}$  (zależnie od modelu i poziomu teorii) absorbują w tym zakresie. Najbardziej stabilny izomer  $C_{2v}$  rodnika  $S_4^{\bullet-}$  wykazuje silną absorpcję w zakresie bliskiej podczerwieni.

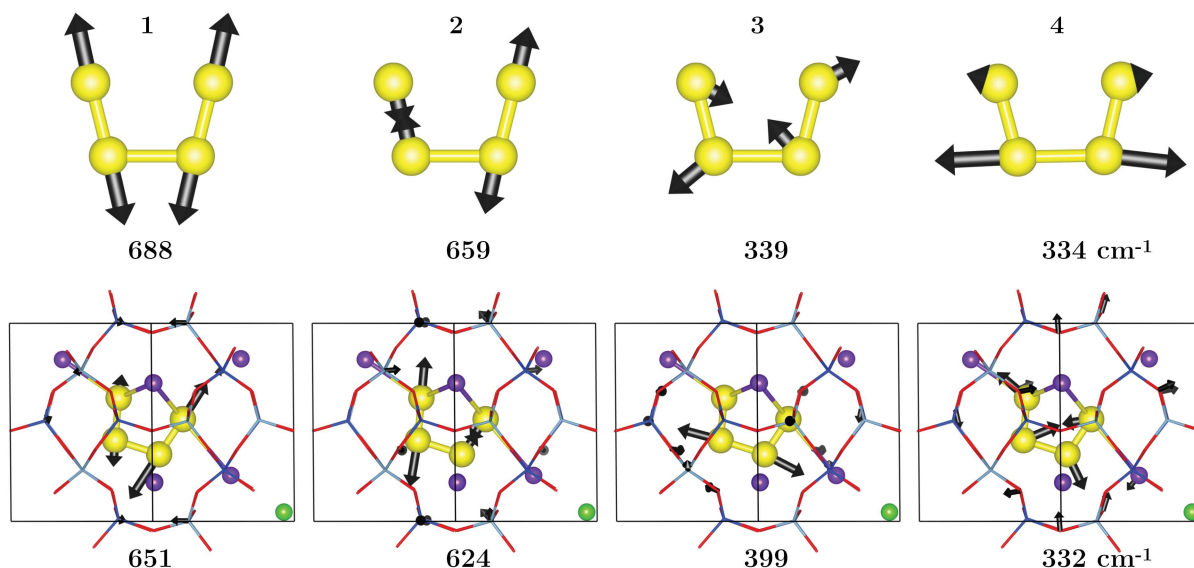
Ponadto dla izolowanych i zanurzonych w modelach klastrowych rodników  $S_4^{\bullet-}$  obliczyłem składowe tensora  $g$ . Wartość  $g_{iso}$  dla izomeru *cis*- $C_{2v}$  jest nieznacznie wyższa niż analogiczne wartości eksperymentalne dla znanego z niebieskich UM rodnika  $S_3^{\bullet-}$ , jednak główne składowe tensora  $g$  dla obu rodników ewidentnie różnią się między sobą. Również główne składowe tensora  $g$  poszczególnych izomerów  $S_4^{\bullet-}$  wykazują duże różnice, co wskazuje na potencjalne zastosowanie spektroskopii EPR do identyfikacji izomerów rodnika  $S_4^{\bullet-}$ .

Spośród analizowanych modeli UM z okludowanymi ugrupowaniami czterosiarkowymi najlepszą zgodność wyznaczonych częstości harmonicznymi z eksperymentalnymi danymi z rezonansowej spektroskopii Ramana stwierdziłem dla izomeru  $C_{2v}$  cząsteczki  $S_4$ . Czerwony chromofor w UM posiada drgania o częstościach 675, 655, 410 i 355  $cm^{-1}$ .<sup>42</sup> Częstości te, na podstawie obliczeń DFT/PBE, mogą być przypisane odpowiednio do przedstawionych na Rys. 12 drgań: (i) symetrycznego rozciągającego terminalne wiązania S–S i (ii) jego antysymetrycznego odpowiednika, (iii) antysymetrycznego zginającego w płaszczyźnie cząsteczki, oraz (iv) rozciągającego środkowe wiązanie S–S w cząsteczce *cis*- $C_{2v}$   $S_4$ . Warto zauważyć, że dwa ostatnie drgania wykazują przypadkową degenerację w fazie gazowej, znieśioną wskutek oddziaływanie z siecią SOD. Pozostałe izomery  $S_4/S_4^{\bullet-}$  nie wykazują drgań o wysokich częstościach (powyżej 650  $cm^{-1}$ ) i/lub w zakresie 300-400  $cm^{-1}$ .

Na podstawie omówionych wyników wykazałem, że jedynym dobrym kandydatem na czerwony chromofor w UM jest izomer *cis*- $C_{2v}$  obojętnej cząsteczki  $S_4$ , a spotykane czasem w literaturze przypisanie tego chromoforu do rodnika  $S_4^{\bullet-}$  jest nieprawidłowe. Ewentualna obecność jonu *cis*- $C_{2v}$   $S_4^{\bullet-}$  w UM może zostać stwierdzona na podstawie absorpcji w zakresie bliskiej podczerwieni lub sygnału EPR. Pokazałem też, że wpływ otoczenia może istotnie wpływać na pewne własności układów polisiarczkowych (zwłaszcza jonowych). Choć omówione studia koncentrują się na UM, to niektóre z moich wyników, dotyczących spektroskopowych własności  $S_4^{\bullet-}$ , mogą okazać się pomocne w badaniach innych układów, gdzie takie rodniki mogą występować, np. w bateriach z katodami siarkowymi.<sup>28</sup>

<sup>41</sup>R. Steudel, Y. Steudel, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 3162-3176.

<sup>42</sup>R. J. H. Clark, T. J. Dines, M. Kurmoo, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 2766-2772.



**Rysunek 12:** Cztery najwyższe mody wibracyjne dla izomeru  $C_{2v}$  cząsteczki  $S_4$  w fazie gazowej (górnny panel) i zanurzonej w sieci sodalitu (dolny panel, model  $Na_7S_4Cl$ -sod), wyznaczone na poziomie DFT/PBE w przybliżeniu harmonicznym: (1) symetryczne i (2) antysymetryczne drganie rozciągające terminalnych wiązań S-S, (3) antysymetryczne drgania zginające w płaszczyźnie cząsteczki, (4) drganie rozciągające środkowego wiązania S-S.

#### 2.2.4 Charakteryzacja struktury i harmoniczna analiza wibracyjna odmian polimorficznych $Ca_2SiO_4$ periodycznymi metodami DFT i MM [H6]

Ortokrzemian wapnia,  $Ca_2SiO_4$  (C2S), nazywany też belitem, stanowi około 20% masy suchego cementu portlandzkiego,<sup>43</sup> w ostatnich latach wzrosło też zainteresowanie cementami w których belit jest głównym składnikiem.<sup>44</sup> W oparciu o matryce C2S domieszkowane jonami lantanowców wytwarza się również luminofory.<sup>45</sup> Interesującą cechą C2S, wyróżniającą go spośród ternarnych soli o stechiometrii  $A_2BX_4$ , jest tworzenie w zakresie temperatur 500–1500° przynajmniej pięciu odmian polimorficznych,<sup>46</sup> zobacz Rys. 13. Większość związków typu  $A_2BX_4$  posiada jedynie dwie odmiany, niskotemperaturową rombowa i wysokotemperaturową heksagonalną.<sup>47</sup> Innymi ciekawymi własnościami C2S są (i) zmniejszanie objętości komórki odmian wysokotemperaturowych w stosunku do wyjściowej odmiany  $\gamma$  oraz (ii) temperaturowa histereza, przejawiająca się w formowaniu pośredniej odmiany  $\beta$  przy schładzaniu odmiany  $\alpha'_L$  do  $\gamma$ . Różne odmiany polimorficzne C2S wykazują różną reaktywność wobec wody, co jest ważnym zagadnieniem w technologii cementu. Najmniejszą aktywność hydrauliczną wykazuje najbardziej stabilna odmiana  $\gamma$ , dlatego zazwyczaj próbuje się zwiększyć stabilność szybciej wiążących wodę odmian wysokotem-

<sup>43</sup>S. Telshow, F. Frandsen, K. Theisen, K. Dam-Johansen, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2012**, *51*, 10983-11004.

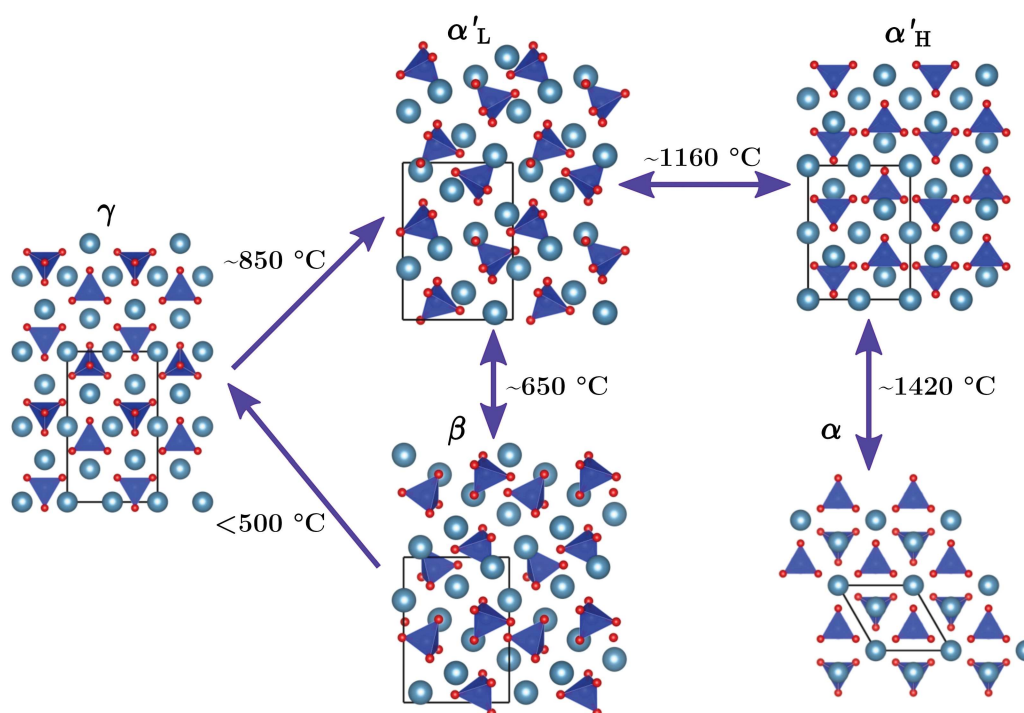
<sup>44</sup>A. Cuesta, A. Ayuela, M. A. G. Aranda, *Cement Concr. Res.* **2021**, *140*, 106319.

<sup>45</sup>J. S. Kum, Y. H. Park, S. M. Kim, J. C. Choi, H. L. Park, *Solid State Comm.* **2005**, *133*, 445-448; Y. Sato *et al. Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 7756-7759; A. Kalaji, M. Mikami, A. K. Cheetham, *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 3966-3975.

<sup>46</sup>Istnieją też doniesienia o szóstej odmianie, określanej jako  $x$ -C2S: M. Miyazaki, S. Yamazaki, K. Sasaki, H. Ishida, H. Toraya, *J. Am. Ceram. Soc.* **1998**, *81*, 1339-1343. Z racji dość skąpego, w porównaniu z pozostałymi fazami, materiału eksperymentalnego na temat tej odmiany, nie zajmowałem się nią.

<sup>47</sup>R. L. Withers, J. G. Thompson, B. G. Hyde, *Crystallogr. Rep.* **1989**, *2*, 27-63.





**Rysunek 13:** Struktury pięciu głównych odmian polimorficznych  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  (C2S), z zaznaczoną kolejnością i temperaturami przemian fazowych. Rzut w kierunku [100], poza fazą  $\alpha$ , rzutowaną w kierunku [001]. Kolory pierwiastków: Ca–jasnoniebieski, Si–ciemnoniebieski, O–czerwony.

peraturowych, bądź to przez domieszkowanie C2S (np. częściową wymianę  $\text{Ca}^{2+}/\text{SiO}_4^{2-}$  innymi kationami metali/oksoanionami) lub jego rozdrobnienie.

W ostatnich latach opublikowano szereg wyników obliczeniowych dla C2S, jednak każda z takich prac porusza jedynie pewne zagadnienia istotne dla technologii C2S (np. domieszkowanie C2S, adsorpcja wody), często skupiając się tylko na wybranych odmianach polimorficznych C2S (zazwyczaj na reaktywnej wobec wody odmianie  $\beta$ ) i/lub polegając na przybliżonych metodach MM.<sup>48</sup> Do głębszego zrozumienia fizykochemii C2S, zaskakująco złożonej jak na tak prosty związek, i użycia takiej wiedzy w praktycznych zagadnieniach pozostaje wciąż daleka droga. Omawiana poniżej praca, w której jestem głównym współautorem, jest pierwszym w literaturze systematycznym studium własności strukturalnych, energetycznych i wibracyjnych, otrzymanych z badań obliczeniowych zarówno na poziomie potencjałów międzyatomowych, jak i metod struktury elektronowej, dla wszystkich pięciu głównych odmian polimorficznych C2S. W moich badaniach skupiłem się na modelowaniu fazy objętościowej stechiometrycznego C2S, wychodząc z założenia, że zrozumienie własności takiego układu jest koniecznym etapem do wyjaśnienia bardziej realistycznych, ale i bardziej skomplikowanych zagadnień fizykochemii cementu, takich jak wpływ

<sup>48</sup>H. Manzano, J. S. Dolado, A. Ayuela, *Acta Mater.* **2009**, *57*, 1666-1674; N. A. Yamnova, N. V. Zubkova, N. N. Eremin, A. E. Zadov, V. M. Gazeev, *Crystallogr. Rep.* **2011**, *56*, 210-220; E. Durgun, H. Manzano, R. J. M. Pellenq, J. C. Grossman, *Chem. Mater.* **2011**, *24*, 1262-1267; Q. Wang *et al.*, *Cement Concr. Res.* **2014**, *57*, 28-32; J. Wen *et al.*, *J. Phys. Chem. A* **2015**, *119*, 8031-8039; Q. Wang, H. Manzano, Y. Guo, I. Lopez-Arbeloa, X. Shen, *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 19869-19875; P. Guo, B. Wang, M. Bauchy, G. Sant, *Cryst. Growth Des.* **2016**, *16*, 3124-3132; S. K. Saravana *et al.*, *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 24235-24245.

domieszkowania czy rozwinięcia powierzchni nanokrystalitów na stabilność odmian polimorficznych C2S.

Optymalizację geometrii periodycznych modeli i obliczenia krzywych dyspersji fononów wykonałem (i) na poziomie DFT, przy użyciu programu QUANTUM ESPRESSO,<sup>7</sup> zachowujących normę pseudopotencjałów,<sup>11</sup> gradientowego funkcjonału PBE,<sup>10</sup> dla energii obciążenia fal płaskich wynoszącej 80 Ry i automatycznie wygenerowanej siatki punktów w przestrzeni odwrotnej o wymiarze  $4 \times 4 \times 4$  (stałe sieciowe komórek w przestrzeni rzeczywistej leżą w przedziale 5-11 Å) oraz (ii) na poziomie MM, przy użyciu zaimplementowanych w programie GULP<sup>5</sup> polaryzowalnych potencjałów międzyatomowych.<sup>6</sup> Wyjściowe geometrie zostały oparte na dostępnych strukturach eksperymentalnych.<sup>49</sup>

Zoptymalizowane na poziomie DFT/PBE struktury niskotemperaturowej odmiany  $\gamma$  i średnotemperaturowej odmian  $\beta$  oraz  $\alpha'_L$  wykazują dobrą zgodność z danymi krystalograficznymi (parametry komórki i odległości międzyatomowe). Nieco większe rozbieżności istnieją dla stabilnych w wyższych temperaturach odmian  $\alpha'_H$  i  $\alpha$ , co może wynikać zarówno ze specyfiki dostępnych danych eksperymentalnych (np. struktura odmiany  $\alpha'_H$  została wyznaczona dla silnie domieszkowanego C2S), jak i z ograniczonych możliwości przybliżania tych struktur minimami energii elektronowej w temperaturze 0K, o czym poniżej. Uszeregowanie odmian C2S według ich stabilności energetycznych z obliczeń DFT ( $\gamma > \alpha'_L > \alpha'_H > \beta > \alpha_{\text{trigonal}} \gg \alpha_{\text{hexagonal}}$ ) zgadza się z eksperymentalną kolejnością przemian fazowych. Energia heksagonalnej struktury  $\alpha$  (w której wszystkie jednostki  $\text{SiO}_4$  są zorientowane jednakowo w kierunku osi  $c$ ) jest znacząco większa od energii odmiany trygonalnej. Nawet wzięwszy pod uwagę, że o stabilności odmian wysokotemperaturowych decydują różnice energii swobodnej, to jednak tak duża różnica w energii elektronowej (ponad 3 eV na komórkę  $\alpha$  o stechiometrii  $(\text{Ca}_2\text{SiO}_4)_2$ ) struktury trygonalnej i heksagonalnej wydaje się być trudna do przewyciężenia przez czynniki entropowe, co wskazuje, że spośród dwóch proponowanych struktur odmiany  $\alpha$  właściwą jest ta o symetrii trygonalnej. Porównanie odległości międzyatomowych między odmianami C2S wykazało, że: (i) długości wiązań Si–O zmieniają się nieznacznie ( $\sim 0.01$  Å) między odmianami C2S, (ii) wyraźne różnice ( $\sim 0.1$  Å) występują w średnich odległościach Ca–O, jak również w wartościach liczby koordynacyjnej Ca–O, która, poza odmianą  $\gamma$  często odbiega od "optymalnej" wartości 6,<sup>50</sup> (iii) wyraźnemu skróceniu w stosunku do fazy  $\gamma$  ( $\sim 0.1$  Å) ulegają również odległości między kationami  $\text{Ca}^{2+}$ , co było postulowane jako czynnik destabilizujący sieć i zwiększający aktywność wysokotemperaturowych odmian C2S wobec wody.<sup>51</sup> Analiza eksperymentalnych i zoptymalizowanych struktur wskazuje, że przemiany fazowe w C2S mają raczej charakter przemieszczeniowy, związany z względnymi przesunięciami warstw kationów  $\text{Ca}^{2+}$  i anionów  $\text{SiO}_4^{2-}$ , oraz rotacją tych ostatnich jonów.

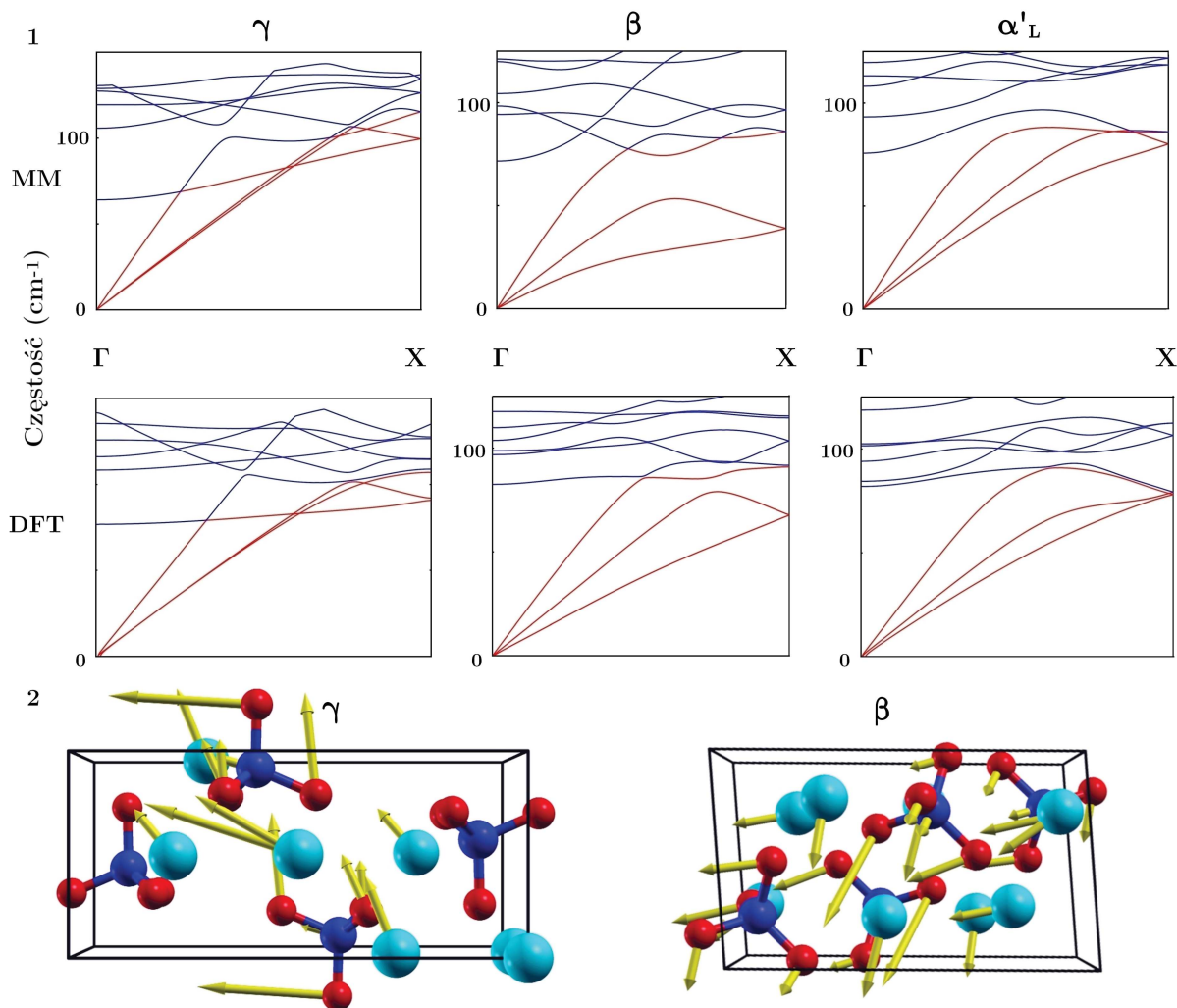
Spośród obliczonych na poziomie MM własności elastycznych dobrą zgodność z dostępnymi danymi eksperymentalnymi wykazują moduły Younga, natomiast moduł objętościowy jest prawie o jedną trzecią zaniżony w stosunku do dostępnych danych eksperymentalnych,<sup>52</sup> co można powiązać z tendencją stosowanych potencjałów międzyatomowych do zawyżania parametrów komórek.

<sup>49</sup>Krystalograficzne struktury odmian polimorficznych C2S pochodzą z prac –  $\gamma$  i  $\beta$ : W. G. Mumme, R. J. Hill, G. Bushnell-Wye, F. R. Segnit, *Neues Jahrb. Mineral., Abh.* **1995**, 169, 69-79;  $\alpha'_L$  i  $\alpha$ : W. G. Mumme, L. Cranswick, B. Chakoumakos, *Neues Jahrb. Mineral., Abh.* **1996**, 170, 171-188r;  $\alpha'_H$ : A. Cuesta, E. R. Losilla, M. A. G. Aranda, J. Sanz, *Cem. Concr. Res.* **2012**, 42, 598-606.

<sup>50</sup>Wartość zapewniająca lokalną elektroobojętność w połączonych narożami oktaedrach  $\text{CaO}_6$  według reguły Paulinga: L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* **1929**, 51, 1010-1026.

<sup>51</sup>K. H. Jost, B. Ziemer, R. Seydel, *Acta Crystallogr. B* **1977**, 33, 1696-1700.

<sup>52</sup>K. Velez, S. Maximilien, D. Damidot, G. Fantozzi, F. Sorrentino, *Cement Concr. Res.* **2001**, 31, 555-561; C. Remy, D. Andrault, M. Madon, *J. Am. Ceram. Soc.* **1997**, 80, 851-860.



**Rysunek 14:** Analiza wibracyjna dla trzech odmian polimorficznych C2S stabilnych poniżej 1000 °C,  $\gamma$ ,  $\beta$  i  $\alpha'_L$ : (1) otrzymane z obliczeń na poziomie mechaniki molekularnej (MM) i DFT/PBE, krzywe dyspersji dla fononów w kierunku  $\Gamma$ -X, mody akustyczne i optyczne zaznaczone odpowiednio na czerwono i niebiesko, (2) wychylenia atomów odpowiadające trzeciemu najniższemu modowi drgań w punkcie X dla  $\gamma$  i  $\beta$ : oba mody mają częściowo optyczny charakter, choć dla  $\beta$  atomy drgają zgodnie w fazie. Kolory pierwiastków: Ca-jasnoniebieski, Si-ciemnoniebieski, O-czerwony.

Analiza wibracyjna wykazała, że struktury  $\gamma$ ,  $\beta$  i  $\alpha'_L$  odpowiadają minimum energii elektronowej (wszystkie częstotliwości w punkcie  $\Gamma \geq 0$ ). Widma fononów dla tych trzech form C2S wykazują interesujące cechy, które mogą częściowo tłumaczyć bogatą krystalochemię C2S. Dla przedstawionych na Rys. 14 krzywych dyspersji fononów w kierunku  $\Gamma$ -X widać, że (i) najbardziej stabilna faza  $\gamma$  wykazuje sprzężenie między modami akustycznymi a optycznymi, co wskazuje na podatność do przejścia fazowego w podwyższonej temperaturze, (ii) fazy  $\beta$  i  $\alpha'_L$  wykazują wyraźne zmiękczenie (tj. obniżenie częstotliwości ze wzrostem wartości wektora falowego) modów akustycznych, choć o różnym charakterze (dla formy  $\beta$  najwyższa gałąź fononów akustycznych ma wyraźnie niemonotoniczny przebieg od połowy strefy Brillouina) - taki przebieg dyspersji fononów może tłumaczyć obserwowaną tendencję tych faz do tworzenia struktur modulowanych i zbliżniczeń oraz kruchość

odmiany  $\beta$ . Dla odmian C2S stabilnych w najwyższych temperaturach obliczenia wykazują obecność urojonych częstości, przy czym na poziomie DFT faza  $\alpha'_H$  wykazuje urojone częstości dla fononów akustycznych w punkcie  $\Gamma$ , a dla fazy  $\alpha$  dzieje się tak nawet dla najniższych fononów optycznych. Wynik ten wskazuje, że odmiany wysokotemperaturowe w ogóle nie są minimami energii elektronowej i mogą być minimami energii swobodnej w niezerowej temperaturze.

### 2.2.5 Adsorpcja CO na kwasowych centrach Brønsteda w zeolicie typu mazytu – periodyczne obliczenia DFT [H7]

Zeolity to szeroka grupa krystalicznych, mikroporowatych glinokrzemianów szkieletowych,<sup>53</sup> o ogólnym wzorze  $M_{x/n}^{x+}[Al_xSi_yO_{2(x+y)}] \cdot zH_2O$ . Zeolity o danym typie struktury glinokrzemianowego szkieletu mogą pozostawać stabilne w szerokim zakresie stosunków Si:Al i dla różnego rodzaju pozasiściowych kationów  $M^{x+}$ , zobojętniających podstawienie jonów  $Si^{4+}$  przez  $Al^{3+}$ .<sup>54</sup> Spośród licznych zastosowań zeolitów w procesach katalizy heterogenicznej i adsorpcji szczególnie ważną rolę odgrywają kwasowe formy zeolitów, czyli takie w których pozasiściowymi kationami są jony  $H^+$ , związane z sieciowymi atomami O: zeolity kwaśne są bowiem podstawowymi katalizatorami, wykorzystywanymi w przemyśle petrochemicznym w procesach produkcji paliw.<sup>55</sup>

Ostatnia praca wchodząca w skład osiągnięcia naukowego, w której byłem głównym autorem obliczeń DFT, poświęcona była badaniom kwaśnych form zeolitów typu mazytu (MAZ) [H7]. MAZ jest zeolitem krystalizującym w układzie heksagonalnym, posiadającym jednowymiarowy system porów (wzdłuż krystalograficznej osi  $c$ ) o dużej średnicy (7.2 Å). Zainteresowanie zeolitami tego typu wzrosło po obserwacji, że adsorpcja cząsteczek CO na kwaśnym, zdealuminowanym MAZ prowadzi do wyjątkowo dużego (380  $cm^{-1}$ ) przesunięcia ku czerwieni drgań grup OH.<sup>56</sup> Przesunięcie ku czerwieni drgań grup OH po adsorpcji cząsteczki CO (będącej zasadą Lewisa) jest powszechnie traktowane jako wskaźnik siły kwasowości centrów Brønsteda w zeolitach, i chociaż nie jest to jedyny taki wskaźnik, a także krytykowany przez niektórych autorów,<sup>57</sup> to niewątpliwie skala efektu obserwowanego w dealuminowanym MAZ świadczy o jego silnej kwasowości. Co ciekawe, w MAZ oprócz grup OH o anomalnie dużym przesunięciu zaobserwowano również drugie pasmo grup OH o mniejszym przesunięciu (280  $cm^{-1}$ ),<sup>56</sup> bliższym typowym przesunięciom obserwowanym w kwaśnych zeolitach (około 300  $cm^{-1}$ ).<sup>58</sup> Celem mojej pracy była identyfikacja różnych centrów kwasowych Brønsteda w MAZ i wyjaśnienie różnic między nimi.

Optymalizację geometrii periodycznych modeli na poziomie DFT wykonałem za pomocą programu QUANTUM ESPRESSO,<sup>7</sup> używając funkcjonału PBE<sup>10</sup> i ultramiękkich pseudopotencjałów Vanderbilta,<sup>29</sup> przy energii obciążenia fal płaskich ustalonej na 400 eV i próbkowaniu strefy Brillouina ograniczonym do punktu  $\Gamma$ . Jako modelu zdealuminowanego MAZ użyłem heksagonalnej komórki podwojonej wzdłuż najkrótszej stałej sieciowej  $c$ , w której jedna z pozycji T została zastąpiona przez atom Al, a do jednego z atomów O w tetraedrze glinowym został przyłączony jon  $H^+$ , co dało stechiometrię superkomórki  $Si_{71}AlO_{144}H$ . W MAZ istnieją 2 różne typy krystalograficzne atomów T i 6 pozycji atomów

<sup>53</sup>Tekto(glino)krzemiany lub (gliny)krzemiany szkieletowe to takie, w których każdy tetraedr  $TO_4$  łączy się z czterema innymi tetraedrami poprzez tlenowe naroża.

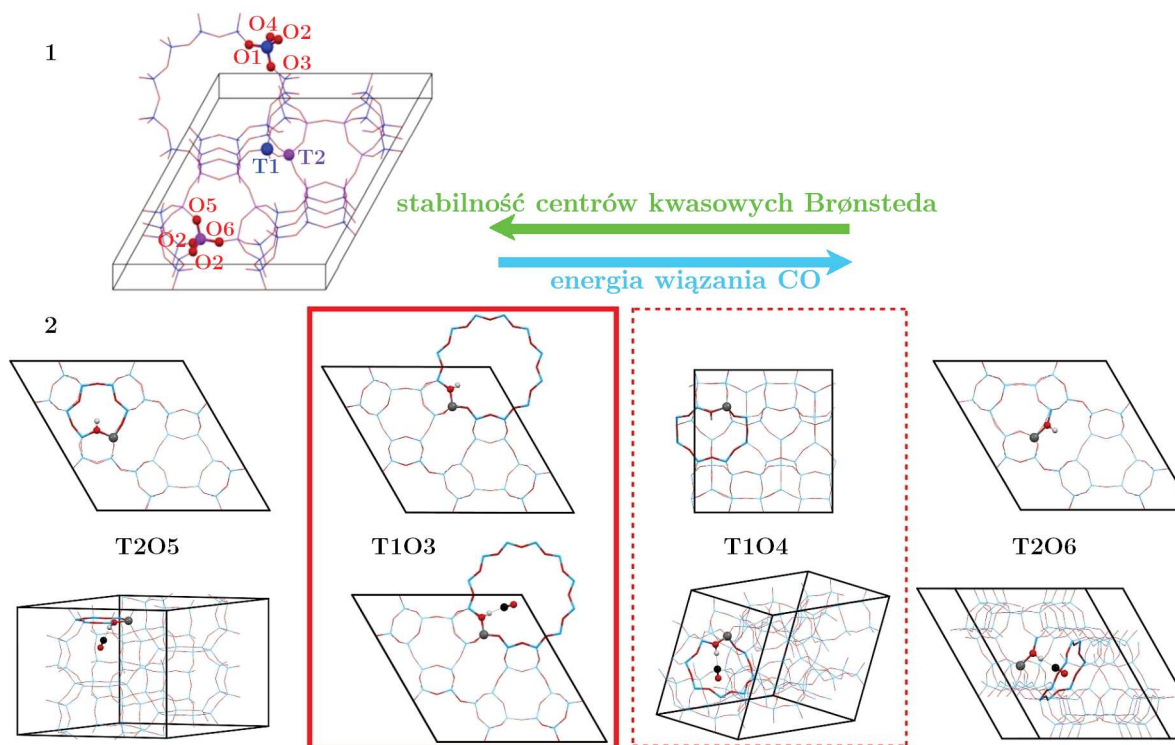
<sup>54</sup>J. Weitkamp, *Solid State Ion.* **2000**, *131*, 175-188.

<sup>55</sup>A. Primo, H. Garcia, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 7548-7561.

<sup>56</sup>R. A. Shigeishi, B. H. Chiche, F. Fajula, *Micropor. Mesopor. Mat.* **2001**, *43*, 211-226.

<sup>57</sup>E. G. Derouane, *et al. Cat. Rev. Sci. Eng.* **2013**, *55*, 454-515; C. O. Areán *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 10129-10141.

<sup>58</sup>C. O. Areaán, *J. Mol. Struct.* **2008**, *880*, 31-37.



**Rysunek 15:** Adsorpcja CO na centrach kwasowych Brønsteda w zeolicie typu mazzytu (MAZ). (1) Schemat heksagonalnej komórki MAZ z zaznaczonymi krystalograficznymi pozycjami atomów T i O. Atomy w pozycjach T1 i T2 zaznaczone odpowiednio kolorami niebieskim i fioletowym, atomy O czerwonym. (2) Zoptymalizowane na poziomie DFT/PBE wybrane modele kwaśnego MAZ przed i po adsorpcji CO. Pasma OH o dużym i mniejszym przesunięciu ku czerwieni po związaniu cząsteczki CO zostały przypisane odpowiednio do modelu T1O3 (adsorpcja CO w głównym porze MAZ) i T1O4 (adsorpcja w mniejszej komorze bocznej). Kolory pierwiastków: C–czarny, O–czerwony, Si–niebieski, Al–szary, H–biały.

O, co daje – przy założeniu, że proton zawsze przyłączony jest do jednego z atomów O w tetraedrze  $\text{AlO}_4$  – 7 różnych typów centrów kwasowych Brønsteda, mianowicie T1O(1-4) i T2O(2,5,6), gdzie TxOy oznacza odpowiednio krystalograficzne pozycje zajmowane przez atom Al i sprotonowany atom O, zobacz Rys. 15. Przyjęte modele pozostają w zgodzie z wynikami badań dyfrakcyjnych i spektroskopowych zdealuminowanego MAZ, pokazującymi że zachowuje on strukturę krystaliczną sieci typu MAZ, a częstości drgań grup OH ( $3700\text{ cm}^{-1} <$ ), na których adsorbowany jest CO, odpowiadają drganiom grup OH mostkujących atomy T (a nie np. drganiom grup silanolowych wokół defektów sieci po usunięciu części Al).<sup>59</sup> Częstości drgań grup OH zostały wyznaczone na podstawie zaproponowanej przez Nachtigalla i współpracowników metody linowego skalowania częstości z długości wiązań OH, uwzględniającej poprawki anharmoniczne i pozwalającej uniknąć kosztownej obliczeniowo analizy wibracyjnej.<sup>60</sup> Rozważałem tylko wiązanie cząsteczki CO przez koniec węglowy (gdzie znajduje się wolna para elektronowa) do protonu, gdyż takie oddziaływanie jest energetycznie korzystniejsze i tego typu karbonylki przeważają w kwaśnych zeolitach.<sup>58,60</sup>

Kolejność energetyczna zoptymalizowanych struktur z różnymi typami centrów Brønsteda wygląda następująco: T2O5 > T1O3 = T2O2  $\approx$  T1O2 > T1O1 = T1O4  $\gg$  T2O6,

<sup>59</sup> M. Gackowski *et al.*, *Appl. Catal. A* **2019**, 578, 53-62.

<sup>60</sup> P. Nachtigall *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, 11, 791-802.

przy czym obniżenie energii wobec najbardziej stabilnego centrum T2O5 jest nieduże (w granicach 10 kJ/mol), za wyjątkiem najmniej stabilnego T2O6 (mniej stabilny o 30 kJ/mol). W tym ostatnim wypadku wyraźnie mniejsza stabilność tego centrum kwasowego może wynikać z wymuszonej przez strukturę sieci dużej wartości kąta Al–O–Si (149°), wyraźnie większej niż analogiczne wartości dla pozostałych centrów (129–136°). Wartości energii wiązania CO przez centra kwasowe wykazują trend T1O1  $\approx$  T1O3 > T2O6  $\approx$  T1O4 > T1O2  $\approx$  T2O5 > T2O2. Z grubsza zatem zdolność do wiązania CO wykazuje trend przeciwny do wzrostu stabilności grup OH, nie jest to jednak proste odwrócenie tego ostatniego trendu. Optymalna geometria układu H $\cdots$ CO jest bliska liniowej i energia wiązania CO jest niższa tam, gdzie oddziaływanie ze ścianami poru zeolitów wymusza duże odchylenia (>10°) kąta H–C–O od 180°. Przyjąłem, że obserwowane drgania grup OH, na których zachodzi adsorpcja CO, pochodzą od tych centrów Brønsteda, które są na tyle stabilne, aby być w znaczącym stopniu obsadzone w wyjściowym MAZ i zarazem wciąż wiązać dość silnie cząsteczkę CO. Interpretując pasma eksperymentalne odrzuciłem zatem najbardziej stabilne centrum T2O5, gdzie adsorpcja CO jest związana z zerwaniem wewnątrzsieciwego wiązania wodorowego OH $\cdots$ O, centrum T2O2, gdzie wskutek bliskości przeciwległej ściany poru addukt H $\cdots$ CO nie może przyjąć struktury liniowej, jak i centrum T2O6, gdzie CO jest wiązane dość silnie, ale sama stabilność grupy OH jest niska.

Ostatecznie zaproponowałem następujące przypisanie pasm grup OH: (i) pasmo o dużym przesunięciu ku czerwieni może pochodzić od centrów T1O3 i T1O1, gdzie zaadsorbowana cząsteczka celuje w okno głównego poru MAZ, a kompleks H $\cdots$ CO ma strukturę liniową (obliczone przesunięcie to 360 cm<sup>-1</sup>), (ii) pasmo o mniejszym przesunięciu pochodzi od centrum T1O4, gdzie cząsteczka CO znajduje się wewnątrz mniejszej komory, a struktura H $\cdots$ CO jest bardziej zgięta (obliczone przesunięcie wynosi 315 cm<sup>-1</sup>).

## 2.2.6 Podsumowanie

Moim osiągnięciem naukowym jest cykl artykułów naukowych poświęconych wyznaczaniu metodami obliczeniowymi własności strukturalnych, elektronowych i spektroskopowych wybranych materiałów o dużym znaczeniu praktycznym, opartych o połączenia Si–O i/lub Al–O: cementów krzemianowych [H1,H2,H6] i glinianowych [H3,H4], pigmentów ultramarynowych [H5,H8] oraz katalitycznych zeolitów [H7]. Dzięki zastosowaniu różnych technik obliczeniowych, (głównie różnych wariantów teorii funkcjonału gęstości, ale też mechaniki molekularnej i metod chemii kwantowej) otrzymałem wiele nowych wyników, będących istotnym wkładem do wiedzy o tych materiałach, które pozwoliły wyjaśnić szereg dyskutowanych i niedostatecznie zbadanych eksperymentalnie kwestii z dziedziny fizyki i chemii glinokrzemianów, a w niektórych wypadkach przedstawić nowe propozycje badań eksperymentalnych i ich interpretacji.

- Na podstawie pierwszych w literaturze symulacji widm  $^{29}\text{Si}$  NMR dla periodycznych modeli żelu C–S–H wykazałem, że uwodnione cementy portlandzkie mają strukturę bardziej przypominającą tobermoryt  $14\text{\AA}$  niż jennit [H1].
- Pokazałem, że analiza składowych tensora przesunięcia chemicznego  $^{29}\text{Si}$  NMR w żelu C–S–H umożliwia jednoznaczną identyfikację tetraedrów krzemianowych o różnym stopniu kondensacji, nawet przy niewielkich różnicach w izotropowym przesunięciu chemicznym, co może być wykorzystane w przyszłych badaniach eksperymentalnych cementów [H2].
- Potwierdziłem niestabilność regularnej struktury ye’elimitu ze względu na odkształcenie do struktury rombowej lub tetragonalnej, oraz zaproponowałem kolejną możliwą odmianę polimorficzną ye’elimitu krystalizującą w układzie jednoskośnym, jak dotąd nie zaobserwowaną eksperymentalnie [H3].
- Wyjaśniłem obniżenie modułu objętościowego katoitu domieszkowanego Fe jako wynik zwiększonej ściśliwości wielościanów koordynacyjnych Ca–O, rekompensujący z nawiązka wzmocnienie sieci wiązań wodorowych [H4].
- W pierwszych w literaturze periodycznych i klastrowych studiach nad ultramarynami pokazałem, że rodniki  $\text{S}_3^-$  okludowane w sąsiednich komorach sodalitowych nie oddziałują ze sobą wymiennie, ich własności elektronowe i strukturalne w małym stopniu zależą od oddziaływania z siecią, natomiast różne lokalne otoczenia rodników  $\text{S}_3^-$  mogą wpływać na dynamikę rotacji okludowanych jonów, co tłumaczy obserwacje pasm EPR o odmiennym uśrednienia sygnału.
- Na podstawie periodycznego modelowania  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  pokazałem, że odmiany polimorficzne o niższej stabilności energetycznej i większej reaktywności względem wody wykazują duże odstępstwa od okatedrycznej koordynacji Ca–O i zmiękczenie fononów akustycznych w kierunku odpowiadającym względnym przesunięciom jonów  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{SiO}_4^{2-}$  [H6].
- Wykazałem, na podstawie pierwszych w literaturze periodycznych obliczeń DFT dla zeolitu typu mazzytu, że dwa obserwowane w spektroskopii IR pasma grup OH w tym zeolicie pochodzą od centrów kwasowych ułożonych w porach zeolitu o różnym rozmiarze [H7].
- Dzięki pierwszym w literaturze periodycznym i klastrowym obliczeniom DFT dla modeli czerwonych ultramaryn potwierdziłem identyfikację czerwonego chromoforu

w tych układach jako płaskiej cząsteczki  $S_4$  o symetrii  $C_{2v}$ , pokazałem wpływ otoczenia na (de)stabilizację różnych izomerów  $S_4$  i  $S_4^{\bullet-}$  w fazie skondensowanej, jak też podałem charakterystyczne cechy widm UV-Vis-NIR i EPR jonów  $S_4^{\bullet-}$ , co powinno ułatwić eksperymentalną weryfikację obecności tych rodników [H8].



### 3 Informacja o wykazywaniu się istotną aktywnością naukową realizowaną w więcej niż jednej instytucji naukowej

W latach 2010–2013 przebywałem na stażu podoktorskim w DONOSTIA INTERNATIONAL PHYSICS CENTER, gdzie w grupie prof. Andresa Ayuela zajmowałem się modelowaniem własności strukturalnych i spektroskopowych materiałów cementowych. Współpracę tę kontynuujemy do dziś, a pięć prac będących jej efektem włączyłem do cyklu badawczego.

W moim obecnym miejscu zatrudnienia, INSTYTUCIE FIZYKI PAN wspieram wynikami obliczeniowymi prowadzone w grupie SL 1.2 badania eksperymentalne nad kompleksami metali przejściowych o znaczeniu biologicznym: badania te są prowadzone we współpracy z prof. Martą Strugą z WYDZIAŁU MEDYCZYNY WARSZAWSKIEGO UNIwersYTETU MEDYCZNEGO (nowe substancje farmakologiczne), oraz prof. Wiesławą Ferenc z WYDZIAŁU CHEMII UNIwersYTETU MARIII CURIE-SKŁODOWSKIEJ (kompleksowania metali przez herbicydy). Za jedną z tych prac wraz z pozostałymi współautorami otrzymałem nagrodę grupową trzeciego stopnia rektora Warszawskiego Uniwersytetu Medycznego.

W ramach udziału w projekcie EAgle odbyłem w 2015 wizytę badawczą w SYNCHROTRONIE ALBA gdzie byłem jednym z dwóch prowadzących warsztaty „Wien2k & Turbomole Workshop”: wygłosiłem 4 wykłady i współprowadziłem 10 godzin ćwiczeń z modelowania molekularnego. Efektem wizyty była również kontynuacja współpracy z prof. Miguelem Arandą (nasza pierwsza wspólna praca powstała w trakcie mojego stażu podoktorskiego) i nawiązanie współpracy z prof. Ericiem Pellegrinem, co zaowocowało dwiema publikacjami, z których jedną włączyłem do osiągnięcia naukowego.

Współpraca naukowa z prof. Ewą Brocławik (promotor mojej pracy doktorskiej) i prof. Jerzym Datką z INSTYTUTU KATALIZY I FIZYKOCHEMII POWIERZCHNI PAN IM. JERZEGO HABERA, zaowocowała dwiema oryginalnymi pracami, z których jedną włączyłem do prezentowanego osiągnięcia naukowego, oraz artykułem przeglądowym. Ponadto dwukrotnie prezentowałem wyniki na organizowanych przez Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni PAN konferencjach (2018 i 2019), a w 2017 roku wygłosiłem wykład na seminarium instytutowym tej jednostki.

## 4 Informacja o osiągnięciach dydaktycznych, organizacyjnych oraz popularyzujących naukę

### Działalność dydaktyczna

1. 08.-09.**2015** Współpiekun letnich praktyk studenckich w Instytucie Fizyki PAN, grupa SL-1.2. Tematyka praktyk: "Charakteryzacja bioaktywnych materiałów organicznych i metalo-organicznych za pomocą technik spektroskopowych i modelowania molekularnego".
2. 16-20.11.**2015** Wykładowca i prowadzący ćwiczenia w ramach warsztatu "*Wien2k & Turbomole Workshop*", synchrotron ALBA, Barcelona.  
Wykłady: (i) "Exploring Potential Energy Surface", (ii) "Hartree-Fock method and beyond", (iii) "Chemically biased introduction to Density Functional Theory", (iv) "Introduction to Turbomole package";  
10 godzin dydaktycznych ćwiczeń komputerowych z programem Turbomole.
3. 07.**2016** Współpiekun letnich praktyk studenckich w Instytucie Fizyki PAN, grupa SL-1.2. Temat praktyk: "Widma XPS, UV-Vis i FTIR kwasu 4-bromofenoksyoctowego i jego kompleksu z nikiem".
4. 01.**2019** Udział w prowadzeniu warsztatów dla uzdolnionej młodzieży szkół średnich w Instytucie Fizyki PAN, grupa SL-1.2. Temat zajęć: "Synteza bioaktywnych kompleksów metali i ich charakteryzacja za pomocą spektroskopii IR"

### Działalność organizacyjna

Członek komitetu organizacyjnego warsztatu "*Workshop on Molecular Simulation and Drug Design*", 08-11.09.**2015**, Instytut Fizyki PAN, Warszawa (w ramach projektu EAgLE).

## 5 Pozostałe osiągnięcia naukowo-badawcze

### Artykuły opublikowane przed uzyskaniem tytułu doktora

- [D1] E. Broclawik, **P. Rejmak**, P. Kozyra, J. Datka, “DFT quantum chemical modeling of the interaction of alkenes with Cu<sup>+</sup> sites in zeolites”, *Catalysis Today* **2006**, *114*, 162–168,  
IF<sub>2021</sub> = 6.562, liczba cytowań = 13.
- [D2] **P. Rejmak**, M. Sierka, J. Sauer, “Theoretical studies of Cu(I) sites in faujasite and their interaction with carbon monoxide”, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2007**, *9*, 5446–5456,  
IF<sub>2021</sub> = 3.945, liczba cytowań = 36.
- [D3] E. Banach, P. Kozyra, **P. Rejmak**, E. Broclawik, J. Datka, “Cobalt cationic sites in ferrierites: QM/MM modeling”, *Catalysis Today* **2008**, *137*, 493–497,  
IF<sub>2021</sub> = 6.562, liczba cytowań = 7.
- [D4] **P. Rejmak**, E. Broclawik, K. Gora-Marek, M. Radon, J. Datka, “Nitrogen Monoxide Interaction with Cu(I) Sites in Zeolites X and Y: Quantum Chemical Calculations and IR Studies”, *Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112*, 17998–18010,  
IF<sub>2021</sub> = 4.177, liczba cytowań = 28.

### Artykuły opublikowane po uzyskaniu tytułu doktora, nie wchodzące w skład osiągnięcia naukowego

- [P1] **P. Rejmak**, M. Mitoraj, E. Broclawik, “Electronic view on ethene adsorption in Cu(I) exchanged zeolites”, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2010**, *12*, 2321–2330.  
IF<sub>2021</sub> = 3.945, liczba cytowań = 17, autor korespondencyjny.
- [P2] M. T. Klepka, A. Drzewiecka-Antonik, A. Wolska, **P. Rejmak**, K. Ostrowska, E. Hejchman, H. Kruszewska, A. Czajkowska, I. Mlynarczyk Bialy, W. Ferenc, “Synthesis, structural studies and biological activity of new Cu(II) complexes with acetyl derivatives of 7-hydroxy-4-methylcoumarin”, *Journal of Inorganic Biochemistry* **2015**, *145*, 94–100.  
IF<sub>2021</sub> = 4.336, liczba cytowań = 20.
- [P3] M. Radon, **P. Rejmak**, M. Fitta, M. Balanda, J. Szklarzewicz, “How can [Mo<sup>IV</sup>(CN)<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>, an apparently octahedral (d)<sup>2</sup> complex, be diamagnetic? Insights from quantum chemical calculations and magnetic susceptibility measurements”, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2015**, *17*, 14890–14902.  
IF<sub>2021</sub> = 3.945, liczba cytowań = 8.
- [P4] A. Drzewiecka-Antonik, W. Ferenc, A. Wolska, M. T. Klepka, B. Cristovao, J. Sarzynski, **P. Rejmak**, D. Osypiuk, “The Co(II), Ni(II) and Cu(II) complexes with herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid - Synthesis and structural studies”, *Chemical Physics Letters* **2017**, *667*, 192–198.  
IF<sub>2021</sub> = 2.719, liczba cytowań = 18.
- [P5] M. T. Klepka, A. Wolska, A. Drzewiecka-Antonik, **P. Rejmak**, K. Hatada, G. Aquilanti, “XAFS study of bioactive Cu(II) complexes of 7-hydroxycoumarin derivatives in organic solvents”, *Chemical Physics Letters* **2017**, *673*, 113–117.  
IF<sub>2021</sub> = 2.719, liczba cytowań = 1.

- [P6] A. Drzewiecka-Antonik, A. E. Koziol, **P. Rejmak**, K. Lawniczak-Jablonska, L. Nittler, T. Lis, “Novel Ba(II) and Pb(II) coordination polymers based on citric acid: Synthesis, crystal structure and DFT studies”, *Polyhedron* **2017**, *132*, 1–11.  
IF<sub>2021</sub> = 2.975, liczba cytowań = 8.
- [P7] A. Drzewiecka-Antonik, W. Ferenc, **P. Rejmak**, A. Wolska, M. T. Klepka, B. Cristovao, B. Mirosław, J. Sarzynski, D. Osypiuk, “Coordination environment of new Co(II), Ni(II) and Cu(II) complexes with 4-bromophenoxyacetic acid: Structural, spectroscopic and theoretical studies”, *Polyhedron* **2017**, *133*, 54–62.  
IF<sub>2021</sub> = 2.975, liczba cytowań = 7.
- [P8] A. Drzewiecka-Antonik, **P. Rejmak**, M. T. Klepka, A. Wolska, P. Pietrzyk, K. Stępień, G. Sanna, M. Struga, “Synthesis, structural studies and biological activity of novel Cu(II) complexes with thiourea derivatives of 4-azatricyclo[5.2.1.0(2,6)]dec-8-ene-3, 5-dione”, *Journal of Inorganic Biochemistry* **2017**, *176*, 8–16.  
IF<sub>2021</sub> = 4.336, liczba cytowań = 15.
- [P9] M. T. Klepka, A. Drzewiecka-Antonik, A. Wolska, **P. Rejmak**, M. Struga, “Structural studies of Cu(II) complexes with coumarin acid derivatives obtained using direct and electrochemical synthesis”, *Chemical Physics Letters* **2018**, *691*, 190–195.  
IF<sub>2021</sub> = 2.719, liczba cytowań = 5.
- [P10] A. Bielenica, A. Drzewiecka-Antonik, **P. Rejmak**, J. Stefanska, M. Kolinski, S. Kmiecik, B. Lesyng, M. Włodarczyk, P. Pietrzyk, M. Struga, “Synthesis, structural and antimicrobial studies of type II topoisomerase-targeted copper(II) complexes of 1,3-disubstituted thiourea ligands”, *Journal of Inorganic Biochemistry* **2018**, *182*, 61–70.  
IF<sub>2021</sub> = 4.336, liczba cytowań = 14.
- [P11] **P. Rejmak**, J. Datka, E. Broclawik, “Fine speciation of active sites in zeolites by a CO probe: Dynamics and IR frequencies”, *International Journal of Quantum Chemistry* **2018**, *118*, e25873.  
IF<sub>2021</sub> = 2.437, liczba cytowań = 6.
- [P12] K. Lawniczak-Jablonska, A. Wolska, P. Kuzmiuk, **P. Rejmak**, K. Kosiel, “Local atomic order of the amorphous TaOx thin films in relation to their chemical resistivity”, *RSC Advances* **2019**, *9*, 35727–35734.  
IF<sub>2021</sub> = 4.036, liczba cytowań = 4.
- [P13] E. Pellegrin, V. Perez-Dieste, C. Escudero, **P. Rejmak**, N. Gonzalez, A. Fontseré, J. Prat, J. Fraxedas, S. Ferrer, “Water/methanol solutions characterized by liquid  $\mu$ -jet XPS and DFT—The methanol hydration case”, *Journal of Molecular Liquids* **2020**, *300*, 112258.  
IF<sub>2021</sub> = 6.633, liczba cytowań = 4.
- [P14] A. Drzewiecka-Antonik, **P. Rejmak**, M. Klepka, A. Wolska, A. Chrzanowska, M. Struga, “Structure and anticancer activity of Cu(II) complexes with (bromophenyl)thiourea moiety attached to the polycyclic imide”, *Journal of Inorganic Biochemistry* **2020**, *212*, 111234.  
IF<sub>2021</sub> = 4.336, liczba cytowań = 7.

- [P15] E. Broclawik, P. Kozyra, M. Mitoraj, M. Radoń, **P. Rejmak**, “Zeolites at the Molecular Level: What Can Be Learned from Molecular Modeling”, *Molecules* **2021**, *26*, 1511.  
IF<sub>2021</sub> = 4.927, liczba cytowań = 1, artykuł przeglądowy.

## Rozdział w książce

E. Broclawik, M. Mitoraj, **P. Rejmak**, A. Michalak, “From electron density flow towards activation: Metal sites in zeolites from the combined Extended Transition State (ETS) Method and the Natural Orbitals for Chemical Valence (NOCV) perspective” in *Handbook of Inorganic Chemistry Research*, (Ed.: D. Morrison), Chemistry Research and Applications, **2010**, pp. 361–383.  
Liczba cytowań = 3.

## Działalność recenzencka

1. *Nature Communications* **2015**
2. *Journal of Physical Chemistry C* **2016**
3. *Construction and Building Materials* **2019**
4. *Solid State Communications* **2020**
5. *Applied Surface Science* **2020**

## Seminaria i wykłady

- [S1] “QM/MM studies on Cu(I) sites in zeolites and their interactions with small molecules”, seminarium Donostia International Physics Center, Donostia-San Sebastián, 25.03.2010.
- [S2] “Theoretical <sup>29</sup>Si NMR in hydrated Portland cement”, *2nd nanoIKER Workshop*, Bizkaia Science and Technology Park, Derio, 10.06.2013.
- [S3] “Modelowanie centrów Cu(I) w zeolitach i ich oddziaływań z małymi cząsteczkami metodami QM/MM”, Seminarium Rentgenowskie, Instytut Fizyki PAN, Warszawa, 14.01.2014.
- [S4] “Exploration of Potential Energy Surface”, Seminarium Rentgenowskie, Instytut Fizyki PAN, Warszawa, 25.03.2014.
- [S5] “Hartree-Fock Method and Boldly Beyond”, Seminarium Rentgenowskie, Instytut Fizyki PAN, Warszawa, 15.04.2014.
- [S6] “Crash Course in The Density Functional Theory”, Seminarium Rentgenowskie, Instytut Fizyki PAN, Warszawa, 13.05.2014.
- [S7] “Basics of UV-Vis Absorption Spectroscopy”, Seminarium Rentgenowskie, Instytut Fizyki PAN, Warszawa, 16.03.2015.
- [S8] “Modelowanie katalitycznych centrów Cu(I) w zeolitach metodami QM/MM”, seminarium Oddziału Fizyki Materii Skondensowanej, Instytut Fizyki Jądrowej im. Henryka Niewodniczańskiego PAN, Kraków, 15.02.2016.

- [S9] “Badania strukturalne bioaktywnych kompleksów Cu(II) metodami obliczeniowymi i absorpcyjnej spektroskopii rentgenowskiej”, seminarium Instytutu Katalizy i Fizykochemii Powierzchni im. Jerzego Habera PAN, Kraków, 29.11.2017.
- [S10] “Computational studies on blue and red ultramarines”, seminarium Zakładu Chemii Teoretycznej, Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński, Kraków, 26.01.2022.

### Ustne komunikaty konferencyjne

- [O1] **P. Rejmak**, J. S. Dolado, M. J. Stott, A. Ayuela, “<sup>29</sup>Si NMR spectroscopy on cements: A theoretical study on CSH gel”, *1st Baskrete Open Days*, Donostia-San Sebastián, 13-14.03.2012.
- [O2] **P. Rejmak**, J. S. Dolado, M. J. Stott, A. Ayuela, “Computational study on <sup>29</sup>Si NMR in hydrated Portland cement”, *VIIIth Symposium on Nuclear Magnetic Resonance in Chemistry, Physics and Biological Sciences*, Warszawa, 26-28.09.2012.
- [O3] **P. Rejmak**, J. S. Dolado, M. J. Stott, A. Ayuela, “<sup>29</sup>Si chemical shifts anisotropies in hydrated calcium silicates: A computational study”, *2nd Baskrete Open Days*, Donostia-San Sebastián, 28-29.05.2013.
- [O4] **P. Rejmak**, J. S. Dolado, M. J. Stott, A. Ayuela, “Computational <sup>29</sup>Si NMR in hydrated Portland cement”, *Current Trends in Theoretical Chemistry VI*, Kraków, 01-05.09.2013.
- [O5] **P. Rejmak**, J. S. Dolado, M. J. Stott, A. Ayuela, “Symulowanie widm <sup>29</sup>Si NMR dla cementu portlandzkiego”, *VII Ogólnopolskie Sympozjum “Nauka i Przemysł”*, Lublin, 10-12.06.2014.
- [O6] **P. Rejmak**, A. Drzewiecka-Antonik, M. Klepka, A. Wolska, P. Pietrzyk, M. Struga, “Determining the structure of novel bioactive Cu(II)-thiourea complexes by combined XAFS spectroscopy, laboratory techniques and DFT calculations”, *XII Krajowe Sympozjum Użytkowników Promieniowania Synchrotronowego KSUPS’17*, Gdańsk, 04-07.09.2017.
- [O7] **P. Rejmak**, A. Drzewiecka-Antonik, M. Klepka, A. Wolska, P. Pietrzyk, M. Struga, “Refining the structures of novel Cu(II) bioactive complexes: XAFS spectroscopy, laboratory techniques and DFT calculations”, *17th International Conference on X-ray Absorption Fine Structure*, Kraków, 22-27.07.2018.
- [O8] **P. Rejmak**, M. Gackowski, Ł. Kuterasiński, J. Podobiński, B. Sulikowski, J. Datka, E. Broclawik, “Physicochemical and catalytic properties of active sites in hierarchical mazzite revealed by IR and NMR spectroscopies combined with DFT modeling”, *51 Ogólnopolskie Kolokwium Katalityczne*, Kraków, 13-14.03.2019.
- [O9] **P. Rejmak**, “Rozwiązanie zagadki czerwonego chromoforu w pigmentach typu ultramaryn metodami obliczeniowymi”, *IV Ogólnopolskie Forum Chemii Nieorganicznej*, Toruń, 07-09.09.2021.

### Inne osiągnięcia

Ponad 15 plakatów prezentowanych osobiście na konferencjach krajowych i zagranicznych.

Nagroda grupowa trzeciego stopnia rektora Warszawskiego Uniwersytetu Medycznego za pracę opublikowaną w *J. Inorg. Biochem* 2017, 176, 8.