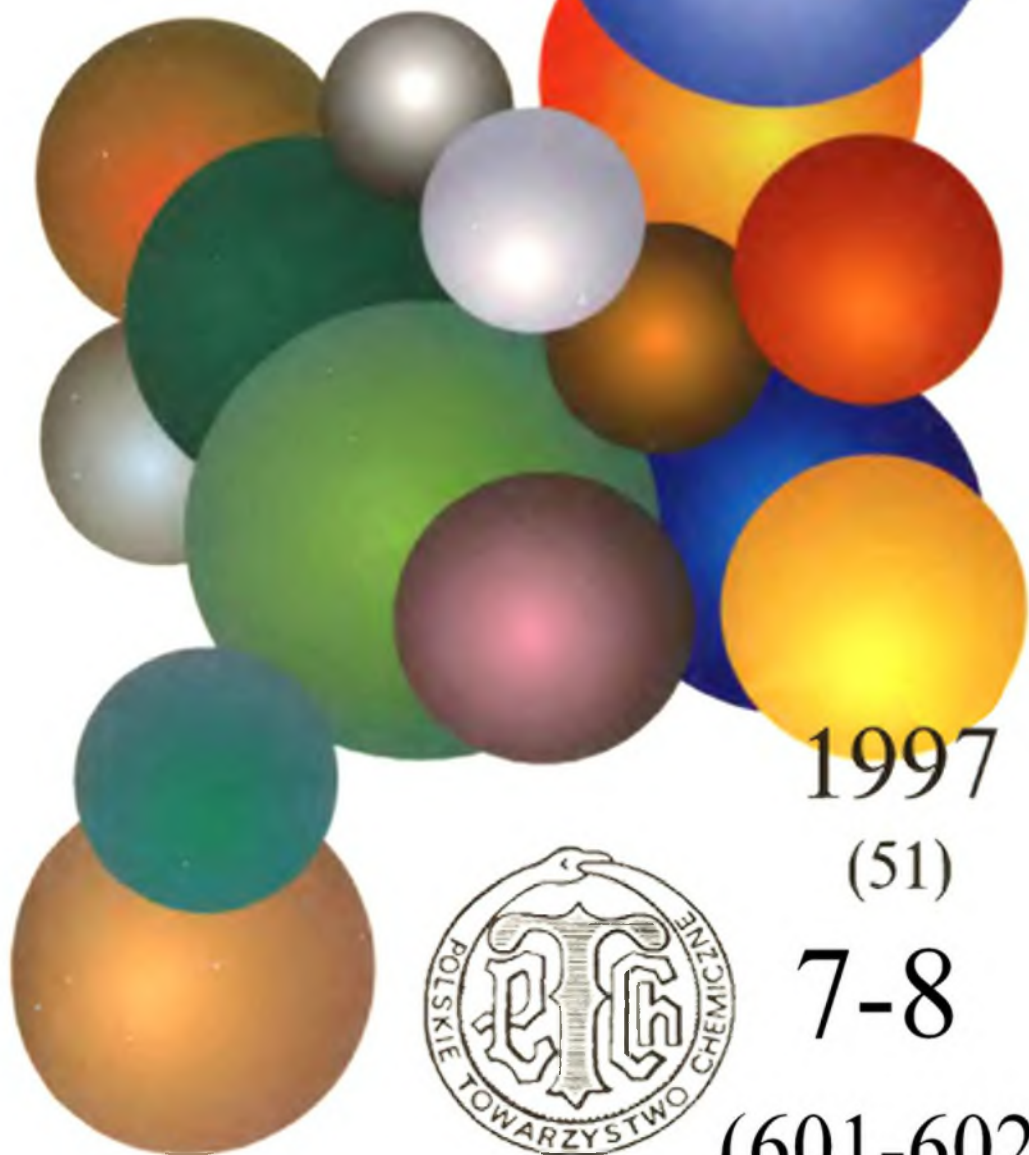


WIADOMOŚCI *chemiczne*



1997

(51)

7-8

(601-602)



CZASOPISMO POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO

Publikacja dotowana przez KBN

RADA REDAKCYJNA

**RYSZARD BODALSKI, EDWARD BOROWSKI, HENRYK BUCHOWSKI,
JÓZEF HURWIC, JERZY KONARSKI, JÓZEF KWIATKOWSKI, TADEUSZ LUTY,
LUCJAN PAWŁOWSKI, STANISŁAW PENCZEK, LUCJAN SOBCZYK (przewodniczący),
ROBERT TROĆ, KAZIMIERZ L. WIERZCHOWSKI**

Z REDAKCJĄ STAŁE WSPÓLPRACUJĄ

**HENRYK GALINA (Rzeszów), MAREK K. KALINOWSKI (Warszawa),
BENIAMIN LENARCIK (Bydgoszcz), ZOFIA LIBUŚ (Gdańsk), JAN MAŁYSZKO (Kielce),
BOGDAN MARCINIEC (Poznań), ZOFIA MICHALSKA (Łódź),
ROMAN MIERZECKI (Warszawa), WŁADYSŁAW RUDZIŃSKI (Lublin),
ZOFIA STASICKA (Kraków), JAN SZYMANOWSKI (Poznań), JÓZEF ŚLIWIOK (Katowice)**

KOMITET REDAKCYJNY

**BOGDAN BURCZYK, JERZY P. HAWRANEK, ANDRZEJ JASIŃSKI, ADAM JEZIECKI,
ADOLF KISZA, ZDZISŁAW LATAJKA, PRZEMYSŁAW MASTALERZ,
IGNACY Z. SIEMION, MIROSŁAW SOROKA, MARIA SUSZYŃSKA**

REDAKTOR NACZELNY

JÓZEF J. ZIÓŁKOWSKI

SEKRETARZ REDAKCJI

KRYSTYNA MARKSOWA

Korespondencję należy kierować pod adresem:

Redakcja „Wiadomości Chemicznych”
ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław
tel. 20 43 89, tel./fax 22 14 06

© Copyright by Wydawnictwo Uniwersytetu Wrocławskiego Sp. z o.o., Wrocław 1997

REDAKTOR WYDAWNICTWA

AGNIESZKA FLASIŃSKA

REDAKTOR TECHNICZNY

BOŻENA SOBOTA

ISSN 0043-5104 ISBN 83-229-1621-3

Maszynopis niniejszego numeru przekazano Wydawcy w maju 1997
Skład, druk i oprawa: WROCŁAWSKA DRUKARNIA NAUKOWA

**INSTYTUT NISKICH TEMPERATUR
I BADAŃ STRUKTURALNYCH PAN
IM. WŁODZIMIERZA TRZEBIATOWSKIEGO
WE WROCŁAWIU**

1966–1996



*Gratulując Zespołowi i Dyrekcji Instytutu Niskich
Temperatur i Badań Strukturalnych Polskiej Akademii Nauk
im. Włodzimierza Trzebiatowskiego pięknego jubileuszu
i życząc dalszych znakomitych osiągnięć badawczych, oddajemy
łamy tego zeszytu pracownikom Instytutu, ich wspomnieniom
oraz artykułom prezentującym historię i naukową terażniejszość
tej ważnej placówki badawczej.*

Redakcja

Z uznaniem i zadowoleniem trzeba przyjąć inicjatywę wydania oddzielnego zeszytu „Wiadomości Chemicznych” z okazji 30-lecia Instytutu Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych im. W. Trzebiatowskiego Polskiej Akademii Nauk. Instytut ten dobrze się zapisał w powojennej historii nauki polskiej, a jego twórcy i ich dzieła rozślawiły fizykę i chemię na całym świecie.

Cechą charakterystyczną Instytutu od samego początku była symbioza chemii i fizyki. Inicjatorami powstania Instytutu byli – wydać by się mogło tak daleko od siebie odlegli zainteresowaniami – chemik eksperymentator Włodzimierz Trzebiatowski i fizyk teoretyk Roman S. Ingarden. I do dziś Instytut reprezentuje szeroki wachlarz dyscyplin z pogranicza syntezy chemicznej, struktury molekuł i faz skondensowanych, badań materiałowych (magnetyków i dielektryków) oraz teorii ciała stałego, z zastosowaniem zaawansowanych metod fizyki kwantowej i statycznej. Historia Instytutu wiąże się z wybitnymi postaciami Wrocławia, takimi jak wymieniony już Włodzimierz Trzebiatowski, pierwszy dyrektor Instytutu, jeden z najznakomitszych polskich chemików oraz fizyk Jan Rzewuski, pierwszy Przewodniczący Rady Naukowej Instytutu. Wśród niezapomnianych postaci, związanych z Instytutem, a już nieżyjących, wymienić trzeba Bogusławę Jeżowską-Trzebiatowską i Bohdana Stalińskiego, którzy wnieśli ogromny wkład do rozkwitu Instytutu. Do dziś pracują twórczo w placówce Jan Klamut, długoletni dyrektor Instytutu, oraz Kazimierz Łukaszewicz, który ma ogromne zasługi w rozwoju badań rentgenostrukturalnych, nie tylko we Wrocławiu.

Wizytówką placówki są obecnie przede wszystkim badania nad magnetykami, syntezą i hodowlą kryształów licznych nowych związków o ciekawych własnościach, zwłaszcza pierwiastków *f*-elektronowych, badania nad nadprzewodnikami i szeroko pomyślane badania doświadczalne i teoretyczne nad przemianami fazowymi, które są kluczem do zrozumienia wielu ważnych z punktu widzenia zastosowań własności kryształów. Kluczowe są też szeroko rozumiane badania strukturalne, a więc nie tylko dyfrakcyjne, ale również spektroskopowe, magnetyczne, rezonansowe i in. Do wyróżniających się w Instytucie należą również w chwili obecnej badania własności tzw. kriokryształów oraz teorii anihilacji pozytronów.

Jako jednemu z nielicznych już członków Rady Instytutu, którzy zasiadali w niej od samego początku, niech mi będzie wolno, również w imieniu Polskiego Towarzystwa Chemicznego oraz Rady Redakcyjnej „Wiadomości Chemicznych”, życzyć Instytutowi dalszych pięknych kart historii, a wszystkim pracownikom wielu wspaniałych osiągnięć.

Prof. dr hab. Lucjan Sobczyk

Wrocław, maj 1997

**30-LECIE INSTYTUTU NISKICH TEMPERATUR
I BADAŃ STRUKTURALNYCH
POLSKIEJ AKADEMII NAUK**

**30 YEARS OF INSTITUTE
OF LOW TEMPERATURE AND STRUCTURE
RESEARCH, POLISH ACADEMY OF SCIENCES**

Paweł E. Tomaszewski

*Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN,
ul. Okólna 2, 50-950 Wrocław*

W piątek, 6 września 1996, Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN we Wrocławiu świętował swoje trzydzieste urodziny, a dokładniej – trzydziestą rocznicę wydania Uchwały Rady Ministrów zatwierdzającej wcześniejsze decyzje władz PAN o połączeniu dwu mniejszych placówek Akademii w jeden Instytut.

Formalnie INTiBS PAN powstał z połączenia samodzielnego Zakładu Fizyko-Chemicznych Badań Strukturalnych PAN, utworzonego i kierowanego przez fizykochemika, profesora Włodzimierza Trzebiatowskiego, i Zakładu Niskich Temperatur Instytutu Fizyki PAN, zorganizowanego przez fizyka, profesora Romana S. Ingardena; obie placówki istniały już wówczas od ponad dziesięciu lat. Już w listopadzie 1964 r. Wydział III PAN podjął uchwałę o utworzeniu Instytutu Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN z siedzibą we Wrocławiu. Uchwała ta została przyjęta przez Prezydium Akademii w kwietniu następnego roku. Dopiero wymagane przepisami zatwierdzenie tej uchwały przez rząd PRL 27 września 1966 r. uważane jest za moment oficjalnych narodzin Instytutu. Trzecią placówką, która po wielu latach starań (w 1986 r.) została włączona do Instytutu, był Zakład Petrochemii Instytutu Chemii Organicznej PAN, o rodowodzie sięgającym również 1954 r. W rezultacie powstał Instytut, który jest syntezą wielu idei i wielu grup badawczych, który łączy fizyków i fizykochemików ciała stałego.

Historia INTiBS PAN związana jest z dwiema głównymi siedzibami – Pałacem Arcybiskupim przy pl. Katedralnym 1 i była tramwajową podstacją prądu stałego przy ul. Próchnika 95 (dziś ul. Gajowicka 95). Dopiero od 1993 r. Instytut ma jedną obszerną siedzibę w zespole nowoczesnych budynków przy ul. Okólnej 2. Tu pracuje obecnie około 200 osób, w tym stu pracowników naukowych (m.in. 24 profesorów i 14 docentów). W strukturze Instytutu znajdują się 24 zakłady naukowe zgrupowane w trzy Oddziały: Magnetyków i Metali, Nadprzewodnictwa i Niskich Temperatur oraz Fizyki Chemicznej. Instytut dysponuje dobrze wyposażoną biblioteką. Niezbędnego w takim instytucie ciekłego helu dostarcza własna nowoczesna skraplarnia o wydajności 40 litrów ciekłego helu na godzinę. Ciekły azot natomiast, ciecz kriogeniczna stosowana niemal na co dzień, jest sprowadzany z Odolanowa i rozlewany także dla odbiorców spoza Instytutu.

Instytut uczestniczył w tworzeniu działającego do dziś Międzynarodowego Laboratorium Silnych Pól Magnetycznych i Niskich Temperatur – jedynej placówki tego typu we wschodniej Europie.

Przez ponad dwadzieścia lat Instytut koordynował badania prowadzone w tzw. problemach węzłowych, resortowych i badawczo-rozwojowych z zakresu kriogeniki, wykorzystania helu, badań struktury i własności fizycznych ciała stałego.

Instytut był organizatorem i współorganizatorem wielu imprez naukowych o zasięgu krajowym i zagranicznym. Do największych należały światowe kongresy: krystalograficzny w 1978 r. i magnetyczny w 1994 r. (oba w War-

szawie) oraz X Europejski Kongres Krystalograficzny we Wrocławiu w 1986 r. Wiele konferencji i szkół organizowanych jest cyklicznie; są one na stałe związane z Instytutem. Można tu wymienić Krajowe Konferencje Kriogeniczne, Sympozyja Przejść Fazowych i Zjawisk Krytycznych oraz Konwersatoria Krystalograficzne.

Dzisiaj, po 30 latach działalności, Instytut jest jednym z największych i najlepiej wyposażonych instytutów fizycznych i fizykochemicznych w Polsce. Najważniejszym jego atutem jest kadra naukowa, łącząca doświadczenie i osiągnięcia naukowe twórców Instytutu z energią i entuzjazmem kolejnych pokoleń fizyków i chemików. Instytut zachował swój niepowtarzalny charakter interdyscyplinarny. Prowadzone tu badania dotyczą szerokiego zakresu podstawowych problemów z fizyki i chemii ciała stałego oraz nauki o materiałach.

Jak każda duża placówka naukowa, Instytut prowadzi także kształcenie kadry naukowej. Niemal od początku swego istnienia ma uprawnienia do nadawania stopni doktora nauk fizycznych i doktora nauk chemicznych. Do dziś wypromowano 140 doktorów. Nieco później uzyskano prawo do habilitowania i dzisiaj Instytut może poszczycić się 39 doktorami habilitowanymi fizyki lub chemii.

W instytucie działa trzyletnie Studium Doktoranckie, dostępne przede wszystkim dla absolwentów kierunków fizycznych i chemicznych uniwersytetu i politechniki. Pod opieką pracowników Instytutu można również wykonać pracę dyplomową. Formą zachęty do związania swej przyszłości z Instytutem są coroczne stypendia naukowe im. Włodzimierza Trzebiatowskiego przyznawane za wyróżniające się prace dyplomowe z fizyki i chemii ciała stałego.

Jednym z zadań Instytutu jest popularyzacja nauki, zwłaszcza wśród młodzieży szkół średnich. W czasie zwiedzania Instytutu młodzież ma na możliwość pogłębienia swojej wiedzy z fizyki i chemii; zapoznaje się również z nowoczesną aparaturą badawczą i specyfiką pracy naukowej.

Trzydziestolecie Instytutu stanowiło dobrą okazję do zebrania i uporządkowania materiałów źródłowych i dokumentów rozproszonych w wielu różnych instytucjach. Dr Marek Wołczyr i dr Paweł Tomaszewski podjęli trud przygotowania wystawy o historii, dorobku naukowym i współczesności Instytutu, a także bogato ilustrowanego informatora angielskojęzycznego. Ukazały się też *Dzieje INTiBS PAN – kalendarium*. Zachęcamy zarówno do lektury tych wydawnictw, jak i do zapoznania się z instytutową stroną WWW w sieci Internetu (<http://www.int.pan.wroc.pl>).

Uroczystości Trzydziestolecia Instytutu zaszczylicili swoją obecnością przedstawiciele władz Akademii, wyższych uczelni z Wrocławia, Polski i z zagranicy oraz władz Miasta i Kościoła katolickiego. Przybyłych na uroczystość powitał dyrektor Instytutu, prof. Józef Sznajd. Po powitaniu spotkanie poprowadził prof. Lucjan Sobczyk – przewodniczący Rady Naukowej Instytutu.



Fot. 1. Audytorium Instytutu podczas uroczystości jubileuszowych. W drugim rzędzie (od lewej) prof. Wojciech Suski i Profesorowie Honorowi INTiBS PAN: Frank Steglich i Johannes Zittartz



Fot. 2. Prof. Roman Stanisław Ingarden podczas referatu o swojej przygodzie z niskimi temperaturami



Fot. 3. Prof. Kazimierz Łukaszewicz wygłasza referat o genezie Instytutu

Wysłuchaliśmy referatów profesorów Kazimierza Łukaszewicza, Jana Klamuta i Józefa Sznajda o pradziejach i genezie, o wiekach średnich i o dniu dzisiejszym Instytutu. Szczególnym wydarzeniem było wystąpienie pomysłodawcy utworzenia Instytutu, prof. Romana S. Ingardena, który opowiedział nam o swojej przygodzie z niskimi temperaturami. Teksty wspomnianych wystąpień publikujemy w dalszej części tego zeszytu „Wiadomości Chemicznych”.

Następnie goście Instytutu przekazali okolicznościowe życzenia. Znalazła się wśród nich wypowiedź profesor Oksany Bodak, kierownika Katedry Chemii Nieorganicznej Uniwersytetu Lwowskiego, w której swą karierę naukową rozpoczął drugi z twórców Instytutu – prof. Włodzimierz Trzebiatowski. Mniej podobało się pracownikom wystąpienie sekretarza Wydziału III PAN, prof. Jerzego Kołodziejczaka, który zachęcał do jeszcze lepszej pracy za... jeszcze mniejsze pieniądze. Ks. Henryk kardynał Gulbinowicz, metropolita wrocławski, życzliwie wspominając nasze dawne sąsiedztwo (do 1993 r. Instytut mieścił się w Pałacu Arcybiskupim), wręczył dyrektorowi Instytutu pamiątkowy metal wybity z okazji 50-lecia polskiej administracji kościelnej na Dolnym Śląsku.

Po gratulacjach wręczono pamiątkowe plakietki oraz informator o Instytucie tym pracownikom i emerytom, którzy pracowali w Instytucie od



Fot. 4. Prof. Jan Klamut zarysowuje historię wieków średnich Instytutu

1 października 1966 r. Złożono również życzenia profesorom Romanowi Horyniowi, Janowi Klamutowi i Wojciechowi Suskiemu, którzy w tym roku obchodzili swoje sześćdziesiąte urodziny.

Następnie wszyscy zostali zaproszeni do obejrzenia wystawy zorganizowanej w holu Instytutu. Dla wielu zwiedzających było to okazją do odkrycia na nowo placówki, w której pracują lub pracowali.

Po południu odbyło się uroczyste wręczenie dyplomów i medali Profesora Honorowego INTiBS PAN profesorom Johannesowi Zittartzowi i Frankowi Steglichowi za ich osiągnięcia naukowe i wieloletnią owocną współpracę z Instytutem. Tytuł ten, nadawany przez Radę Naukową Instytutu od 1994 r., jest odpowiednikiem tytułu doktora *honoris causa* przyznawanego przez uczelnie. Po przedstawieniu życiorysów naukowych obu nominatów przez profesorów Józefa Sznajda i Wojciecha Suskiego promocji dokonał przewodniczący Rady Naukowej Instytutu profesor Lucjan Sobczyk.

Profesor Johannes ZITTARTZ (ur. 1938 r.) jest profesorem fizyki teoretycznej na uniwersytecie w Kolonii. Jego zainteresowania obejmują szeroki zakres zagadnień: od statystycznej teorii wielu ciał poprzez teorię efektu Kondo i teorię ciągłych przejść fazowych do ścisłych rozwiązań szerokiej klasy niskowymiarowych modeli spinowych.



Fot. 5. Prof. Johannes Zittartz (z lewej) przyjmujący dyplom i medal Profesora Honorowego INTiBS PAN od dyrektora Instytutu prof. Józefa Sznajda (z prawej) i przewodniczącego Rady Naukowej prof. Lucjana Sobczyka (w środku)

Profesor Frank STEGLICH (ur. 1941 r.) jest profesorem fizyki na politechnice w Darmstadt. Do jego najwybitniejszych osiągnięć należy wysunięcie idei stanu ciężkofermionowego. Profesor F. Steglich zajmuje się m.in. badaniem zjawisk nieuporządkowania, lokalnych momentów magnetycznych w metalach, związków pierwiastków *f*-elektronowych z metalami przejściowymi, które wykazują efekty silnie skorelowanych elektronów i nadprzewodnictwo.

Następnego dnia, w sobotę 7 września, odbyła się sesja naukowa „Magnetyzm i nadprzewodnictwo” dedykowana profesorowi Janowi Klamutowi – wieloletniemu dyrektorowi Instytutu, a obecnie dyrektorowi Międzynarodowego Laboratorium Silnych Pól Magnetycznych i Niskich Temperatur. Uczniowie i współpracownicy Profesora przedstawili najnowsze wyniki swoich prac inspirowanych przez Jubilata lub będących rozwinięciem tych inspiracji. Usłyszeliśmy więc dra hab. Krzysztofa Durczewskiego (*Podstawy teorii transportu*

elektronowego w ciałach stałych), prof. Zygmunta Henkiego (*Otrzymywanie kryształów U_3Bi_4 metodą krystalizacji z odparowanego roztworu stopionych metali*; współautorami pracy byli Piotr Wiśniewski i Arsen Gukasow), prof. Józefa Sznajda (*Dekompozycja Suzukiego-Trottera i renormalizacja modelu Isinga w polu poprzecznym*; współautorem pracy był Maciej Dudziński), prof. Romana Horynia (*Przemiany strukturalne w $Bi_2La_4O_{9+\delta}$* ; współautorami pracy byli Marek Wołczyrz i Zbigniew Bukowski), prof. Roberta Trocia (*Magnetyczne przemiany fazowe w układach tlenkowych typu $R_2Cu_2O_5$*) i prof. Henryka Drulisa (*Własności magnetyczne wodorku iterbu*).

Wszystkie prace zamieszczone w niniejszym zeszycie wpłynęły do Redakcji w kwietniu 1997 r.

WIADOMOŚCI 1997, 51, 7-8
chemiczne PL ISSN 0043-5104

**MOJA PRZYGODA
Z NISKIMI TEMPERATURAMI**
MY ADVENTURE WITH LOW TEMPERATURES

Roman S. Ingarden

*Instytut Fizyki, Uniwersytet Mikołaja Kopernika,
ul. Grudziądzka 5/7, 87-100 Toruń*

Moja przygoda z niskimi temperaturami (por. także [8]) rozpoczęła się formalnie 22 marca 1954 r., a więc ponad 42 lata temu, gdy pociągiem Warszawa-Moskwa wyjechałem na prawie czteromiesięczny staż naukowy (do 12 lipca tego roku) do Związku Radzieckiego w celu studiowania fizyki niskich temperatur. Byłem wówczas 3 tygodnie w Moskwie, tydzień w Leningradzie i pozostały czas w Charkowie. W Moskwie powiedziano mi, że nie ma tam laboratorium niskich temperatur z wyjątkiem organizowanego dopiero laboratorium na Uniwersytecie im. Łomonosowa. Ponieważ jednak organizator tego laboratorium, prof. Szalnikow, jest właśnie chory, nie mogę na razie zobaczyć tego laboratorium. Dopiero kilka lat później, w miarę postępującej „odwilży”, okazało się, że oczywiście w Moskwie istnieje największe w Związku Radzieckim laboratorium niskich temperatur, jakim jest Instytut Fizycznych Problem zorganizowany specjalnie dla Kapicy jeszcze przed wojną, w którym pracują też czołowi teoretycy tej dziedziny pod kierownictwem Lwa Landaua. (Miałem potem okazję być dwukrotnie w tym Instytucie na konferencjach, co nie znaczy, że mogłem wówczas ten Instytut zwiedzić.) W 1954 r. byłem natomiast na seminariach prof. Iwanienki, prof. Bogolubowa i prof. Własowa na Uniwersytecie Moskiewskim, a w Leningradzie na seminarium prof. Focka, który zaprosił mnie potem do swego mieszkania. Miałem też okazję zaznajomić się trochę z literaturą przedmiotu w bibliotekach. Właściwy staż odbył się dopiero w Charkowie, gdzie znajdowało się najstarsze radzieckie laboratorium niskich temperatur, wówczas pod kierownictwem prof. Łazariewa, w Fizyko-Technicznym Instytucie Ukraińskiej Akademii Nauk. W laboratorium tym pracowali przed wojną m.in. uciekinierzy z Niemiec hitlerowskich Simon i Ruhemann, tam też powstał załęczek słynnej szkoły teoretycznej Landaua. Z nazwiskiem Simona, jako organizatora jednego z pierwszych na świecie laboratoriów kriogenicznych, którego resztki pozostały po wojnie na Politechnice Wrocławskiej, zetknąłem się już we Wrocławiu. Te właśnie resztki, które oglądałem w ówczesnej Katedrze Chemii Fizycznej prof. Gumińskiego, natchnęły mnie myślą, aby podnieść sprawę organizacji fizyki niskich temperatur we Wrocławiu. Zrobiłem to m.in. w rozmowie z prof. Leonardem Sosnowskim, gdy ten po śmierci prof. Pieńkowskiego został dyrektorem świeżo zorganizowanego Instytutu Fizyki Polskiej Akademii Nauk. To właśnie prof. Sosnowski zaproponował mi zorganizowanie we Wrocławiu Samodzielnej Pracowni, a potem Zakładu Niskich Temperatur tego Instytutu. Stąd też pochodził projekt wysłania mnie na studia do Związku Radzieckiego, zrealizowany zresztą przez ministerstwo, a nie Akademię. Wówczas Związek Radziecki był praktycznie jedynym miejscem, choć w ograniczonym zakresie, studiów zagranicznych dla obywateli PRL.

Jest jasne, że organizacji Pracowni Niskich Temperatur podjąłem się z dużym wahaniem. Byłem i jestem fizykiem teoretycznym o skłonnościach do fizyki matematycznej. Pewną rolę odegrał jednak fakt, że w czasie okupacji niemieckiej we Lwowie, a potem jeszcze przez prawie rok po zajęciu Lwowa przez armię radziecką, w sumie prawie przez 4 lata, pracowałem w fabryce optycznej

Jana Bujaka jako technik-optyk i konstruktor optyczny, właściwie więc jako inżynier. Miałem więc pewne obycie z techniką doświadczalną, obróbką i produkcją mechaniczną oraz optyczną itp. Moja wiedza techniczna została pogłębiona przez prawie rok studiów na wydziale mechanicznym Politechniki Lwowskiej utworzonej w czasie okupacji niemieckiej jako Wyższe Kursy Techniczne (formalnie z ukraińskim i niemieckim językiem wykładowym, praktycznie jednak często z polskim). Wszystko to nie miało nic wspólnego z fizyką niskich temperatur, ale dało mi sporo doświadczenia i zrozumienia, czym jest praca praktyczna i techniczna, a także organizacja pracy.

Pobyt w Związku Radzieckim nie dał mi przesadnie dużo, gdyż – choć byłem przyjmowany z wielką uprzejmością – było to bardziej formalne i pokazowe niż istotne szkolenie. Pobyt ten jednak dał mi pierwszą orientację i kontakt osobisty z wybitnymi uczonymi. Poznałem osobiście Landaua, który przyjeżdżał do Charkowa (potem rozmawiałem z nim jeszcze dwa razy w czasie dwóch konferencji w Moskwie). W Charkowie dwukrotnie (bo w 1955 r. pojechałem do Charkowa po raz drugi na trzy miesiące) pracowałem pod kierunkiem profesorów Aleksandra Iljicza Achiezera i Ilji Michajłowicza Lifszica, wybitnych teoretyków. Wszystko to jednak było za mało, aby zrobić jakąś poważniejszą pracę z tej dziedziny. Napisałem wprawdzie dwie drobniejsze prace, ale nie dotyczyły one bezpośrednio niskich temperatur. W tym okresie natomiast brałem udział w dwóch konferencjach niskich temperatur – jednej w Charkowie, a drugiej w Kazaniu.

Zanim powiem o organizacji Pracowni i Zakładu, chciałbym zakończyć temat głównej linii mojej pracy naukowej. Już moja praca magisterska złożona w 1945 r. na Uniwersytecie Jagiellońskim, choć dotyczyła neutrina, posługiwała się metodami fizyki statystycznej. Potem koncentrowałem się przez wiele lat na tematyce optyki geometrycznej i dyfrakcyjnej, co wynikało z mojej kilkuletniej pracy i praktyki w optyce technicznej. Miałem jednak raczej abstrakcyjne podejście do tych tematów, używałem np. zaawansowanych metod geometrii różniczkowej, jak teoria przestrzeni Riemanna i Finslera. W późnych latach pięćdziesiątych zrozumiałem, że w teorii przyrządów optycznych, które mają przecież przekazywać informację, konieczne jest uwzględnienie teorii informacji, która w tym czasie pojawiła się w świecie nauki (podstawowa praca Shannona 1949). Ale miarą informacji jest entropia, która stanowi podstawowe pojęcie termodynamiki, znacznie bardziej podstawowe niż pojęcie temperatury. To dało mi asumpt do tego, aby zająć się samym pojęciem entropii. (Doprowadziło to potem do nowej aksjomatycznej definicji informacji bez użycia pojęcia prawdopodobieństwa oraz do dowodu wzoru Boltzmanna–Shannona na tej podstawie w pracach z Kazimierzem Urbanikiem począwszy od 1960 r.) Niezależnie od tego uogólniłem pojęcie temperatury na tzw. temperatury wyższych rzędów [6]. Wszystko to zbliżało mnie do tematyki termodynamicznej i statystycznej do tego stopnia, że ostatnie 35 lat mego życia poświęciłem na prace w tej dziedzinie. Pozostawiłem więc optykę geometryczną na marginesie zainte-

resowań, skierowałem uwagę ku takim działom optyki natomiast, jak luminescencja, lasery i optyka kwantowa, gdyż właśnie w tych dziedzinach widziałem najciekawsze zastosowania temperatur wyższych rzędów. Powstało zatem i zbliżenie, i zarazem oddalenie od niskich temperatur. Ostatecznie owe wyższe rzędy temperatur zwalczyły jakby niskie temperatury i w tym widzę głębsze naukowe przyczyny mego przejścia do Torunia jako ośrodka optyki luminescencyjnej i kwantowej.

Zanim to się jednak stało, przez około 12 lat zajmowałem się równoległe, nigdy właściwie nie wyłącznie, fizyką niskich temperatur. Gdy zaczynałem tę pracę, podstawowe zjawiska niskich temperatur, jak nadprzewodnictwo i nadciekłość, nie miały jeszcze teoretycznego wyjaśnienia. Dziś trudno sobie nawet wyobrazić ten stan niewiedzy teoretycznej, który wówczas panował, tak głęboko w świadomość fizyków dzisiejszych weszły pojęcia pary Coopera i kondensacji Einsteina. Pojęcia te bardzo szybko wówczas powstały i kompletnie wyjaśniły owe długo istniejące zagadki. Zaledwie więc doszło we Wrocławiu do pokonania wstępnych trudności organizacyjnych i technicznych, gdy najbardziej atrakcyjne elementy fizyki niskich temperatur zniknęły nagle z horyzontu fizyków, a w każdym razie teoretyków. Pozostały elementy już stosunkowo mniej atrakcyjne dla fizyka, jak magnetyzm niskotemperaturowy, temperatury magnetyczne, zagadnienia strukturalne fizyki i chemii ciała stałego w niskich temperaturach oraz zastosowania techniczne. Spowodowało to, że właśnie na te zagadnienia skierowaliśmy swoją główną uwagę. Udało mi się znaleźć starą elektrownię (podstację) prądu stałego przy ul. Próchnika (dziś Gajowickiej) 95 we Wrocławiu, która bez większych trudności została przekazana w nasze użytkowanie. Tutaj właśnie rozegrały się wszystkie pamiętne dla mnie sceny tych lat związane z fizyką niskich temperatur. Dzięki wielkiemu entuzjazmowi młodzieży (wszyscy byliśmy wtedy młodzi), a także pomocy prof. Sosnowskiego z Warszawy, udało nam się w krótkim stosunkowo czasie zbudować podstawy funkcjonującego zakładu naukowego o nowoczesnym wyposażeniu. Kupiliśmy nowoczesną amerykańską skraplarkę helową i zbudowaliśmy duży elektromagnes bezrdzeniowy (bitterowski) do badań kriogenicznych o polu magnetycznym 4 tesli w średnicy wewnętrznej 100 mm (moc 1,5 MW, prąd 3000 A, chłodzenie z basenu wodnego o objętości 400 m³ i powierzchni 280 m²) [2, 3, 5]. Wymienię niektóre tylko nazwiska moich znakomych współpracowników, które nasuwa mi pamięć: spośród fizyków doświadczalnych – prof. Bolesław Makiej, dr Czesław Bazan, dr Hieronim Cygan (pomagał w budowie elektromagnesu), dr Tadeusz Zakrzewski, dr Jerzy Szymaszek, dr Rafał Freud, dr Eugeniusz Trojnar, dr Jerzy Rafałowicz, inż. J. Szpak (pomagał przy budowie chłodzenia elektromagnesu), a spośród teoretyków (głównie w mojej Katedrze Teorii Ciała Stałego i Niskich Temperatur na Uniwersytecie Wrocławskim) – dr Walerian Zientek, dr Jan Klamut, dr Henryk Stachowiak (por. [1, 4, 7]). Zdołałem też zainteresować fizyką statystyczną innych moich uczniów, nieco starszych, późniejszych wybitnych profesorów, Jana Łopuszańskiego, Zygmun-

ta Galasiewiczza, Andrzeja Pawlikowskiego, Władysławę Szczurówną (dziś Nawrocką), ale ich późniejsza działalność (z wyjątkiem prof. Galasiewiczza) nie wiązała się z niskimi temperaturami. Jeśli chodzi o teorię, to głównie rozwijałem teorię quasi-cząstek w zastosowaniu do teorii ciała stałego i magnetyzmu z takimi moimi uczniami, jak Zientek i Klamut. Była to tematyka, z którą zapoznałem się w Związku Radzieckim, m.in. dzięki kontaktom z prof. Zubariowym z Moskwy i prof. Wonsowskim ze Swierdłowska (spotkałem ich na konferencjach) oraz dzięki własnym studiom odnośnie literatury.

Uznałem swoje podstawowe zadanie za wykonane z chwilą przekazania kierownictwa Zakładu Niskich Temperatur w ręce prof. Józefa Mazura, co stało się 26 stycznia 1960 r. Dzięki moim staraniom prof. Mazur został zaproszony do Polski z Anglii, gdzie przebywał na emigracji. Opierałem się na opinii i radzie prof. Szczepana Szczeniowskiego, który znał go sprzed wojny, gdy dr Mazur był współpracownikiem prof. Mieczysława Wolfkego na Politechnice Warszawskiej, w jedynej wówczas czynnej pracowni niskich temperatur w Polsce. (Dawna pracownia Wróblewskiego i Olszewskiego w Krakowie miała już wtedy muzealny charakter.) Niestety, może z powodu podeszłego wieku i dosyć osobliwego charakteru prof. Mazura, współpraca z nim, zarówno moja, jak i innych naszych współpracowników, nie układała się najlepiej. (Potem dowiedzieliśmy się, m.in. od syna prof. Wolfkego, prof. Karola Wolfkego, który mieszka we Wrocławiu, że podobnie było i w wypadku jego ojca.) Jeszcze przez kilka lat pracowałem w Zakładzie Niskich Temperatur, w ramach jego Pracowni Teoretycznej. Stopniowo rozumiałem jednak coraz lepiej, że nie jest to moim głównym przeznaczeniem. Inne zagadnienia bowiem, jak tzw. termodynamika informacyjna, którą zaczynałem rozwijać, bardziej przyciągały moją uwagę. Gdy zainteresowany tymi zagadnieniami młody, bardzo zdolny teoretyk z Torunia, obecny profesor, Andrzej Kossakowski, przyjechał do mnie na studia doktoranckie, zwróciłem uwagę na Toruń. Toruń był miastem mojego dzieciństwa i odznaczał się znacznie lepszym klimatem niż Wrocław, co odegrało ważną rolę. Przede wszystkim jednak, jak wspominałem, był to wybitny ośrodek optyki kwantowej stworzony przez prof. Aleksandra Jabłońskiego. Z Toruniem miałem kontakty naukowe od dawna i z łatwością uzyskałem zaproszenie prof. Jabłońskiego, który szukał teoretyków. Tak skończyła się, w 1966 r., moja przygoda z niskimi temperaturami, piękna przygoda czasu mojej młodości.

Przed wyjazdem z Wrocławia, jeszcze zanim przyszła mi do głowy idea Torunia, nawiązałem kontakt z prof. Włodzimierzem Trzebiatowskim, któremu zaproponowałem połączenie naszego Zakładu Niskich Temperatur z jego Zakładem Badań Strukturalnych w większą samodzielną jednostkę Akademii — Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych. Chodziło o unię naukową, organizacyjną i finansową. Prof. Trzebiatowski, z jego ogromną energią i potencjałem naukowym, dawał rękojmię stabilnego rozwoju placówki, podczas gdy Instytut Fizyki PAN w Warszawie, który w tym czasie miał już własne



Fot. 1. Budynek przy placu Katedralnym. Główna siedziba Instytutu od 1968 do 1989 r. (zdjęcie z lat siedemdziesiątych)



Fot. 2. Budynek przy ul. Gajowickiej. Siedziba Zakładu Niskich Temperatur od 1966 do 1989 r. (zdjęcie z lat siedemdziesiątych)



Fot. 3. Skraplarka helu firmy Little w Pracowni Niskich Temperatur Instytutu Fizyki PAN. Przy jej użyciu dokonano pierwszego w Polsce skroplenia helu w kwietniu 1960 r.

laboratorium kriogeniczne, był może stosunkowo mniej zainteresowany rozwojem swojej małej filii wrocławskiej. Profesor Trzebiatowski z entuzjazmem podchwycił tę ideę. Ze wspólnej dyskusji powstała też myśl powołania Międzynarodowego Laboratorium Wysokich Pól Magnetycznych i Niskich Temperatur we Wrocławiu. Oto krótko przedstawiona geneza owego dnia sprzed lat, którego trzydziestą rocznicę dziś obchodzimy.

PIŚMIENICTWO CYTOWANE

- [1] R. S. Ingarden, *O pracach Zakładu Niskich Temperatur Instytutu Fizyki PAN*, Spraw. Wrocl. Tow. Nauk, 1959, **14B**, 8.
- [2] R. S. Ingarden, *Teoria elektromagnesów bezrdzeniowych do badań kriogenicznych*, Spraw. Wrocl. Tow. Nauk., 1959, **14B**, 11.
- [3] R. S. Ingarden, J. Michalczyk, *On optimum field homogeneity of high energy coil magnets*, Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. math astr. phys., 1960, **8**, 319.
- [4] R. S. Ingarden, *O pracach Pracowni Teoretycznej Zakładu Niskich Temperatur PAN*, Postępy Fiz., 1960, **11**, 356.
- [5] R. S. Ingarden, *On the Wrocław magnet and related investigations*, [w:] *High Magnetic Fields, Proc. Intern. Conf. on High Magnetic Fields, M.I.T., Cambridge, Mass., Nov. 1-4, 1961*, Wiley, New York 1962, 427.
- [6] R. S. Ingarden, *Theoretical investigations into fundamentals of thermodynamics in Wrocław* (invited paper), [w:] J. Kaczer (red.) *Physics and Techniques of Low Temperatures, Proc. 3rd Regional Conf., Prague 1963*, Publ. House Czechoslov. Acad. Sci., Prague 1964, 45.
- [7] R. S. Ingarden, A. Łuczycki, *Technika niskich temperatur*, Podstawowe Problemy Wsp. Tech., 1964, **9**, 123.
- [8] R. S. Ingarden, *O optyce geometrycznej i termodynamice informacyjnej, a także o Lwowie, Wrocławiu i Toruniu – Rozmowa z ...*, Postępy Fiz., 1995, **46**, 357.

PRADZIEJE I GENEZA INSTYTUTU
PRIMAEVAL HISTORY AND ORIGIN
OF THE INSTITUTE

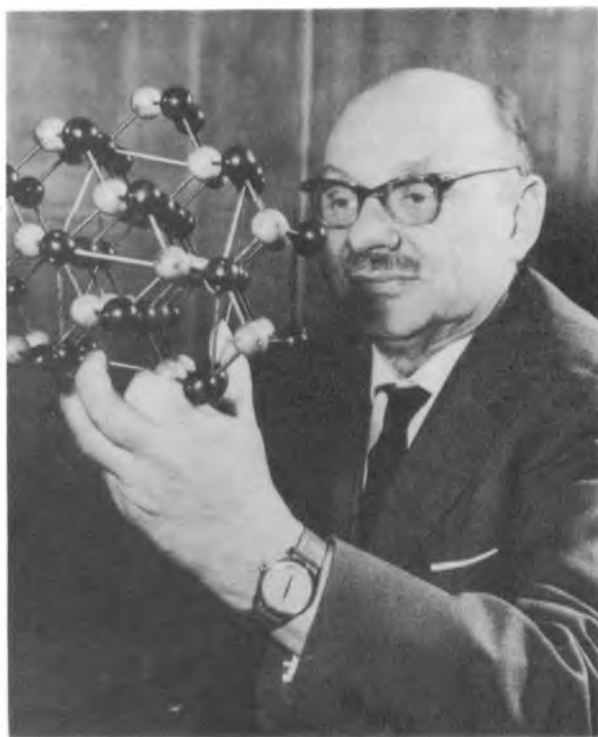
Kazimierz Łukaszewicz

*Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN,
ul. Okólna 2, 50-950 Wrocław*

Geneza Instytutu to historia licznych i długotrwałych starań i zabiegów organizacyjnych, które rozpoczęły się w 1952 r. i po czternastu latach doprowadziły do powstania Instytutu Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych im. W. Trzebiatowskiego Polskiej Akademii Nauk. Pamiętajmy jednak, że rozwijając naukę wychodzimy zawsze od źródeł, od tego co zostało już zrobione, aby, opierając się na dotychczasowym dorobku, uzyskiwać nowe wyniki. Dlatego też, sięgając do pradziejów, poszukajmy źródeł twórczej myśli naukowej, która była następnie kontynuowana i rozwijana w ciągu 30 lat działalności Instytutu. Należy zatem wspomnieć o ludziach, których twórcza działalność ukształtowała profil Instytutu jeszcze przed jego powstaniem, a także o innych ośrodkach badawczych, które podzieliły się z nami swoim doświadczeniem w dziedzinie specjalistycznych badań naukowych.

Z konieczności dokonam tu pewnych uproszczeń i ograniczę się do wątków najważniejszych i najbardziej charakterystycznych. Dlatego też pomijam jakże liczne późniejsze wyjazdy i kontakty naukowe i ograniczam się jedynie do najważniejszych, które miały miejsce jeszcze przed powstaniem Instytutu, a mimo to wywarły decydujący wpływ na jego osiągnięcia i tematykę badawczą.

Pierwszy i chyba najważniejszy ślad prowadzi do Lwowa. Ślad ten związany jest z sylwetką i twórczą drogą prof. Włodzimierza Trzebiatowskiego, który



Fot. 1. Profesor Włodzimierz Trzebiatowski

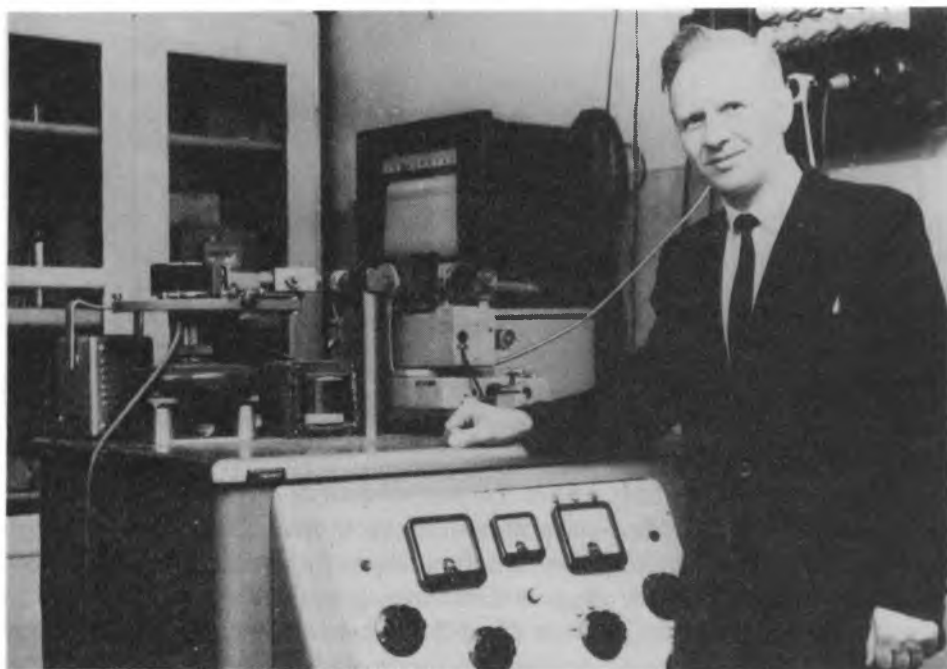
w 1938 r. powołany został na stanowisko profesora i objął Katedrę Chemii Nieorganicznej na Wydziale Matematyczno-Przyrodniczym Uniwersytetu im. Jana Kazimierza we Lwowie.

Pośrednio, poprzez Lwów, ślad ten prowadzi do Sztokholmu, gdzie w 1938 r. Włodzimierz Trzebiatowski prowadził badania rentgenograficzne jako *visiting professor*, z przydzielonym mu do pomocy młodym asystentem Arnem Magnelim, późniejszym prezydentem Międzynarodowej Unii Krystalografii i wybitnym uczonym.

Prof. Magneli wspominał, jak po wyjeździe profesora Trzebiatowskiego został wezwany do swego ówczesnego szefa profesora Westgreena, który zapytał go, jak mu się pracowało z profesorem Trzebiatowskim. Magneli odpowiedział, że była to sama przyjemność, a na to Westgreen: – Skoro tak, to świetnie, nie muszę panu za to zapłacić!

Pobyt w Szwecji odegrał istotną rolę, stymulując badania strukturalne ciała stałego, a nawiązana wówczas przyjaźń przetrwała z górą pół wieku i zaowocowała współpracą z Arrhenius Laboratory w Sztokholmie. Profesor Arne Magneli miał przyjechać na naszą uroczystość i z ogromnym żalem przyjęliśmy wiadomość o jego niespodziewanym odejściu.

Zakres zainteresowań prof. Trzebiatowskiego w okresie lwowskim oraz w pierwszych latach we Wrocławiu prześledzić można, przeglądając dziennik zdjęć rentgenowskich prowadzony osobiście przez profesora. Ostatnie zdjęcia,

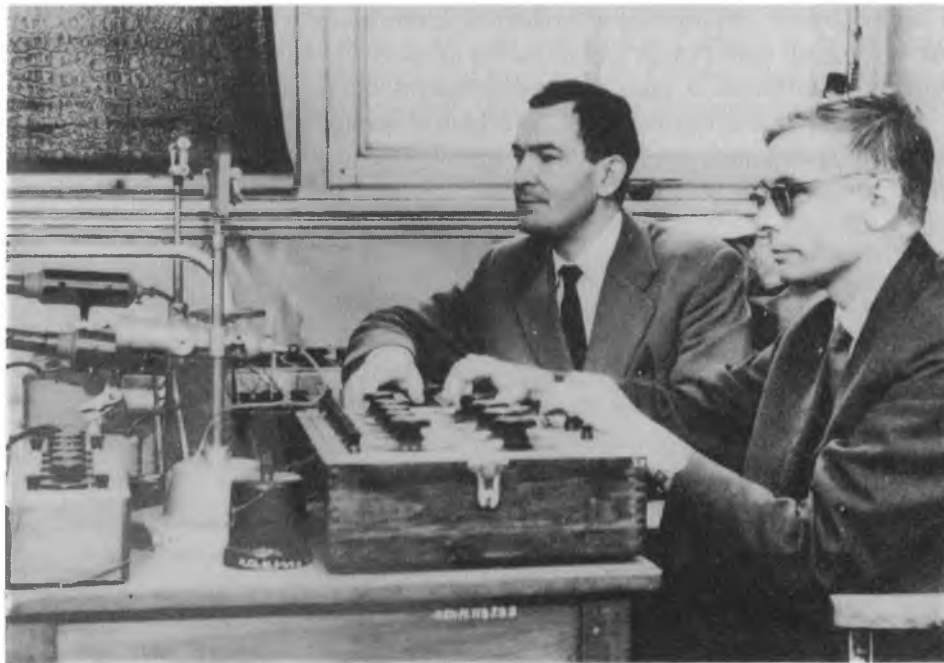


Fot. 2. Prof. Kazimierz Łukaszewicz w pracowni rentgenograficznej (1966)

wykonane we Lwowie 1941 r., to azotek uranu i tantal. Kolejne zdjęcie odnotowane w tym samym dzienniku po pięciu latach, 8 marca 1946 r., pod numerem 899, już we Wrocławiu, to ponownie azotek uranu! Jak widać, wydarzenia polityczne, które nastąpiły w okresie 5 lat dzielącym te daty, nie miały wpływu na ciągłość zainteresowań profesora!

Kolejny ślad prowadzi do Stanów Zjednoczonych Ameryki. W latach 1949-1950 prof. Trzebiatowski, we współpracy z wybitnym specjalistą w dziedzinie magnetyzmu, prof. Selwoodem, prowadził na uniwersytecie w Evanston badania własności magnetycznych tlenków uranu i toru. Zapoczątkowane wówczas prace nad magnetochemią aktynowców rozwinęły się po latach jako jeden z głównych nurtów działalności naukowej naszego Instytutu.

W trosce o rozwój kadry prof. Trzebiatowski wysyłał na staże zagraniczne swoich młodych współpracowników. Profesor Bohdan Staliński, który położył ogromne zasługi w dziedzinie chemii wodoroków, zdobywał doświadczenie



Fot. 3. Prof. Bohdan Staliński i dr Zbigniew Biegański w pracowni kalorymetrii (1966)

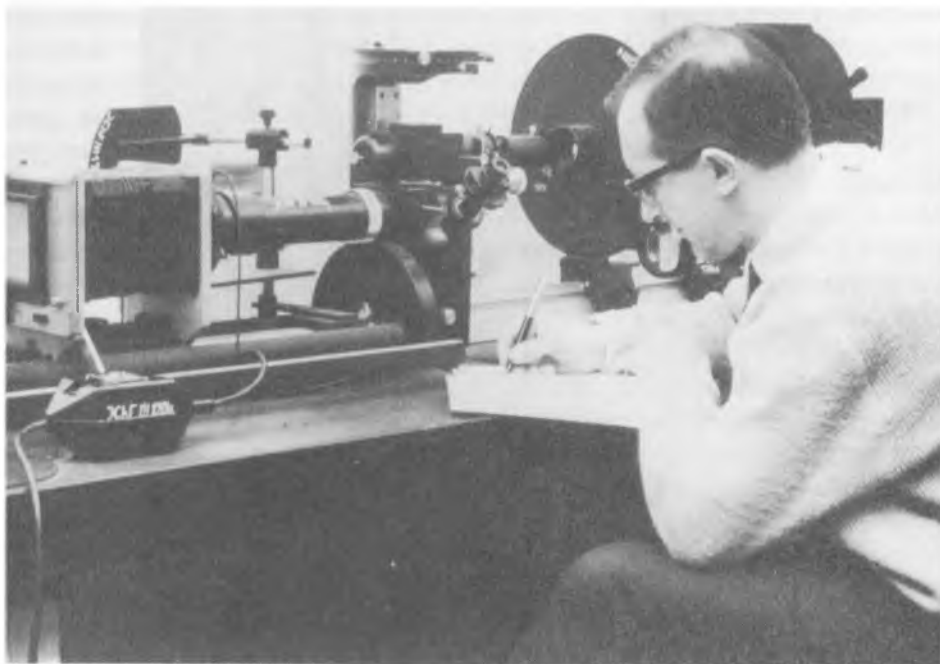
w Pittsburgu, a prof. Władysław Romanowski, któremu Instytut zawdzięcza początki badań nad fizyką powierzchni, przebywał na stażu na Uniwersytecie Kalifornijskim. Imperial College w Londynie, gdzie w latach 1958-1959 odbywał swój staż naukowy profesor Józef Z. Damm, to źródło inspiracji tematyki badawczej związanej z defektami strukturalnymi kryształów jonowych, kontynuowanej obecnie w Instytucie przez dwa zakłady. Badania krystalograficzne



Fot. 4. Prof. Władysław Romanowski przy mikroskopie elektronowym (1966)

inspirowane były przez wiodące wówczas laboratoria w Berlinie, Moskwie i Cambridge. Chciałbym tu wspomnieć mój krótki staż u pani profesor Dornberger-Shiff w Berlin-Adlershof oraz podkreślić szczególną pomoc udzieloną nam przez najlepszych specjalistów radzieckich, którzy pod kierownictwem wielkiego uczonego i naszego przyjaciela prof. N. W. Bielowa przyjechali w 1964 r. do Ustronia jako wykładowcy pierwszej polskiej szkoły krystalografii i rentgenografii strukturalnej. Badania związane z krystalografią przemian fazowych w materiałach ferroelektrycznych zapoczątkowane zostały w wyniku stażu w Cavendish Laboratory na uniwersytecie w Cambridge.

Wspominając osoby, których twórcza indywidualność przyczyniła się do ukształtowania profilu naukowego Instytutu, nie można pominąć pani prof. Bogusławy Jeżowskiej-Trzebiatowskiej. Jej niezwykła osobowość sprawiła, że prowadzone dziś w Instytucie przez jej uczniów badania w dziedzinie szeroko rozumianej spektroskopii mają tak wysoką rangę.



Fot. 5. Prof. Józef Zbigniew Damm w pracowni defektów radiacyjnych (1966)



Fot. 6. Prof. Bohdan Staliński i prof. Bogusława Jeżowska-Trzebiatowska (1969)

Profesor Trzebiatowski od dawna zdawał sobie sprawę ze znaczenia niskich temperatur w badaniach strukturalnych. Zachował się stenogram z posiedzenia Wydziału II PAN z 17 maja 1954 r., na którym Profesor referował projekt utworzenia we Wrocławiu ośrodka badań niskotemperaturowych na bazie urządzeń posiadanych przez Politechnikę Wrocławską. Parę lat później prof. Staliński i dr Biegański skroplili wodór, a były to wówczas najniższe temperatury otrzymane w Polsce. Na skroplenie helu trzeba było jeszcze poczekać.

Niskimi temperaturami zajęli się również fizycy. Szczególną rolę odegrał prof. Roman Stanisław Ingarden. Pan Profesor pozwoli, że przytoczę tu jego własne słowa:

„Zacząłem się od tego, że prof. Leonard Sosnowski, jako dyrektor Instytutu Fizyki PAN, zachęcił mnie, żebym zajął się fizyką niskich temperatur. W związku z tym w latach 1954 i 1955 byłem dwa razy po trzy miesiące w Charkowie, gdzie znajdował się znany Instytut Niskich Temperatur Ukraińskiej Akademii Nauk. (...)”

Chodziło o to, aby stworzyć w Polsce doświadczalne badania w fizyce niskich temperatur. Wrocław miał tradycje w tej dziedzinie, bo kiedyś Simon założył tam jedno z pierwszych laboratoriów niskich temperatur na świecie. Było to na Politechnice. (...)”

U profesora Trzebiatowskiego istniały urządzenia niskotemperaturowe, niestety nie do helu, tylko do skroplonego powietrza. A ja wpadłem na pomysł, żeby objąć starą elektrownię prądu stałego przy ulicy Próchnika, która była w likwidacji. Były tam dość duże urządzenia. Wpadłem na pomysł, żeby ich użyć do silnych elektromagnesów do badań niskotemperaturowych. Takie magnesy zostały zbudowane przez magistra Bazana i doktora Cygana. (...) Uzyskano pole 36 kOe w szczelinie o średnicy 100 mm. Jak na owe czasy był to silny magnes. Później zbudowano silniejszą, a Akademia Nauk zakupiła nowoczesną skraplarkę helową firmy Little.

Z Anglii został przez mnie ściągnięty prof. Józef Mazur, przedwojenny uczeń i współpracownik Wolfkego. Przyjechał do Wrocławia i został kierownikiem zakładu. Ja zaś zrezygnowałem z kierownictwa i przeszedłem już tylko do prac teoretycznych.”

(Postępy Fizyki, 1995, 46, 374–375).

Podziwiać należy wszechstronność zainteresowań profesora Józefa Mazura: od fizyki chmur i mgieł, przez niskie temperatury, aż po fizykę ciała stałego. W latach 1931–1933 przebywał on w Laboratorium Kamerlingha-Onnesa w Lejdzie, a podczas wojny, jako major Brytyjskich Sił Powietrznych, zajmował się problemami oblodzenia samolotów i usuwania mgły na lotniskach. Kierownikiem Zakładu Niskich Temperatur był stosunkowo krótko.

W 1962 r. kierownictwo Zakładu objął prof. Bolesław Makiej, który wniósł ze sobą doświadczenia w zakresie fizyki niskich temperatur nabyte w czasie stażu na uniwersytecie w Birmingham, a także w Instytucie Problemów Fizycznych AN ZSRR oraz w Laboratorium Kriogenicznym Uniwersytetu Moskiewskiego.

Teorią niskich temperatur, oprócz profesora Ingardena, zajmowali się wówczas w Zakładzie Niskich Temperatur wybitni uczeni: profesorowie Jan Rzewuski, Jan Tadeusz Łopuszański oraz Zygmunt Maciej Galasiewicz, który w latach 1958–1959 w Zjednoczonym Instytucie Badań Jądrowych w Dubnej pracował nad teorią nadprzewodnictwa. Tematyka ta jest w dalszym ciągu intensywnie rozwijana.



Fot. 7. Profesor Włodzimierz Trzebiatowski ze swoimi uczniami i współpracownikami — 70 rocznica urodzin Profesora w 1976 r.

Należy również odnotować pobyt profesora Henryka Stachowiaka na uniwersytecie w Chicago w latach 1964–1965. Profesorowi Stachowiakowi zawdzięczamy mocną pozycję, jaką ma dziś Instytut w badaniach anihilacji pozytronów.

Problemami kriotechniki zajmował się, po stażu w Oksfordzie, profesor Bohdan Sujak, natomiast prace eksperymentalne w dziedzinie fizyki niskich temperatur prowadzone były przez wykszoloną przeważnie w Moskwie młodą kadre, do której należeli między innymi profesorowie Jerzy Rafałowicz i Eugeniusz Trojnar.

Starania i zabiegi organizacyjne, które doprowadziły do powstania Instytutu Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych Polskiej Akademii Nauk, trwały 14 lat, a kalendarium tych wydarzeń przedstawia się następująco:

1952: Sekretariat Naukowy PAN podejmuje uchwałę „... w sprawie powołania zakładów naukowych Akademii przy niektórych katedrach uczelnianych.” Na liście 11 katedr jest Katedra Chemii Nieorganicznej Politechniki Wrocławskiej kierowana przez prof. Włodzimierza Trzebiatowskiego. Dyskutowano wówczas projekt utworzenia we Wrocławiu Instytutu Chemii Nieorganicznej PAN.

1954: Powołane zostają we Wrocławiu: Zakład Chemii Ciała Stałego PAN, pod kierownictwem prof. W. Trzebiatowskiego, Grupa Fizyki Statystycznej Zakładu Fizyki Teoretycznej Instytutu Fizyki PAN (profesorowie J. Rzewuski i R. S. Ingarden) oraz Pracownia nr 11 Zakładu Syntezy Organicznej PAN pod kierownictwem prof. Zdzisława Tomasika.

1955: Zakład Chemii Ciała Stałego PAN przekształcony zostaje w Zakład Badań Strukturalnych Instytutu Chemii Fizycznej PAN, a grupa Fizyki Statystycznej w Samodzielną Pracownię Niskich Temperatur Instytutu Fizyki PAN pod kierownictwem prof. R. S. Ingardena.

1956: Samodzielną Pracownię Niskich Temperatur obejmuje pomieszczenia przy ul. Próchnika 95.

1957: Pracownia nr 11 zostaje Zakładem Petrochemii Instytutu Chemii Organicznej PAN. Znacznie później zakład ten, pod kierownictwem prof. Wrzyszcza, przyłączony zostaje do naszego Instytutu.

1959: Następuje kolejne przekształcenie Samodzielnej Pracowni Niskich Temperatur w Zakład Niskich Temperatur Instytutu Fizyki PAN.

8 kwietnia 1960 roku w Zakładzie Niskich Temperatur, po raz pierwszy w Polsce, skroplony zostaje hel.

1963: Zakład Badań Strukturalnych IChF PAN usamodzielnia się jako Zakład Fizyko-Chemicznych Badań Strukturalnych PAN.

1964: Prezydium Zespołu Fizyki Ciała Stałego udziela poparcia inicjatywie utworzenia we Wrocławiu Międzynarodowego Laboratorium Niskich Temperatur i Silnych Pól Magnetycznych, a Wydział III PAN podejmuje uchwałę o powołaniu Instytutu Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN poprzez fuzję Zakładu Niskich Temperatur IF PAN i Zakładu Fizyko-Chemicznych Badań Strukturalnych PAN.

1965: Podobną uchwałę podejmuje Prezydium PAN.

1966: Rada Ministrów zatwierdza uchwałę Prezydium PAN i Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych Polskiej Akademii Nauk rozpoczynając oficjalnie swoją działalność z dniem 1 X 1966.

O dalszych losach Instytutu opowie pan profesor Jan Klamut, ja natomiast chciałbym jeszcze tylko podziękować panu doktorowi P. E. Tomaszewskiemu na zebranie i udostępnienie dokumentacji dotyczącej genezy Instytutu.

WIADOMOŚCI 1997, 51, 7-8
chemiczne PL ISSN 0043-5104

ŚREDNIOWIECZE INSTYTUTU
MIDDLE AGES OF THE INSTITUTE

Jan Klamut

*Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN,
ul. Okólna 2, 50-950 Wrocław*

Będę mówił o „Średniowieczu” Instytutu Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN we Wrocławiu. Średniowiecze? Nazwa tego wystąpienia wymaga jednak, jak myślę, ogólniejszego komentarza. Utańczyło się, za przyczyną ocen formułowanych w czasach Odrodzenia, że Średniowiecze jest tym okresem historii, w którym zimno, prymitywnie i w brudzie, w którym panował zastój nauk i sztuk, że są to lata, kiedy grzebało się wielkie tradycje kultury śródziemnomorskiej. Kultury wyrosłej w rozleniwiającym i pieszczącym słońcu południa. Kultury śródziemnomorskiej, a więc południa Europy i północy Afryki. A więc, powiedzmy sobie, nie tradycje *sensu stricto* europejskie, ale afroeuropskie. Europy przed Średniowieczem nie było. Europa powstała w Średniowieczu. Faktycznie w sensie politycznym i kulturowym narodziła się ze Średniowieczem, a za początek jej istnienia można uznać moment, gdy pod koniec V w. królem Franków został Chlodwig, który w 496 r. na północy w Reims przyjął chrzest. Przygotował jej zaistnienie wielki ruch intelektualny, który adoptował dla ówczesnego świata idee platońskie. Plotyn i św. Augustyn stworzyli grunt do jego powstania. Średniowiecze było przy tym najmniej eklektycznym okresem życia Europy. Nigdy przedtem i nigdy potem nie powstał w sztuce tak nieeklektyczny styl jak gotyk. Kiedy stworzono zaprzeczające dotychczasowym kanonom tak pełne piękna i wzniosłości katedry. Również w tym okresie stwierdzono po raz pierwszy, że nie może być nauki bez eksperymentu. Albert Szwab ze Studium Generale w Kolonii był pierwszym filozofem, który podniósł do rangi nauki doświadczenie zmysłów. Jest dla naszej uroczystości 30-lecia Instytutu Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych znamienitym przypadkiem, że dzisiaj nadawać będziemy tytuły honorowych profesorów dwóm wybitnym uczonym niemieckim, których życie i twórczość jest związana właśnie z uniwersytetem w Kolonii. Profesor Johannes Zittartz do dzisiaj w nim pracuje, a profesor Frank Steglich swojego najznamienitszego odkrycia — odkrycia ciężkich fermionów — dokonał również w tym uniwersytecie. Ale wróćmy jeszcze na chwilę do Średniowiecza Europy. Albert Szwab, jedyny filozof, który za życia uzyskał przydomek Wielki, miał znamienitego ucznia, zaprawionego później w walce z manichejczykami, św. Tomasza z Akwinu. On to, za swym mistrzem, uznał jako normę rozwoju rozumu doświadczenie zmysłów. Zmysły stają się oknem duszy. Jak pisze Gilbert Keith Chesterton w książce *Święty Tomasz z Akwinu*:

...pierwszą rzeczą, którą uczynił Tomasz z Akwinu — chociaż bynajmniej nie ostatnią — było odezwanie się do tych bezwzględnych transcendentalistów mniej więcej w te słowa:

„Daleki jest biedny braciszek od zaprzeczenia, że macie w głowach olśniewające diamenty ujęte w najdoskonalsze kształty matematyczne i świecące czysto niebiańskim światłem; wszystkie tam istniały, zanim jeszcze zaczęliście myśleć, a nawet widzieć, słyszeć albo czuć. *Co do mnie to nie wstydzę się przyznać, że umysł mój żywił zmysły, że wiele z tych rzeczy, które myślę, zawdzięczam temu, co widzę, wącham, smakuję i dotykam.* I że tak dalece, jak to dotyczy mego rozumu, czuję się zobowiązany uznać tę całą rzeczywistość za rzeczywistą. Słowem przyznaję w pokorze, iż nie wierzę, aby Bóg żądał od człowieka rozwijania jedynie tego osobliwego, wzniosłego i abstrakcyjnego rodzaju intelektu, jaki macie szczęście posiadać; ale wierzę, że istnieje pośrednia dziedzina

zjawisk dostarczanych przez zmysły w tym celu, by stały się przedmiotem
rozumu

i że na tym polu rozum ma prawo rządzić jako przedstawiciel
Boga w człowieku.

...co człowiek czynił, niech czyni dalej, a jeśli staroświecki stary poganin zwany Arystotelesem może mi w tym pomóc, z całą pokorą mu za to podziękuję”.

Tak zaczyna się to, co potocznie nazywa się wezwaniem Akwitany do Arystotelesa.

Eksperyment rozpoczyna drogę do tego, aby stać się weryfikatorem prawdy. Rozum tworzony jest przez doświadczenie. Aby pojąć, jak głęboki był to przełom, zacytujmy jeszcze konstatację starego Demokryta: „Istnieją tylko dwa źródła wiedzy: wiedza prawdziwa, której źródłem jest rozum, oraz wiedza nieprawdziwa, której źródłem są zmysły”. Ten przewrót to pierwszy krok do cywilizacji. Wprawdzie o jego początku można współcześnie mówić żartobliwie, np. podlegał wówczas weryfikacji – przez obserwację – dylemat, czy salamandra żyje w ogniu, czy obok ognia. Nie śmiejmy się z tego. Chciałbym, aby po piętnastu wiekach, ba, po kilkudziesięciu latach ktoś gdzieś w jakimś naukowym gremium zacytował, nawet w anegdocie, eksperyment przeprowadzony w naszym Instytucie.

Powróćmy więc do Instytutu (królem Francji zostaje Chlodwig); 15 października 1966 r. Sekretariat Naukowy PAN mianuje na stanowisko jego dyrektora profesora doktora habilitowanego Włodzimierza Trzebiatowskiego¹, wybitnego uczonego światowej rangi, organizatora Instytutu, późniejszego prezesa PAN. Wicedyrektorem zostaje prof. dr hab. Bohdan Staliński², również wybitny uczony, potem członek PAN i drugi z kolei dyrektor Instytutu w latach 1975–1983. Po nim, w latach 1984–1993, dyrektorem Instytutu był autor niniejszego opracowania³, który w kategoriach ćwierćżartobliwego wstępu kończy okres Średniowiecza Instytutu.

Instytut był emanacją środowiska wrocławskiego – został utworzony przez uczonych z uniwersytetu i politechniki. Myśl pomysłodawcy Instytutu, prof. dr hab. Romana Stanisława Ingardena, została wcielona w życie. Z uniwersytetu, a więc z wcześniej powstałego Zakładu Niskich Temperatur warszawskiego Instytutu Fizyki PAN⁴, pochodziło 33 fizyków (w tym 5 profesorów i docentów), z politechniki natomiast, a więc z Zakładu Fizykochemicznych

¹ Zmarł w 1982 r.

² Zmarł w 1993 r.

³ W tym czasie zakończono budowę (rozpoczętą w 1975 r.) nowej obszernej siedziby Instytutu. Wyremontowany (w drugiej połowie lat 60.) dla Instytutu gmach byłego pałacu arcybiskupów wrocławskich przekazano jego prawowitym właścicielom.

⁴ Pierwszą placówką była powołana we Wrocławiu w 1954 r. Grupa Fizyki Statystycznej warszawskiego IF PAN pod kierownictwem prof. dr. Jana Rzewuskiego, która potem została połączona z utworzoną w 1955 r. przez prof. dr. R. S. Ingardena Pracownią Niskich Temperatur tegoż Instytutu, aby przerodzić się w Zakład Niskich Temperatur IF PAN w 1959 r.

Badań Strukturalnych PAN⁵ – 41 fizykochemików (w tym 4 profesorów i docentów). Przewodniczącym Rady Naukowej został 1 I 1967 r. prof. dr hab. Jan Rzewuski⁶, a wiceprzewodniczącym – prof. dr hab. Jan Łopuszański.

Profesor Trzebiatowski był „twardym” dyrektorem, człowiekiem o ogromnej intuicji badawczej, twórcą wrocławskiej szkoły fizykochemii. Jego podstawową cechą był kult pracy, której przykład sam dawał i czego wymagał od współpracowników. Bezwzględny w ocenie, dbał równocześnie i bronił swoich pracowników. Przykładowo można wspomnieć profesora Bohdana Stalińskiego, który w młodości jako żołnierz AK brał udział w wyzwoleniu Wilna, a potem siłą wcielony do Armii Radzieckiej spławił drzewo w dalekich regionach Uralu. Gdyby nie profesor Trzebiatowski, osiągnęłyby go restrykcje stalinowskie.

W Instytucie już 1 VI 1967 r. zorganizowano międzynarodową VI Konferencję Fizyki i Techniki Niskich Temperatur. W 1968 r. uzyskano uprawnienia do nadawania stopni naukowych doktora nauk fizycznych i doktora nauk chemicznych, a potem również w obu tych dziedzinach – uprawnienia do nadawania stopni doktora habilitowanego. Warto w tym miejscu zauważyć, że nie wszystkie polskie uniwersytety mogą poszczycić się posiadaniem tych dwóch uprawnień, a wśród instytutów PAN wrocławski INTiBS PAN jest jedynym. Uprawnienia te dotyczą przecież dwóch dziedzin, w których polska nauka zajmuje najwyższą pozycję w świecie. Według wyspecjalizowanego amerykańskiego instytutu badania nauki, polska chemia zajmuje 11, a polska fizyka 12 miejsce na świecie⁷. Gdy przypomnimy sobie nasze rozczarowanie, że polscy piłkarze nie mogą od wielu lat dostać się do szesnastki najlepszych drużyn piłkarskich na świecie i zestawimy je z faktem, że od wielu lat polscy chemicy i fizycy do takiej szesnastki należą, będzie można zrozumieć naszą wartość. Można w tym miejscu dołączyć fragment listu, który z okazji tegorocznych jubileuszy w Instytucie napisał przewodniczący Polskiego Towarzystwa Fizycznego, dyrektor Instytutu Fizyki PAN w Warszawie, prof. dr hab. Henryk Szymczak: „W odczuciu większości fizyków fakt, że w ostatnich kilku dziesięcioleciach fizyka polska zajmuje na arenie międzynarodowej wysoką pozycję zawdzięczamy wysiłkowi takich ludzi”.

W wielu miejscach na świecie, i to w środowiskach elit, istnienie INTiBS PAN wprowadziło do świadomości fakt istnienia Wrocławia. Przynosimy naszemu miastu prestiż i światowe uznanie.

W początkowym okresie prof. Trzebiatowski doprowadził do realizacji we Wrocławiu jeszcze jednej idei prof. R. S. Ingardena. 11 V 1968 r. na mocy poro-

⁵ Zakład Badań Strukturalnych warszawskiego Instytutu Chemii Fizycznej PAN został powołany we Wrocławiu pod kierownictwem prof. dr. W. Trzebiatowskiego w latach 1954–1955. Zakład ten w 1963 r. zmienił nazwę na Zakład Fizykochemicznych Badań Strukturalnych PAN.

⁶ Zmarł 1994 r.

⁷ Zgodnie z opracowaniem „Miejsce nauki polskiej w świecie 1990–1994. W świetle badań naukometrycznych: Science Citation Index, Social Science Citation Index”, KBN Warszawa 1995.

zumienia Akademii Nauk Polski, Rosji, NRD i Bułgarii powołano Międzynarodowe Laboratorium Silnych Pól Magnetycznych i Niskich Temperatur. O możliwość powołania takiej placówki starały się również inne kraje ówczesnego RWPG, jednak autorytet międzynarodowy oraz umiejętności działania prof. Trzebiatowskiego i w tym wypadku przeważały szalę na korzyść Polski i Wrocławia. Z Instytutu wydzielono kadre oraz przekazano pierwsze oprzyrządowanie dla tej placówki. Pierwszym jej dyrektorem w 1968 r. został prof. Trzebiatowski, przekazując w 1975 r. kierowanie INTiBS PAN prof. Stalińskiemu.

Co stanowi o dorobku Instytutu i jego znaczącej wadze w Polsce i nauce światowej? W 1969 r. tak sformułowano program badawczy Instytutu:

„Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN powstał w końcu 1966 r., stąd też trzyletni okres jego istnienia był wstępnym okresem koncentracji tematyki badawczej i konsolidacji wysiłków badawczych dwu pionów Instytutu, zróżnicowanych tematycznie w chwili powstania Instytutu. W tym czasie Instytut uzyskał pomieszczenia przy pl. Katedralnym i przeprowadził generalny remont przy ul. Próchnika. Instytut zjednoczył kadre naukową grupującą fizyków, chemików i fizykochemików, celem kooperacji na odcinku fizyki i fizykochemii ciała stałego, co jest okolicznością bardzo korzystną, zważywszy na tendencję coraz ściślejszego przenikania się dwu powyższych dziedzin nauki. Program badawczy na lata 1971–1975 zakłada dalszą koncentrację tematyki badawczej i konsolidację Instytutu.

(..) działalność Instytutu koncentruje się na dwu podstawowych kierunkach:

a) na fizyce i technice niskich temperatur,

b) na badaniach strukturalnych, przez które rozumie się nie tylko określenie geometrii części czy struktur kryształu, ale także badania struktury elektronowej ciał stałych i ich dynamiki wewnętrznej, przy wykorzystaniu różnorodnych metod badawczych, jak badań własności magnetycznych, elektrycznych, metod spektroskopowych i innych, celem określenia korelacji między budową fazy stałej a jego własnościami.

Podstawowy przedmiot badań stanowią zatem substancje stałe, takie jak nadprzewodniki, magnetyki, dielektryki, metale i półmetale, przy czym szczególną specyfikę badanych w Instytucie materiałów stanowią ich składniki, a mianowicie metale rzadkie, jak np. metal ziem rzadkich tor, uran, tytanowce, ren, wanadowce⁸”.

Do dzisiaj, jedynie z pewnymi modyfikacjami, program ten jest realizowany.

Ówczesnie Instytut składał się z 7 zakładów. W Zarządzeniu nr 7/67 Dyrektora Instytutu Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN we Wrocławiu z 20 marca 1967 r. stwierdzono:

„Pion naukowy składa się z następujących komórek organizacyjnych:

I. Zakład Fizyki Teoretycznej.

II. Zakład Niskich Temperatur: 1) Pracownia Nadprzewodnictwa, 2) Pracownia Własności Ciepłych, 3) Pracownia Kriotechniki.

III. Zakład Badań Magnetycznych: 1) Pracownia Silnych Pól Magnetycznych, 2) Pracownia Rezonansu Magnetycznego, 3) Pracownia Kalorimetrii Niskotemperaturowej.

⁸ Na podstawie dokumentu podpisanego przez prof. prof. W. Trzebiatowskiego i B. Stalińskiego, noszącego tytuł „Program Badawczy Instytutu Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN we Wrocławiu na lata 1971–1975”.

- IV. Zakład Fizykochemii Ciała Stałego: 1) Pracownia Magnetochemiczna, 2) Pracownia Katalizy, 3) Pracownia Materiałów Specjalnych i Wysokich Temperatur.
 V. Zakład Rentgenografii Strukturalnej: 1) Pracownia Rentgenograficzna, 2) Pracownia Krytalograficzna.
 VI. Zakład Chemii Strukturalnej: 1) Pracownia Spektroskopii, 2) Pracownia Chemii Jądrowej.
 VII. Pracownia Radiacyjna”.

Nadzieją jego kierownika było zbudowanie Instytutu jako zbioru ludzi oddanych w pełni nauce i pracy naukowej. Pracy, która wymaga samozaparcia i wyrzeczeń. Lecz że ułomna jest dusza ludzka, a naukowiec też człowiek i różne chętki mogą mu przyjść do głowy, obwarowywano pracę „śmiesznymi” regulaminami. I tak ustalono:

REGULAMIN

określający prawa i obowiązki pracowników

Instytutu Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych Polskiej Akademii Nauk we Wrocławiu zaczynający się stwierdzeniem:

Rada Naukowa Instytutu NTiBS ustala następujący regulamin pracy dla Instytutu NTiBS PAN: a w regulaminie znalazły się takie sformułowania:

W przypadku wykonywania pracy przez pracowników naukowo-badawczych wynikającej z ich planu zajęć poza zakładem lub pracownią (np. w bibliotece, archiwum), zezwolenia na jej wykonanie udziela każdorazowo kierownik zakładu lub pracowni, który powinien znać miejsce i czas wykonywania danej pracy. (...) Formą kontroli jest stały nadzór nad postęпами prac i dyskusja ich wyników na regularnie (średnio co najmniej raz na miesiąc) odbywanych seminariach, kolokwiach i zebraniach sprawozdawczych. Kalendarzyk tych zajęć powinien być podawany do wiadomości innych Zakładów i Dyrekcji Instytutu. Ponadto pracownicy prowadzący doświadczenia i pomiary obowiązani są notować systematycznie, na bieżąco wszystkie otrzymane wyniki w czytelnej i przejrzystej postaci w odpowiednich dziennikach pracy. Notatki te winny być przedkładane do wglądu na każde żądanie kierownika pracowni lub zakładu. Notatki te należy przechowywać aż do chwili całkowitego zakończenia tematu pracy i opracowania końcowego sprawozdania”⁹.

I chociaż na odnalezionym egzemplarzu regulaminu widnieje poświadczenie jego przyjęcia do wiadomości przez obecnego profesora Henryka Drulisa, mogę wyraźnie stwierdzić, że w moim głębokim przeświadczeniu, opartym na „obserwacji uczestniczącej”, uzyskany przezeń tytuł naukowy nie jest wynikiem przestrzegania tego zapisu.

Instytut rozwijał się bardzo szybko. Już w pierwszych latach istnienia został powołany jako jednostka wiodąca w ogólnopolskim problemie 05.2.6 „Wykorzystanie zjawisk kriogenicznych w urządzeniach elektrycznych”¹⁰. I dlatego też w cytowanym dokumencie autorzy stwierdzali:

(...) szczególne znaczenie przypisuje się rozwojowi kriotechniki, stanowiącej podstawową bazę dla stosowania nowoczesnych technologii i metod badawczych. Zadania w tym zakresie podjął Instytut w r. 1968, startując praktycznie z poziomu zerowego.

⁹ Podkreślenia autora opracowania.

¹⁰ Później ogólnopolski tzw. program węzłowy „Zastosowania kriogeniki w gospodarce narodowej”.

Tym samym Instytut podjął ambitny plan nie tylko zainicjowania badań w niskich temperaturach, ale również stworzenia krajowej bazy technicznej do ich prowadzenia. Plan ten realizowano przy tym bardzo szeroko; tu np. powstała inicjatywa¹¹ wykorzystania najbogatszych w Europie złóż gazowego helu w okolicach Odolanowa. W rezultacie, w kopalni gazu ziemnego o wyjątkowo wysokiej zawartości helu, zbudowano i uruchomiono na licencji zachodniej pierwszy w Europie zakład produkujący ciekły hel. Do dzisiaj działa, zapopatrując Polskę i Europę w ten gaz. Powołano pod kierownictwem prof. B. Sujaka specjalny Zakład Kriotechniki, który opracował i wdrożył we własnej prototypowni produkcję podstawowego osprzętu, takiego jak kriostaty i zbiorniki do przechowywania ciekłego azotu i helu oraz lewary do ich przelewania. Z tym wiązały się prace nad przewodnictwem ciepła (prof. J. Rafałowicz). Prace te, prowadzone pod kątem zastosowań, w późniejszych czasach rozwinęły się w kierunku badań podstawowych, a zespół, który w tej dziedzinie powstał, stał się jedną z czołowych (uznanych na świecie) wizytówek Instytutu¹². Uruchomiono i prowadzono również prace nad metodologią i techniką pomiaru niskich temperatur. Zespół, który wyrósł z tych prac, jest znany i ceniony w ośrodkach zajmujących się metrologią na świecie¹³. Podjęte zadania miały w zasadzie charakter prac technicznych, ale w „czasach muru berlińskiego”, gdy dolar i marka podlegały centralnej dystrybucji i otrzymanie ich było bardzo trudne, była to jedyna metoda realizacji takiego zadania. Nazywało się to, w tych zamierzonych już czasach (zamierzonych, choć minęło przecież niewiele lat), badaniami i działalnością antyimportową. I tak, jak to bywa na świecie, gdy brak wyspecjalizowanej kadry inżynierskiej lub gdy zadania dotyczą zupełnie nowych dziedzin, fizycy zostawili swoje aspiracje do badań podstawowych na boku, aby stworzyć podstawę nowej techniki. Wrocławskie instytutowe zbiorniki i kriostaty można było od tej chwili spotkać w wielu polskich uczelniach i instytutach. Pracownicy tych jednostek wspominają, jak jeździli do Wrocławia, żeby zapoznać się z techniką niskotemperaturową. Od 1970 r. w Instytucie odbywały się coroczne ogólnopolskie seminaria kriotechniki. Wraz z Politechniką Wrocławską i Uniwersytetem powołano studia podyplomowe w zakresie kriotechniki. Co zostało z tej działalności? Z prototypowni wyrósł Zakład Doświadczalny, który usamodzielniał się i obecnie pracuje jako niezależny zakład przemysłowy spółka z o.o. „Kriosystem”. Zainicjowano przy tym badania i prace w różnych dziedzinach wiedzy, tu powstał pierwszy krio-

¹¹ Przedsięwzięciem tym kierował prof. W. Trzebiatowski, a prace przygotowawcze podjął powołany w 1970 r. specjalny zespół pod przewodnictwem prof. B. Sujaka.

¹² Zespół doc. A. Jeżowskiego, który przywiózł z Fizyko-Technicznego Instytutu Niskich Temperatur w Charkowie interesującą tematykę – badanie tzw. kriokryształów i w obu tych kierunkach (przewodnictwo ciepła oraz kriokryształy) należy bezspornie do czołówki światowej. Ale to już współczesność.

¹³ Pracami kierowali i kierują dr L. Lipiński i dr A. Szmyrka.

aplikator medyczny, a więc pierwszy aparat do kriochirurgii¹⁴. W ramach kierowanych przez Instytut (prof. W. Trzebiatowski, potem prof. B. Staliński) centralnie finansowanych programów rządowych rozwinięto prace w dziedzinie kriomedycyny i nad zastosowaniem niskich temperatur do przechowywania żywności. W Instytucie realizowano pierwsze nadmuchy parami ciekłego azotu, tu powstała zbudowana przez inż. Z. Raczkowskiego pierwsza komora niskotemperaturowa. Ogólnopolskie Towarzystwo Kriomedyczne, które obecnie patronuje tym przedsięwzięciom, praktycznie narodziło się w Instytucie. Instytut więc, używając współczesnego ekonomicznego nazewnictwa, stworzył wokół siebie w tych dawnych czasach, kiedy jeszcze nikomu się o tym w Polsce nie śniło, pierwszy „park nowej technologii”. Tego typu działalność nie dotyczyła przy tym jedynie kriotechniki. Innym równie udanym przedsięwzięciem było zbudowanie w Polsce bazy aparaturowej do fizycznych i chemicznych badań rentgenowskich. Idea ta była bliska twórcy Instytutu, gdyż profesor Trzebiatowski był jednym z tych, którzy pierwsi zrozumieli, jak ważne jest określenie struktury krystalicznej badanych ciał i jeszcze przed wojną, we Lwowie, inicjował takie badania. Znalazł godnego kontynuatora tej idei w osobie prof. Kazimierza Łukaszewicza, członka PAN. I tak, już w 1973 r., opatentowano konstrukcję tzw. dyfraktometru Bonda (aparat został również wykonany), który umożliwia bardzo dokładne pomiary parametrów sieci. Skonstruowano i wykonano komorę do pomiarów rentgenowskich pod bardzo wysokimi ciśnieniami. Komory takie zainstalowano w Instytucie im. Arrheniusa w Szwecji, a potem w Narodowym Laboratorium w Brookhaven (USA). Z działalności tej wyrosła i obecnie działa niezależnie firma „KUMA-Diffraction”, która ostatnio realizuje specjalne zamówienie dla francuskiego ośrodka naukowego w Grenoble.

Warto jeszcze wspomnieć o opracowaniu wykonanym w zespole prof. J. Wrzyszcza, kierującego Zakładem Katalizy Instytutu, który został przeniesiony do INTiBS PAN z Instytutu Chemii Fizycznej PAN w r. 1984. Opracowane w tym Zakładzie dopalacze spalin pracują w kopalniach, a ostatnio zostały zainstalowane próbnie w jednym z wrocławskich autobusów.

Lecz mimo wszystko, nie ta działalność Instytutu tworzyła jego renomę międzynarodową. Zasadniczą rolę odegrały badania podstawowe, trafnie zaprogramowane i wykonane na właściwym poziomie. Z założenia, instytuty Polskiej Akademii Nauk powinny prowadzić unikatowe badania naukowe, wymagające zgromadzenia licznej wysoko kwalifikowanej kadry naukowej, i to w kierunkach najbardziej aktualnych naukowo, powinny rozwiązywać ważne problemy w zakresie tzw. badań podstawowych oraz badań, które mogą mieć w przyszłości zastosowania gospodarcze. Instytut takie badania prowadził. Znaczenie Instytutu w środowisku polskiej nauki najlepiej zilustrować faktami związanymi z powierzeniem mu koordynacji wybranych badań w skali ogół-

¹⁴ Nagroda „Wrocławskie Dzieło” dla mgr. A. Grohmana.

nopolskiej. Koordynacja ta oznaczała przy tym, między innymi (powiedzmy, przede wszystkim), rozdział otrzymywanych centralnie środków finansowych na badania zespołów z polskich wyższych uczelni i instytutów naukowych. I tak od 1971 r. koordynowano program początkowo o nazwie „Teoria, struktura i własności związków chemicznych i faz skondensowanych”, który potem zmienił nazwę na „Struktura, teoria, własności i dynamika układów molekularnych i skondensowanych”. Był to jeden z największych (liczba współwykonawców i posiadane środki) programów badań podstawowych w fizyce i chemii polskiej. Kierownictwo tego programu spoczywało w rękach wybitnego twórcy wrocławskiej szkoły chemii koordynacyjnej, prof. dr Bogusławy Jeżowskiej-Trzebiatowskiej¹⁵, członka PAN, która, będąc dyrektorem Instytutu Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego, kierowała też jednym z zakładów Instytutu. Warto w tym miejscu przypomnieć, że wiązało się to również ze współpracą między Instytutem a Uniwersytetem. Profesor Trzebiatowską w pracach nad koordynacją części chemicznej programu wspierał prof. H. Ratajczak z Uniwersytetu, a w części fizycznej – początkowo autor tego opracowania, a potem prof. J. Sznajd – obecny (od 1993 r.) dyrektor Instytutu. Czwarty, ale już późnośredniowieczny dyrektor.

Jakie były podstawowe, bardziej szczegółowe, kierunki badań i osiągnięcia pracowników Instytutu? Naukowi twórcy Instytutu jeszcze przed jego powołaniem dokonali znakomitego odkrycia, stwierdzając, że w układzie uran-wodór występuje porządek magnetyczny. O wadze tego odkrycia niech świadczy fakt, że zapoczątkowało ono badania własności magnetycznych związków uranu, lantanowców i aktynowców w skali światowej. Praktycznie nie ma na świecie liczącego się w nauce kraju, w którym prędzej czy później badań takich nie podjęto. Przez cały czas jedno z czołowych miejsc w tych pracach zajmują uczeni z INTiBS. W. Trzebiatowski i B. Staliński dali nie tylko początek tym pracom, ale – co równie ważne – stworzyli we Wrocławiu kierunek badawczy. I, jak profesor Trzebiatowski, a potem jego uczniowie (że wymienimy jedynie późniejszych profesorów i docentów pracujących w INTiBS: W. Suskiego, R. Trocia, Z. Henkiego, J. Mulaka i A. Zygmunta) koncentrowali się na badaniu własności magnetycznie uporządkowanych związków uranu, lantanowców i aktynowców, tak w późniejszym czasie profesor Staliński wraz ze swoimi uczniami (W. Biegański¹⁶, H. Drulis, O. Żogał) stworzył szkołę badań wodorków metali przy zastosowaniu zaawansowanych technik badawczych, takich jak NMR czy EPR.

Warto w tym miejscu wspomnieć, że pierwszy z tych kierunków badawczych zaowocował po wielu latach pracami dzisiejszego beneficjenta tytułu Profesora Honorowego Instytutu, prof. Steglicha – w układach tych wykryto fascynujące zjawisko ciężkich fermionów. W Instytucie odkryto uporządkowa-

¹⁵ Zmarła w 1991 r.

¹⁶ Zmarł w 1979 r.

nie magnetyczne w ponad 100 związkach uranu (niejednokrotnie otrzymanych po raz pierwszy) i w wielu wypadkach wyjaśniono przyczyny jego istnienia. Prace wrocławskie są szeroko znane i cytowane na świecie, a profesorowie Troć i Suski należą do ścisłej czołówki w zakresie tych badań i niejednokrotnie byli proszeni o wykłady plenarne na renomowanych konferencjach międzynarodowych. O ich znaczeniu świadczy również fakt, że uczonym tym powierzono redakcję kilku artykułów, jak również całego tomu encyklopedycznego wydawnictwa Landolta-Bergsteina.

Drugi kierunek badawczy o wybitnym znaczeniu jest związany z pracami w zakresie fizyki teoretycznej. Badania w zakresie teorii metali, a zwłaszcza prace dotyczące anihilacji pozytronów, zainicjowane w Instytucie przez prof. H. Stachowiaka, stały się świetną wizytówką Instytutu. Zespół utworzony przez prof. Stachowiaka jest jednym z najsilniejszych na świecie. Świadczy o tym chociażby fakt powierzenia reprezentantom naszego Instytutu (H. Stachowiak, J. Sznajd, G. Boroński), aż trzech referatów plenarnych na jednym z międzynarodowych kongresów naukowych.

O znaczeniu, jakie miały prace w zakresie rentgenografii, mówiłem już przy okazji „parku nowej technologii”. Zespół kierowany przez prof. Łukaszevicza promował tę dziedzinę w całej Polsce. W 1966 r., jeszcze pod kierunkiem prof. Trzebiatowskiego, zorganizowano w Ustroniu pierwszą Szkołę Rentgenografii Strukturalnej. Szkoła ta weszła na stałe do kalendarza spotkań naukowych w Polsce. W pamięci uczestników tego spotkania pozostała nie tylko wiedza, którą wtedy zdobyli, ale i dyscyplina uczenia się, wprowadzona i nadzorowana przez profesora Trzebiatowskiego, czasem żartobliwie nazywanego w Instytucie — „Zeus Gromowładny”. Cechą charakterystyczną prac naukowych w tym zespole pozostawała zawsze otwartość na współpracę z innymi zespołami Instytutu (dla których możliwość przeprowadzenia badań rentgenostrukturalnych była niejednokrotnie podstawą sukcesów), jak również współpraca z innymi polskimi ośrodkami. Drugą ważną cechą była otwartość na nowe trendy badawcze. I tak na przykład, gdy zainteresowania badawcze w nauce skoncentrowały się na problemach tzw. struktur niewspółmiernych i związanych z nimi przemianach fazowych, prace, które powstały w tym zakresie we Wrocławiu, zyskały znaczący rezonans międzynarodowy. Znaczenie osiągnięć wrocławskich zostało zademonstrowane i przez inne fakty; w 1972 r. na kongresie w Kyoto wybrano prof. Łukaszevicza do Komitetu Wykonawczego Międzynarodowej Unii Krystalograficznej, a Polsce powierzono w 1978 r. organizację Światowego Kongresu Krystalografii.

Prace w zakresie przejść fazowych były równocześnie rozwijane w Instytucie również w zakresie teorii. Tutaj, jak ostatnio można było przeczytać w rocznicowym opracowaniu dotyczącym fizyki wrocławskiej, można umieścić początek zainteresowań (później uznanych za specjalność wrocławską) badaniami nad przejściami fazowymi. Praktycznie zaczęło się od wykładu monograficznego na temat „Teorii przejść fazowych” wygłoszonego na uniwersytecie

w 1968 r. przez autora niniejszego wystąpienia. Potem była pierwsza, i dotychczas jedyna, w języku polskim monografia, wydana przez Ossolineum, *Wstęp do fizyki przejść fazowych* (aut. J. Klamut, K. Durczewski J. Sznajd), i zapoczątkowany w roku 1978 r., a do dzisiaj kontynuowany, cykl ogólnopolskich sympozjów na ten temat. Uznanie międzynarodowe prac w zakresie teorii przejść fazowych można udokumentować tym, że profesorowie Zygmunt Galasiewicz¹⁷ i Józef Sznajd zostali powołani do stałego Komitetu Programowego Międzynarodowej Konferencji MECO¹⁸.

Jednym z podstawowych kierunków, będących przyczyną powołania Instytutu, były badania nadprzewodników. Pracami tymi kierowali prof. prof. B. Makiej¹⁹ i E. Trojnar. W okresie Średniowiecza Instytutu prowadzono w tym zakresie prace dotyczące m.in. znoszenia nadprzewodnictwa prądem oraz określenia rozkładu gęstości prądu w nadprzewodnikach I rodzaju. Starano się zawsze nadążać za najbardziej aktualnymi trendami w tej dziedzinie, czego przykładem mogą być badania tzw. faz Chevrela. Do dzisiaj prace nad tymi układami prowadzi prof. Roman Horyń – krystalochemik²⁰. Jest przy tym charakterystyczne, że do tych prac włączały się nie tylko zespoły związane z badaniem nadprzewodników, ale również i zespoły fizykochemików. Zespół z INTiBS PAN był pierwszym i naliczniejszym w Polsce, który podjął badania w tym kierunku. Przed Radą Naukową Instytutu przeprowadzono przewody doktorskie i habilitacyjne z tego zakresu wykonane w innych ośrodkach polskich, w innych ośrodkach pracowali również wykształceni we Wrocławiu specjaliści. Prowadzono prace w pewnym sensie zlecane przez inne ośrodki; jako przykład można wymienić badania wodorku palladu; odkrycie w nim nadprzewodnictwa jest najwybitniejszym odkryciem polskim w fizyce nadprzewodników²¹. Gdy w 1986 r. ukazała się praca J. G. Bednorza i K. A. Müllera²² donosząca o odkryciu nadprzewodników wysokotemperaturowych, zespół z INTiBS PAN był najlepiej przygotowanym zespołem do podjęcia tej tematyki. Ale to już historia postśredniowieczna.

Uznaną specjalnością Instytutu stały się też badania wpływu defektów sieciowych na właściwości fizyczne kryształów jonowych. Zespół utworzony

¹⁷ Prof. dr hab. Z. Galasiewicz przez wiele lat, oprócz pracy w Instytucie Fizyki Uniwersytetu Wrocławskiego, kierował zakładem w INTiBS PAN.

¹⁸ Middle European Cooperation – konferencje te były organizowane na Węgrzech, w Szwajcarii, Austrii, Jugosławii, Polsce, Niemczech, Włoszech i w Czechosłowacji.

¹⁹ Zmarł w 1996 r.

²⁰ Zajmując się układami fazowymi różnych połączeń, profesor Horyń zdobył znaną renomę. W czasie jednego ze swoich pobytów we Francji prof. Horyń obiecał, że wyhoduje gospodarzom monokryształy faz Chevrela z selenem, co się nikomu wcześniej nie udało. Francuzi nie wierzyli, stanął zakład o skrzynkę szampana – honorowi gospodarze z radością musieli ją kupić.

²¹ Prace T. Skośkiewicza z ośrodka warszawskiego.

²² Nagroda Nobla w 1987 r.

i prowadzony przez prof. dr. J. Z. Damma²³, przodował w nieformalnej, a świetnie (może dlatego) układającej się współpracy zespołów czeskich, węgierskich i NRD-owskich w zakresie tych badań. Specjalnością zespołu były badania modelowych układów halogenków metali alkalicznych. Zasadniczą część tej tematyki kontynuowała uczennica profesora Damma, profesor Maria Suszyńska, zyskując dzięki swoim osiągnięciom poważne uznanie na światowym rynku w tej specjalności. Hitem zespołu były między innymi umiejętności hodowli bardzo czystych monokryształów i kontrolowanego ich domieszkowania z dokładnością do 1 atomu na 10^6 . Jest przy tym historyczną ciekawostką, że prof. Trzebiatowski, choć bardzo wysoko cenił prace i wiedzę prof. Damma i zespołu, w pewnym okresie starał się przekonać zespół do badań materiałów ceramicznych²⁴. Zawsze kończyło się to jedynie na „naciskach słownych”, żadnych restrykcji czy pomijania w zakupach materiałów — taki był Pierwszy Szef Instytutu.

Prof. W. Romanowski²⁵ utworzył zespół, który zajmował się katalizą z wyraźnym nachyleniem w stronę fizykochemii powierzchni i tak zresztą został nazwany jego zakład. Nie były to więc prace ściśle związane z własnościami katalitycznymi, ale badania powierzchni. Profesor Romanowski był nie tylko uznanym specjalistą w tym zakresie, ale cieszył się bezsprzecznym autorytetem jako znawca aparatury i wraz z zespołem wykonał wiele udanych konstrukcji. Warto chociażby przypomnieć, że w kierowanym przez niego zakładzie można było wykonywać eksperymenty w rekordowej próżni 10^{-8} tora (w szklanej aparaturze). Prowadził swój zespół żelazną ręką, ale natychmiast trzeba dodać, że autorytet naukowy i moralny, jakim się cieszył, a także jego codzienne postępowanie, doprowadziły do tego, że słowo „szef” używane było przez jego pracowników z pełną atencją oraz oddaniem. Jak większość „ojców założycieli instytutu” profesor Romanowski posiadał ważną cechę — podatność na nowości naukowe. Pamiętam, że jako pierwszy wygłosił referat na temat fraktali. Warto również wspomnieć jego stare prace (w owym czasie absolutna nowość), w których pokazał prostymi rachunkami możliwość występowania molekuł o symetrii pięciokrotnej, zabronionej teorią grup przy translacyjnej inwariantności, którą można przyjąć dla nieskończonych kryształów. Przy tej okazji trzeba przypomnieć, że to z jego inicjatywy i głębokiego przekonania powstał wniosek²⁶ o nadanie Instytutowi imienia Włodzimierza Trzebiatowskiego.

²³ Zmarł w 1995 r.

²⁴ Idea ta narodziła się w momencie gdy „władza”, jak to bywa na całym świecie, zaczęła domagać się badań stosowanych. Jest przy tym interesujące, że prawie równoległe naciski takie zostały w CSRS wywarane na współpracującą grupę z Instytutu Fizyki Ciała Stałego Czechosłowackiej Akademii Nauk w Pradze. Grupa ta została zmuszona do prowadzenia badań testowych porcelany dla przemysłu. Warto również wspomnieć, że opracowanie ekspertów Banku Światowego z lat 90. zawierało tezę o zbytnim rozbudowaniu nauki w Polsce. Oburzające!

²⁵ Zmarł w 1986 r.

²⁶ Współwnioskodawcami byli prof. prof. W. Suski i R. Troć.





Znacząca część problematyki Instytutu wyrosła z działalności i naukowej inspiracji prof. Bogusławy Jeżowskiej-Trzebiatowskiej, członka PAN, a dotyczy to obecnych zakładów zajmujących się spektroskopią optyczną. Ta wybitna uczona, organizator nauki (która wybudowała Instytut Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego), była silnie związana z Instytutem nie tylko przez fakt, że koordynowała z ramienia Instytutu państwowe programy naukowe. Jej staraniem i z jej inspiracji powstały w Instytucie dobrze wyposażone aparaturowo pracownie elektronowej spektroskopii absorpcyjnej i emisyjnej, spektroskopii oscylacyjnej w podczerwieni i Ramana. Wykształciła liczącą się naukowo kadrę (prof. J. Hanuza, prof. W. Stręk, prof. J. Kaleciński, doc. W. Ryba-Romanowski), zajmującą się wieloma zagadnieniami chemii i fizyki – od badań układów mostkowych i katalizatorów, poprzez stany wzbudzone, do poszukiwań nowych materiałów laserowych²⁷.

Autor tego opracowania zdaje sobie sprawę, że najczęściej spotykaną podstawą takich referatów jest przyjęcie założenia, że winny one zawierać wspomnienie o każdym. Ale, gdy mówi się i pisze o historii, a nie jest się na szczęście zawodowym historykiem, można chyba polegać na własnych wspomnieniach, a we wspomnieniach zostają nie tylko te postacie, które współtworzyły obraz Instytutu, pełen przecież osiągnięć również nie wymienionych w tym opracowaniu, ale tworzyły atmosferę Instytutu, były *spiritus movens* dnia codziennego. I choć suma tych dni codziennych nie zawsze tworzy historię, ale tworzy coś ulotnego, swoisty *genius loci*, z którego wynika wszystko.

Bo jak zapomnieć np. wykład prof. Romanowskiego o wycieczce do Egiptu, w którym mówił ze znajomością rzeczy o jego historii i sztuce, albo dyskusje z nim na tematy filozofii wiary. Profesor Romanowski, który budował własnymi rękami (dosłownie!) swój dom i swój kościół. A czy można nie napisać, że prof. Damm, poliglota (sam nigdy do tego się nie przyznawał), lubiąc *Dzielnego Wojaka Szwejka*, czytał go w oryginale i zajmował się historią Galicji. Miłośnik malarstwa (sam próbował malować) i baroku w muzyce, w ostatnich latach jeździł na lubelskie Roztocze, żeby wakacje spędzać niedaleko swojego umiłowanego dozogonnie Lwowa. Dodajmy znawstwo i umiłowanie Szekspira przez prof. Łukaszewicza i paradoksalne z pozorów powiedzenia prof. Stachowiaka, który po powrocie z wykładów w Indiach zadziwiał wszystkich znajomością historii i kultury tego kraju. Do legendy urosły wspomnienia o tym, jak pierwsi pracownicy Instytutu wyjeżdżali wołgą (to był samochód) profesora Trzebiatowskiego na pikniki wspomniane jako wysmienite „wyżerki”. I przyjęcia u niego, gdzie stół (smakowitości pełen) był obsadzany według rang naukowych. I minę gospodarza, którą bywalcy rozpoznawali jako uśmiech i na którą jak zawsze nie zwracała uwagi bawiąca gości, wspinała towarzysko profesor Trzebiatowska, lubiąca żart i anegdotę. O właśnie, raz trzeba to napisać: „mat-

²⁷ Instytut jest np. posiadaczem polskiego i amerykańskiego patentu na materiał laserowy.

ka renu”²⁸ bardzo, ale to bardzo, lubiła tańczyć. To, czym był Instytut, tworzyli nie tylko pracownicy naukowcy; z okazji dwudziestolecia Instytutu w plebiscycie na najpopularniejszą postać w głosowaniu tajnym zwyciężyli: p. Adam Bartkowski – znamienity mistrz szklarski – oraz p. Mieczysław Wasilewski – wieloletni kierownik skraplarni helu.

To wszystko działo się równocześnie z polityką, w którą ludzie Instytutu byli zanurzani i zanurzeni, i to po wszystkich jej stronach. Ale myliłby się ten, kto by sądził, że stanowiła ona w Instytucie coś więcej niż przedmiot sporów i dyskusji. Oczywiście z jednym wyjątkiem, wtedy gdy wybuchła w Polsce Solidarność, Instytut wpisał się znacząco do tego ruchu. Warto pamiętać, że cztery osoby²⁹ z Instytutu zostały internowane w stanie wojennym.

Gdy zgodziłem się opowiedzieć, a potem napisać te wspomnienia, zdałem sobie sprawę, że ich pisanie niesie z sobą niebezpieczeństwo kreacji pomników. A pomnik ma to do siebie, że mówi jedynie „Słowacki wielkim artystą był”, że zacytuje *Ferdydurke*. Chcę też zgłosić jako zasadę brak swego zainteresowania pojedynkami na miny.

Wracajmy już do słów o Instytucie, po wielu latach chcę również złożyć pisemny donos. Były „malwersacje”; oto – jako dowód – treść pisma z 21 VII 1987:

Hotel – Orbis
„Monopol”
Kierownik Restauracji

Zwracamy się z prośbą o **sprzedanie 8 porcji śniadaniowych**, wg ustalenia z p. Jenerał Ireną pracownicą naszego Instytutu, którą też upoważniamy do odbioru.

Prosimy... o wypożyczenie... potrzebnych naczyń (półmiski, talerzyki, sztucce). Instytut nasz wizytować będą **dwaj ministrowie** w dniu 23 lipca br. Śniadanie zaplanowane jest na czas 9.00–11.00. Niestety, poza naczyniami do herbaty i kawy nie dysponujemy niczym³⁰.

Pełnomocnik Dyrektora
d/s Biblioteki i Zebrań Naukowych
Prof. dr hab. Wojciech Suski

Osiem śniadań na dwu ministrów, ktoś z kierownictwa pożywiał się, wykorzystując okazję. A co do tego miała funkcja związana z biblioteką i zebrańmi naukowymi? *O tempora! O mores!*

A więc jaki był to Instytut, co się w nim działo? Aby to oddać, trzeba sięgnąć nie do słów pracownika, dla którego Instytut był i jest wyjątkowy. Pomyślałem, że najlepiej zwrócić się do artysty z renomą – niech namaluje. A że jesteśmy w Średniowieczu, to do kogoś znajomego, komu bliskie są te

²⁸ Prof. Trzebiatowską nazywano tak w związku z pionierskimi badaniami renu. Gdy rozpoczęła zaproszone wykłady na paryskiej Sorbonie, witający gospodarz przedstawił ją sformułowaniem „La mère du rhénium”.

²⁹ Z. Henkie, R. Kubiak, J. Markowski, A. Rozwadowska.

³⁰ Podkreślenia cytującego.

tradycje. Mój znajomy malarz Piotr zadał mi pytanie: „Naukowy, a więc wieża z kości słoniowej, mędrzy i bogactwo?” „Nie, odpowiedziałem, budżetówka i to na dodatek nie tak całkiem, a gorzej”. Nie będę mówił, ile godzin spędziłem, aby starszemu cechu św. Łukasza z Antwerpii wyjaśnić te współczesne zawiłości. Nie pytał się jedynie o pracowników, powiedział „naukowcy – mędrzy, znam, widziałem – a ty mnie miłujesz, to ci znajdę coś odpowiedniego”. Po kilku dniach przysłał swoje obrazki (zob. kolorowa wklejka po s. 472)³¹.

A więc jest Instytut, wieża – dyrektor stara się na dachu łąpać mannę z nieba, związkowiec macha czarną flagą, uczony przez okno spogląda jak ulatują mu bezpowrotnie bociany płodności³². Na wieżycze przed wejściem ktoś z kadry udaje Einsteina, aby zwabić młodych. A ci, po zagładnięciu przez szparę w odrzwiach, widząc „przepych” wynikający z poborów, uciekają. Jeden chyłkiem, aby nikt nie zauważył dezercji, drugi szybko skacząc na osła. Ale Instytut pracuje, odbywa się seminarium naukowe i widać członków kadry – gołopupcy. I typologia naukowców: oto pierwszy – zajmujący się badaniami stosowanymi – siedzi zadowolony, wypróbowując nowo wymyślone przez siebie na zamówienie przemysłu krzesło, a tu jeszcze wybitniejszy – zajmujący się badaniami podstawowymi – rozsiewa kwiaty swoich myśli między uczniów i przyjaciół, i jeszcze trzeci – młody, bez znajomości „metodologii naukowej” – stara się pokonać mur wiedzy, koszulina na nim chędogo, a na dwa łapcie pensji asystenta nie starczyło.

I oto jedyny naukowiec z przyszłością – siusia na księżyc. Panie i Panowie, to podstawowa cecha młodego człowieka, który ma przyszłość w nauce, jeśli wy młodzi chcecie coś w nauce zdziałać, to przyjmijcie jako swoje szlachetkie zawołanie „Panie i Panowie, siusiajmy na księżyc”. Nauka wzrasta z wiedzy, z zaprzeczenia samej sobie i z zaprzeczenia temu, co zastaje. Panie i Panowie, miejcie odwagę siusiać na księżyc i pamiętajcie o stwierdzeniu Fryderyka Nietzschego: „Źle się wywdzięcza mistrzowi, kto zawsze jego uczniem zostaje”.

I jeśli już w tonie moralitetu, to niech uzupełnieniem do tego zawołania będzie anegdota:

Wielki fizyk Izeak Rabi pytany przez dziennikarzy czemu zawdzięcza swoje sukcesy, odpowiedział: „Gdy byłem mały i wracałem ze szkoły to zawsze matka pytała mnie: »Izeaku, czy zadałeś już dzisiaj mądre pytanie« Całe życie postępuję tak, abym mógł odpowiedzieć matce – Tak, zadałem”.

Panie i Panowie, czy zadaliście już w swoim życiu mądre pytanie? Nie? To jeszcze macie czas! Niektórzy z was powinni się jednak już spieszyć. Przecież chcecie być uczonymi.

³¹ Piotr Bruegel zwany „Starszym”. Reprodukcje przedstawiają: fragment obrazu „Niderlandzkie Przysłowia” (1959), Berlin-Dahlem, Staatliche Museen oraz 4 obrazy z cyklu „Dwanaście Flamandzkich Przysłów” (1958), Antwerpia, Museum Mayer van den Bergh. Niektórzy historycy sztuki nie akceptują autorstwa Bruegla cyklu obrazów „Dwanaście Flamandzkich Przysłów”.

³² naukowej.

Chciałem pokazać Wam naszą tradycję i pozwólcie, że dołączę jedną przestrożę Nietzschego: „...nie tylko mądrość wieków, ale ich szaleństwo wybucha w nas i wiemy, jak niebezpiecznie być dziedzicem”. Udowodniono eksperymentalnie, że salamandry nie żyją w ogniu³³.

³³ Po wygłoszeniu „referatu” na uroczystościach 30-lecia INTiBS PAN, autor (że wspomnę nieskromnie) przy okazji licznych gratulacji, usłyszał i takie opinie „Ty, zwolennik św. Tomasza?” lub „Ty, miłośnik Średniowiecza?”. Korzystając z okazji tego druku pragnę wyjaśnić, że nie jestem zwolennikiem tego lub innych cytowanych w tym opracowaniu, ale uważam, że wnieśli oni do historii bardzo znaczący wkład i ich szanuję – ba, lubię. A tezę, która jest moją myślą przewodnią, najlepiej wyraża ostatnia sentencja Nietzschego. Nie jestem również miłośnikiem żadnego z przeszłych okresów i z chęci, jak i z pragmatycznej konieczności, lubię czas współczesny.

DZIEŃ DZISIEJSZY INSTYTUTU
THE INSTITUTE TODAY

Józef Sznajd

*Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN,
skr. poczt. 937, 50-950 Wrocław*

Dzień dzisiejszy, podobnie jak każda wielkość fizyczna, ma skończony rozmiar. Jednakże jego granice są źle zdefiniowane, jedna z nich jest rozmyta, a druga nieznaną. Dzień dzisiejszy fizyki rozpoczął się w 1925 r. w chwili uznanej za symboliczną datę powstania mechaniki kwantowej. Nikt jednak nie wyklucza ze „współczesności” prac Plancka z 1900, Einsteina z 1905 czy Bohra z 1913 r. Podobnie za symboliczną granicę dnia dzisiejszego Instytutu przyjmujemy rok 1993, kiedy to, po raz pierwszy od chwili powstania, wszystkie zakłady znalazły się w nowej wspólnej siedzibie przy ul. Okólnej 2. Można by jednak również przyjąć za tę granicę rok 1988, kiedy to Instytut rozpoczął działalność w nowych budynkach na Niskich Łąkach. I tylko bardzo historyczne już dzisiaj brzmienie aktu erekcyjnego nowej siedziby Instytutu, zaczynające się od słów:

„Zgromadzeni w dniu 20 listopada 1976 roku w okresie gdy Naród Polski budowę swej Socjalistycznej Ojczyzny rozwijał i gdy dla jego dobra funkcję Pierwszego Sekretarza Komitetu Centralnego PZPR Edward Gierek, Przewodniczącego Rady Państwa PRL Henryk Jabłoński, Prezesa Rady Ministrów PRL Piotr Jaroszewicz sprawowali, we Wrocławiu, stolicy Ziemi Dolnośląskiej i Województwa Wrocławskiego, o którego rozwój i pomyślność Ludu w nim pracującego Pierwszy Sekretarz Komitetu Wojewódzkiego PZPR, Przewodniczący Rady Narodowej Ludwik Drożdż i Wojewoda Wrocławski Zbigniew Nadratowski dbałość czynili, dla udokumentowania troski Narodu o rozwój swej nauki, w której naczelne funkcje Polska Akademia Nauk pod kierownictwem Prof. Dr. Włodzimierza Trzebiatowskiego Prezesa sprawuje — uroczysty ten akt nadają”.

powstrzymuje od przesunięcia tej granicy na przykład do roku 1976.

Początek XX w. jest niewątpliwie cezurą pomiędzy fizyką klasyczną i współczesną — kwantową. Ten sam okres stał się również pewną granicą, choć już nie tak ostrą, w metodologii nauki, a więc przede wszystkim fizyki i chemii, najbardziej fundamentalnych z nauk, jeżeli przyjąć za Augustem Comte’em, że „matematyka jest narzędziem logicznym, a nie teorią naukową”. W przeciwieństwie do Średniowiecza, dzisiejsi uczeni są raczej skłonni uznać, że nie jest możliwa weryfikacja teorii naukowej, lecz tylko falsyfikacja (K. Popper). Dla wspomnianej w poprzednim wykładzie salamandry, twierdzenie to nie ma oczywiście większego znaczenia — dalej nie może ona żyć w ogniu — ma jednak znaczenie dla filozofii fizyki, a przede wszystkim dla oceny dzisiejszych wyników naukowych. Bezpośrednią konsekwencją twierdzenia Poppera sformułował w prosty sposób współtwórca INTiBS prof. Roman Stanisław Ingarden, dla którego historia i filozofia fizyki są z całą pewnością czymś znacznie więcej niż hobby: „Do obalenia sądu ogólnego wystarczy jeden przypadek niesprawdzenia się go, natomiast do jego potwierdzenia potrzeba na ogół nieskończenie wiele przypadków, także przyszłych, a więc niedostępnych jeszcze w doświadczeniu”. Znacznie praktyczniej wyraża podobny pogląd laureat nagrody Nobla Murray Gell-Mann: „Teorie, będące w sprzeczności z wynikami starannych i dobrze zaprojektowanych doświadczeń, są na ogół wypierane przez lepsze teorie, natomiast teorie, które poprawnie przewidują i tłumaczą obserwacje, zyskują akceptację i stanowią podstawę dalszych rozważań

teoretycznych – tak długo, aż same nie popadną w sprzeczność z późniejszymi doświadczeniami”.

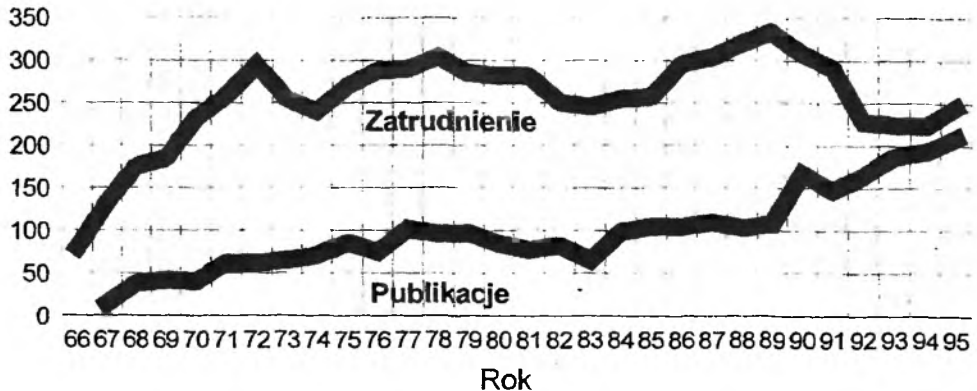
Czy warto więc mówić o dzisiejszych osiągnięciach naukowych, jeżeli ich potwierdzenie lub obalenie, a zwłaszcza stwierdzenie ich doniosłości, wymagają niekiedy bardzo długiego czasu? Nawet przy największej rzetelności naukowej, cechującej pracowników Instytutu, istnieje oczywiście możliwość falsyfikacji dzisiejszych rezultatów, co z jednej strony powoduje, że pracy naukowej towarzyszy stałe napięcie czyniące ją tak interesującą, z drugiej jednak zmusza do pewnej ostrożności w ocenie najnowszych, zwłaszcza własnych, wyników. Wydaje mi się więc, że przedstawienie dnia dzisiejszego Instytutu powinno się sprowadzić do prezentacji głównych kierunków badawczych, będących aktualnie przedmiotem naszych zainteresowań oraz możliwości realizacji tych zainteresowań. Oznacza to, że nie przedstawię w niniejszym wystąpieniu szczegółowej listy wyników naszych najnowszych badań, z których wiele na pewno zostanie uznanych za istotne dla fizyki i chemii ciała stałego, także będą unikał przewidywania nowych odkryć¹. Ponieważ naukowcy są jednak tylko ludźmi, nawet jeżeli niektórzy z nich są Magami z powieści braci Strugackich², wierzącymi, że „zarówno szczęście, jak i sens życia polega na nieustającym poznawaniu rzeczy nieznanych”, więc nie mają immunitetu chroniącego ich przed uczuciem zadowolenia z dobrze wykonanej pracy. Myślę więc, że ze zrozumieniem przyjmiecie państwo chęć przedstawienia również pozycji Instytutu w nauce światowej.

Traktując dzień dzisiejszy Instytutu jako granicę między jego wspaniałą przeszłością a nieznaną przyszłością, chciałbym zacząć od formalnego porównania kilku wskaźników charakteryzujących Instytut w chwili powstania – 30 lat temu i dzisiaj. W chwili powstania w Instytucie było zatrudnionych 74 pracowników, a dzisiaj, przypadkowo zgodnie z przyjętym we wrześniu 1966 r. planem zatrudnienia – 200. Na rys. 1 górna linia przedstawia zmiany w stanie zatrudnienia przez cały okres istnienia Instytutu. Wyraźnie widoczne trzy minima związane są odpowiednio z odłączeniem się od Instytutu w 1973 r. Zakładu Doświadczalnego „Kriopan”, spadkiem zatrudnienia w latach 1982–1983, co było konsekwencją stanu wojennego, oraz trzecie, najgłębsze, wywołane zwolnieniem grupowym w 1992 r., wymuszonym przyczynami ekonomicznymi. Największa liczba osób była zatrudniona w Instytucie w roku 1989 – 333, w tym 107 pracowników naukowych. Ze zmianą zatrudnienia powinna być związana

¹ Pytania o nowe odkrycia naukowe, jakie zostaną dokonane w najbliższym czasie, są najczęstszymi pytaniami padającymi z ust dziennikarzy często odwiedzających Instytut. Odpowiedź, że odkrycie naukowe, które daje się przewidzieć, nie jest żadnym odkryciem, rzadko satysfakcjonuje pytającego, co świadczy o tym, jak wiele trzeba zrobić, aby wyjaśnić, czym są nauki podstawowe i jaka jest różnica między naukami podstawowymi a zastosowaniami ich osiągnięć w praktyce.

² *Poniedziałek zaczyna się w sobotę* – książka ta powinna być lekturą obowiązkową każdego kandydata na pracownika naukowego.

zmiana liczby publikowanych prac naukowych. Jednakże, jak widać na rys. 1 (linia dolna), te dwie wielkości nie muszą być do siebie wprost proporcjonalne. O ile wyraźnie widoczny jest spadek liczby publikacji w roku 1983, o tyle zwolnienia z roku 1992 nie wpłynęły na zmniejszenie się liczby publikacji, i jeżeli nie były bezpośrednią przyczyną jej wzrostu, to z całą pewnością tego wzrostu nie zahamowały.



Zgodnie z przytoczonym w poprzednim wykładzie zarządzeniem dyrektora INTiBS PAN nr 7/67, pion naukowy Instytutu składał się w roku 1967 z sześciu zakładów naukowych i jednej pracowni. Traktując Instytut jako układ zamknięty należało się spodziewać, że, zgodnie z drugą zasadą termodynamiki, rozwój Instytutu będzie prowadził do rozproszenia tematyki badawczej i tworzenia się nowych zespołów. W początkowym okresie jednakże Instytut na pewno nie był układem zamkniętym, działała na niego siła zewnętrzna – prof. W. Trzebiatowski, który nie dopuszczał do wzrostu entropii, a nawet spowodował jej chwilowe zmniejszenie, tworząc dla zespołów nowo powstałego Instytutu wspólną tematykę na pograniczu fizyki i chemii ciała stałego.

„Powiązanie Zakładu Niskich Temperatur z Zakładem Badań Strukturalnych w jedną całość umożliwi również kompleksowe rozwiązanie problemów leżących na pograniczu fizyki i chemii” (z memoriału w sprawie utworzenia INTiBS PAN).

Autorytet naukowy twórcy Instytutu oraz wyznawany przez niego prawdopodobnie pogląd A. Einsteina, że „nauka jest sprawą nie tyle inteligencji, ile charakteru” (mam nadzieję, że prof. Trzebiatowski zamieniłby „nie tyle” na „nie tylko”), zmuszał pracowników Instytutu do pełnego oddania pracy naukowej oraz do koncentrowania się na kilku najbardziej interesujących i perspektywicznych tematach badawczych, które prof. Trzebiatowski z ogromną intuicją potrafił swoim współpracownikom, mówiąc eufemistycznie, zaproponować. Brak wspomnianej siły spowodował naturalny proces dzielenia się zespołów, który doprowadził do powstania ponad dwudziestu zakładów. Raz jeszcze

w trzydziestoletniej historii Instytutu udało się na krótki okres odwrócić ten spontaniczny kierunek zmian, kiedy to, po odkryciu w 1986 r. nadprzewodnictwa wysokotemperaturowego, powstał w Instytucie Międzyzakładowy Zespół Badawczy. Zespół ten, na którego czele stał ówczesny dyrektor Instytutu prof. Jan Klamut, obejmował pracowników większości zakładów. Atmosfera tamtego okresu, napięcie towarzyszące codziennej pracy, świadomość udziału w badaniach pasjonujących w tamtych czasach dosłownie cały świat oraz związana z tym łatwość nawiązywania i realizacji współpracy, jest wspominana przez wielu pracowników Instytutu jako ich największa przygoda naukowa. Tym niemniej dzisiejszy pion naukowy Instytutu Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN składa się z realizujących własne zadania badawcze dwudziestu trzech zakładów naukowych podzielonych na następujące trzy oddziały (w nawiasach podano nazwiska kierowników zakładów):

I. Oddział Nadprzewodnictwa i Niskich Temperatur (42 osoby): 1) Zakład Nadprzewodnictwa i Nadciekłości (prof. Z. Galasiewicz), 2) Zakład Materiałów Specjalnych (prof. R. Horyń), 3) Zakład Badań Nadprzewodników (prof. J. Klamut), 4) Zakład Fizykochemii Nadprzewodników (doc. A. Zygmunt), 5) Zakład Przewodnictwa Ciepłego i Kriokryształów (doc. A. Jeżowski), 6) Zakład Kriotermometrii (dr L. Lipiński), 7) Pracownia Niskich Temperatur.

II. Oddział Metali i Magnetyków (43 osoby): 1) Zakład Teorii Metali (prof. H. Stachowiak), 2) Zakład Teorii Magnetyków i Przejść Fazowych (prof. J. Sznajd), 3) Zakład Badań Magnetycznych (prof. R. Troć), 4) Zakład Transportu Elektronowego (prof. Z. Henkie), 5) Zakład Magnetycznego Rezonansu Jądrowego (prof. O. Żogał), 6) Zakład Wodorków Metali (prof. H. Drulis), 7) Pracownia Magnetometryczna.

III. Oddział Fizyki Chemicznej (66 osób): 1) Zakład Krystalografii (doc. A. Pietraszko), 2) Zakład Dyfraktometrii Proszkowej (doc. R. Kubiak), 3) Zakład Realnej Struktury Kryształów (prof. M. Suszyńska), 4) Zakład Spektroskopii Ciała Stałego (prof. J. Hanuza), 5) Zakład Spektroskopii Molekularnej (doc. J. Baran), 6) Zakład Spektroskopii Defektów Sietciowych (dr E. Mugeński), 7) Zakład Spektroskopii Stanów Wzbudzonych (prof. W. Stręć), 8) Zakład Spektroskopii Materiałów Laserowych (doc. W. Ryba-Romanowski), 9) Zakład Fizyki i Chemii Powierzchni (dr J. Jabłoński), 10) Zakład Kriochemii Radiacyjnej (prof. J. Kaleciński), 11) Zakład Katalizy (prof. J. Wrzyszczy).

PROBLEMATYKA NAUKOWA

Zgodnie z intencją jego twórców Instytut ma charakter interdyscyplinarny, a prowadzone tu badania dotyczą szerokiego zakresu podstawowych problemów fizyki i chemii ciała stałego oraz nauki o materiałach. Spektrum zainteresowań pracowników Instytutu rozciąga się od badań teoretycznych, nie-

kiedy abstrakcyjnych modeli fizyki statystycznej, poprzez eksperymentalne i teoretyczne badania zjawisk w realnych układach oraz badania materiałowe po technologicznie i badania dla potrzeb przemysłu chemicznego, elektroniki, metrologii i medycyny. Problematykę naukową Instytutu można usystematyzować według różnych kryteriów, np. według badanych zjawisk, stosowanych metod badawczych czy w końcu według przydatności w innych gałęziach wiedzy lub w gospodarce.

Biorąc pod uwagę badane zjawiska, problematykę Instytutu można podzielić na trzy duże grupy tematyczne, uznawane powszechnie za wrocławską specjalność:

- 1) magnetyzm (w szczególności związków *f*-elektronowych),
- 2) nadprzewodnictwo,
- 3) przemiany fazowe.

Te trzy dziedziny są przedmiotem zainteresowania, w różnym stopniu, zdecydowanej większości pracowników Instytutu. Uznanie międzynarodowe zyskały również, prowadzone przez znacznie mniejsze, bo kilkuosobowe zespoły badania dotyczące:

- 4) własności cieplnych kriokryształów oraz
- 5) teorii anihilacji pozytronów.

Magnetyzm można uznać za jedno z najwcześniejszych odkryć naukowych ludzkości. Pierwsze wzmianki o użyciu kompasu są datowane na 2500 r. p.n.e., a zjawiskiem magnetyzmu trwałego i indukowanego zajmowali się już Tales i Sokrates. Mogłoby się wydawać, że po wyjaśnieniu w latach 20. naszego wieku kwantowo-mechanicznej natury tego zjawiska wszelkie dalsze badania własności magnetycznych będą już miały wyłącznie charakter materiałowy. Okazało się jednak, że synteza coraz nowszych materiałów, a także możliwość prowadzenia badań w superniskich temperaturach i silnych polach magnetycznych prowadzą do odkrywania wielu nowych zjawisk związanych bezpośrednio lub pośrednio z magnetyzmem. Takie odkrycia ostatnich lat, jak ciężkie fermiony, gigantyczny magnetoopór czy związek magnetyzmu z nadprzewodnictwem, znajdują się dzisiaj w centrum uwagi fizyków ciała stałego, a przecież ciągle jeszcze na pełne wyjaśnienie czekają przyczyny występowania ogromnego bogactwa struktur magnetycznych czy biomagnetyzm. Zjawiska te są również przedmiotem zainteresowania pracowników Instytutu. Prowadzone są tutaj pomiary podatności magnetycznej, namagnesowania, ciepła właściwego, oporu elektrycznego, siły termoelektrycznej, efektu Halla i badania metodami rezonansowymi (NMR, EPR, Mössbauer), a także, we współpracy z wieloma ośrodkami zagranicznymi, badania neutronograficzne związków magnetycznych. Przy czym przedmiotem zainteresowania są głównie związki aktywnoców i pierwiastków ziem rzadkich oraz ich wodorki. Na podkreślenie zasługuje np. fakt, że to właśnie w Instytucie po raz pierwszy zostały scharakteryzowane klasyczne dzisiaj materiały ciężkofermionowe UBe_{13} , UZn_{17} i UCd_{11} .

Autorzy memoriału z roku 1965, w sprawie utworzenia Instytutu Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN, proponowali jako jeden z problemów badawczych „badania nad strukturą i własnościami nowych twardych materiałów nadprzewodzących”. W innym miejscu tego samego memoriału pojawia się następujący szczegółowy temat: „Badanie mechanizmu znoszenia stanu nadprzewodzącego polem magnetycznym i prądem elektrycznym”. Oczywiście, autorzy ci nie mogli przewidzieć rewolucji, jaką wywoła w fizyce i chemii ciała stałego odkrycie w 1986 r. jeszcze nowszych materiałów nadprzewodzących – nadprzewodników wysokotemperaturowych. Odkrycie to było rewolucją dla ogromnej liczby laboratoriów na świecie, które z dnia na dzień zmieniały, nieraz drastycznie, swoją tematykę badawczą. Nie było jednak taką rewolucją dla Instytutu, dobrze przygotowanego pod względem aparaturowym, a przede wszystkim kadrowym, do prowadzenia badań tych nowych materiałów. Pozwoliło to zespołowi Instytutu w krótkim czasie po odkryciu Müllera i Bednorza, bo już w roku 1987, przedstawić pierwszą pracę na temat nadprzewodników wysokotemperaturowych. Nieprzypadkowo, bo zgodnie z tematyką zgłoszoną we wspomnianym memoriale z 1965 r., tytuł tej pracy brzmiał „Pola krytyczne w YBaCuO”. Badania większości znanych dziś grup nadprzewodników wysokotemperaturowych (2-1-4, 1-2-3, 1-2-4, bizmutowych, talowych i rtęciowych) stanowią podstawowy kierunek zainteresowań pracowników Instytutu. Prowadzi się zwłaszcza badania przewodnictwa ciepła, strat energetycznych w ziarnistych nadprzewodnikach, separacji fazowej, a także wpływu stężenia tlenu i domieszek na własności fizyczne tych nowych materiałów. Do dzisiaj badane są jednak, również z powodzeniem, własności fizykochemiczne bardziej klasycznych nadprzewodników – faz Chevrela typu $REMo_6X_8$ (gdzie RE oznacza pierwiastki ziem rzadkich, a X = S, Se).

Z punktu widzenia badań naukowych przyroda jest interesująca tam, gdzie występują jakieś osobliwości. W fizyce ciała stałego najbardziej osobliwe są oczywiście punkty przejść fazowych. Jest to jedna z przyczyn, dla których teoretyczne i eksperymentalne badania przejść fazowych cieszą się tak dużą popularnością. Drugą przyczyną jest niewątpliwie wszechobecność przejść fazowych, które są przedmiotem codziennego doświadczenia każdego człowieka. Apogeum zainteresowania przejściami fazowymi przypada na lata siedemdziesiąte, kiedy to stworzono ich współczesną teorię. Myślę, że prof. J. Klamut, autor historii Wieków Średnich Instytutu, pozwoli mi na przytoczenie anegdoty z tego okresu. Pamiętam, jak do profesora Waleriana Ziętka, ówczesnego kierownika Zakładu Teorii Ciała Stałego, przyszedł jeden z doktorantów, przynosząc pierwszą, wstępną wersję rozprawy doktorskiej. Po jej przeglądnięciu, prof. Ziętek powiedział do doktoranta „Gdyby Pan znalazł przynajmniej jedno, a lepiej kilka przejść fazowych, to Pana praca wystarczałaby na rozprawę doktorską. Ponieważ jednak nie znalazł Pan żadnego, to musi Pan jeszcze sporo doliczyć”. W ciągu ostatnich trzydziestu lat wyjaśniono większość podstawowych faktów dotyczących fizyki przejść fazowych pomiędzy fazami

różniącymi się porządkiem dalekozasięgowym. Pozostało jednak wiele szczegółowych pytań związanych z konkretnymi przejściami fazowymi, jak również bardziej ogólnych, np. o charakter przejścia fazowego do fazy bez dalekiego porządku. Ciągłe też pozostaje prawdziwe twierdzenie Onsagera przytoczone przez R. Feynmana, że „nikt jeszcze nie ustalił poprawnie rzędu (dzisiaj powiedzielibyśmy raczej rodzaju) jakiegokolwiek przejścia (fazowego) na podstawie pierwszych zasad”. Jeżeli chodzi o ten ostatni problem, to na poziomie dzisiejszej wiedzy możemy powiedzieć, cytując raz jeszcze braci Strugackich, że „Wiemy, że jest nierozwiązywalny. Ale chcemy wiedzieć, jak go rozwiązać”. Przejścia fazowe są głównym obiektem prowadzonych w Instytucie krystalograficznych badań strukturalnych. Badane są tu materiały o ważnych i ciekawych własnościach fizycznych, takie jak: ferroelektryki, ferroelastyki, magnetyki, nadprzewodniki, przewodniki superjonowe, półprzewodniki ferroelektryczne, związki międzymetaliczne i metaloorganiczne. Wspólną cechą tych substancji jest występowanie w nich przemian fazowych, nieraz bardzo licznych. Wykrycie tych przemian oraz wyjaśnienie ich mechanizmu wymaga prowadzenia badań struktury i jej zmian w szerokim zakresie temperatur i ciśnień. Prowadzone w Instytucie badania teoretyczne koncentrują się na wyjaśnieniu charakteru przejść fazowych w układach kwantowych pomiędzy fazami nie różniącymi się dalekim porządkiem oraz przejść do fazy szkła spinowego w układach klasycznych i kwantowych.

Jedną z wizytówek Instytutu są również unikatowe badania przewodnictwa ciepła i rozszerzalności cieplnej kryształów zestalonych gazów szlachetnych i kryształów molekularnych. Badane są tutaj między innymi takie krioskrystały, jak azot, tlen, metan, CO, N₂O, roztwory N₂ + O₂, Ar + O₂, Kr + O₂.

Nie sądzę, żeby przyczyną zainteresowania się prof. Henryka Stachowiaka anihilacją pozytronów była jego miłość do literatury fantastycznonaukowej, dla której autorów anihilator jest najskuteczniejszą bronią. Chociaż, jak twierdzi nasz przyjaciel, znany fizyk rosyjski prof. Moisiej Issakowicz Kaganow: „Najlepsze utwory naukowej fantastyki pobudzają umysły uczonych”. Do tej pory pokojowe prace zespołu prof. Stachowiaka koncentrują się na badaniu oddziaływań elektron-pozytron w metalach i na powierzchni, określeniu struktury elektronowej i korelacji elektron-pozytron na podstawie danych anihilacji pozytronów oraz na opracowaniu metod interpretacji danych doświadczalnych.

Współczesna nauka wymaga specjalizacji również w zakresie technik badawczych. Coraz droższych i coraz bardziej wyrafinowanych metod wymagają już nie tylko fizyka jądrowa i fizyka wysokich energii, ale także fizyka i chemia ciała stałego. Dla trzech technik badawczych Instytut stanowi centrum o międzynarodowym znaczeniu. Są to:

- 1) badania niskotemperaturowe,
- 2) krystalograficzne badania strukturalne,
- 3) spektroskopia optyczna.

Większość zadań badawczych realizowanych w Instytucie związana jest z prowadzeniem pomiarów w bardzo niskich temperaturach. Pomiary takie wymagają nie tylko dostępu do cieczy kriogenicznych oraz posiadania odpowiedniego oprzyrządowania, ale przede wszystkim wymagają rzadko spotykanych umiejętności prowadzenia badań w ekstremalnych warunkach, gdzie problemem jest wszystko – od sposobu mocowania próbki do precyzyjnego pomiaru temperatury. Umiejętności te były zdobywane przez pracowników Instytutu od wczesnych lat pięćdziesiątych, gdy najniższą temperaturą osiąganą we Wrocławiu, a więc również w Polsce, była temperatura ciekłego powietrza (85 K). Dzisiaj zatrudnieni w Instytucie uczniowie i uczniowie uczniów tych pierwszych wrocławskich fizyków i chemików niskotemperaturowych są uznanymi ekspertami, często proszonymi o konsultacje przez inne placówki naukowe, prowadzącymi badania również w najniższych dostępnych w Polsce temperaturach – teraz rzędu 10 milikelwinów.

Truizmem jest stwierdzenie, że bez strukturalnych badań krystalograficznych nie można prowadzić poważnych badań w zakresie fizyki i chemii ciała stałego. Instytut stanowi uznane centrum takich badań o znaczeniu szerszym niż ogólnopolskie. Prowadzi się tutaj nie tylko badania krystalograficzne monokryształów i proszków, wykorzystując głównie tradycyjne promieniowanie rentgenowskie, ale również opracowuje krystalograficzne programy komputerowe oraz sprzęt do badań rentgenograficznych. Wielu, dzisiaj wybitnych, krystalografów uczyło się rzemiosła u prof. Kazimierza Łukaszewicza, a skonstruowany przez uczniów prof. Łukaszewicza dyfraktometr czterokołowy KM-4 umożliwia prowadzenie badań krystalograficznych w wielu laboratoriach.

W książce poświęconej przedstawieniu twórczości naukowej profesora Włodzimierza Trzebiatowskiego, jeden z jego uczniów, Andrzej Idzikowski tak wspomina początki swojej pracy naukowej:

„Zdaniem Profesora [W. Trzebiatowskiego], w ówczesnej sytuacji (rok 1949), z powodu wielkich strat wojennych, jakie poniosła nauka polska, nie należało się zamykać w ramach jednej, wąsko wyspecjalizowanej szkoły, a rozwinąć możliwie najwięcej ważnych kierunków badań chemicznych. (...) Przy rozdziale tematów przypadło mi w udziale zajęcie się pracownią spektrograficzną. (...) We wstępnych rozmowach Profesor zaproponował zajęcie się zjawiskiem rotacji niektórych grup atomów w sieci krystalicznej, ale z zadania tego trzeba było jednak zrezygnować ze względu na brak możliwości rejestracji widm w podczerwieni.”³

Dzisiaj metody spektroskopowe są jedną z podstawowych technik badawczych rozwijanych w pięciu zakładach Instytutu, wywodzących się w większości z dawnego Zakładu Chemii Strukturalnej kierowanego przez prof. Bogusławę Jeżowską-Trzebiatowską. Prowadzone tu pomiary widm transmisyjnych i emisyjnych w szerokim zakresie długości fali promieniowania elektromagne-

³ Włodzimierz Trzebiatowski (1906–1982). *Pół wieku działalności naukowej*, red. W. Romanowski, Ossolineum, Wrocław 1986.

tycznego, od ultrafioletu do dalekiej podczerwieni, pozwalają określić dynamikę cząsteczek w gazach, roztworach i ciałach stałych. Metodami spektroskopii oscylacyjnej w świetle spolaryzowanym prowadzi się badania molekularnych mechanizmów przemian fazowych.

Badania prowadzone w Instytucie mają w przeważającej części charakter badań podstawowych. Tym niemniej w kilku zespołach prowadzi się prace, które są lub mogą być wykorzystywane bezpośrednio w gospodarce⁴.

Są to przede wszystkim:

- 1) badania stałych katalizatorów reakcji chemicznych,
- 2) poszukiwania nowych materiałów laserowych oraz zastosowanie techniki laserowej w medycynie,
- 3) realizacja Międzynarodowej Skali Temperatur.

Dzięki fizykochemicznym badaniom stałych katalizatorów i nośników udaje się zoptymalizować wiele procesów technologicznych, np. dopalanie tlenku węgla i szkodliwych węglowodorów. Opracowane w Instytucie dopalacze gazów spalinowych „Szop” zostały dopuszczone do stosowania w pojazdach i maszynach pracujących w podziemnych wyrobiskach kopalń miedzi.

W Instytucie bada się własności spektroskopowe nieorganicznych materiałów luminescencyjnych dla potrzeb elektroniki kwantowej. Opracowano m.in. metody wytwarzania ciekłych materiałów laserowych opartych na takich materiałach oraz technologię neodymowych szkieł laserowych, która spotkała się z pozytywną oceną w ośrodkach zajmujących się techniką laserową. Poszukuje się także nowych materiałów laserowych, ze szczególnym uwzględnieniem materiałów czynnych, mogących służyć do budowy przestrajalnych laserów pracujących w zakresie widzialnym i laserów podczerwonych przydatnych w telekomunikacji i medycynie. Z pozytywną opinią w kraju i za granicą spotkały się rozpoczęte niedawno badania optycznych czujników temperatury, pH, mikroelementów, tlenu i CO, które mogą być wykorzystywane w diagnostyce medycznej.

W książce *Fizyka i fizycy*⁵, wspominany już wielokrotnie prof. R. S. Ingarden przytacza następujące określenia niektórych punktów termometrycznych skali Fahrenheita: *nieznośne gorąco, wielkie gorąco, ciepłe powietrze, umiarkowane powietrze, zimne powietrze, wielkie zimno, najsilniejsze zimno*. Tego typu określenia punktów termometrycznych są z całą pewnością niewystarczające dla dzisiejszej termometrii, a wiele procesów technologicznych, nie mó-

⁴ Panuje opinia, że badania podstawowe to takie, które nie służą niczemu z wyjątkiem uprawiających je naukowców, a badania stosowane to to samo, tylko jeszcze lepiej służące naukowcom, a według prof. Hugona Steinhausa „Naukowiec to taki, co wymyślił ten wyraz!”. Bezpieczniej więc jest przyjąć sformułowanie, że pracownicy Instytutu prowadzą badania wykorzystywane bezpośrednio w innych gałęziach nauki i w gospodarce.

⁵ Roman Stanisław Ingarden, *Fizyka i fizycy. Studia i szkice z historii i filozofii fizyki*, Wydawnictwo Uniwersytetu Mikołaja Kopernika, Toruń 1994.

więc już o badaniach naukowych, wymaga ogromnej precyzji w określeniu temperatury. Zespół Instytutu, jako jedyny w kraju, prowadzi badania nad własnościami użytkowymi kriotermometrów oraz nad realizacją w Polsce Międzynarodowej Skali Temperatur (1990) w zakresie niskich temperatur. Dokładność realizacji tej skali w INTiBS jest na poziomie milikelwina, tzn. na poziomie dokładności definicji Skali.

PRACOWNIE I APARATURA

Prowadzone w Instytucie wszechstronne badania najbardziej aktualnych problemów fizyki i chemii ciała stałego, a także nauki o materiałach, wymagają kosztownej i stale modernizowanej aparatury naukowej. Dzięki wysokiej ocenie, jaką uzyskały dotychczasowe wyniki prowadzonych tu prac, Instytut posiada dobre wyposażenie aparaturowe, które, przy wysoko wykwalifikowanej kadrze naukowej, pozwala prowadzić badania na najwyższym poziomie światowym.

Ponieważ zdecydowana większość badań prowadzonych w Instytucie wymaga niskich lub superniskich temperatur, najważniejszym problemem był, jest i będzie dostęp do cieczy kriogenicznych – ciekłego azotu, wodoru, a przede wszystkim helu. Dzisiaj ciekły hel jest otrzymywany w skraplarni instytutowej, wykorzystującej od 1996 r. amerykańską skraplarkę firmy Process Systems International, Inc., model 1410, pracującą z wydajnością 40 l/godz., dziesięciokrotnie wyższą od wydajności skraplarki użytej w 1960 r. do skroplenia helu po raz pierwszy we Wrocławiu. Skraplarka ta pozwala na zaopatrzenie w ciekły hel pracowni Instytutu oraz innych placówek naukowych Wrocławia.

Niektóre, znajdujące się w Instytucie, unikatowe przyrządy naukowe mają znaczenie nie tylko ogólnoinstytutowe, ale również środowiskowe. Dla lepszego ich wykorzystania zostały one zlokalizowane w specjalnie do tego celu już powołanych lub właśnie organizowanych pracowniach.

Pracownia Niskich Temperatur dysponuje zakupioną w 1994 r. chłodziarką rozcieńczalnikową ^3He - ^4He firmy Cryogenics Ltd., pozwalającą na prowadzenie badań w temperaturach od 10 mK do 4,2 K w polu magnetycznym o indukcji do 16 T.

Pracownia Magnetometryczna posiada magnetometr DC, Magnetic Property Measurement System firmy Quantum Design, wyposażony w czujnik SQUID, pozwalający na prowadzenie pomiarów w polach do 5,5 T w zakresie temperatur 2–800 K.

Pracownia Spektroskopowa wyposażona jest w spektrofotometr CARRY 5 z zakresem spektralnym od 200 do 3000 nm i rozdzielczością 2 nm.

Nie oznacza to oczywiście, że pozostałe przyrządy naukowe, stanowiące wyposażenie poszczególnych zakładów naukowych, nie są dostępne dla wszystkich pracowników Instytutu czy współpracujących z nami uczelni, zwłaszcza że część z tych przyrządów ma w skali środowiskowej również unikatowy charakter.

W prowadzonych w Instytucie badaniach niskotemperaturowych ważną rolę odgrywają:

- zaprojektowane i wykonane w Instytucie urządzenie do otrzymywania temperatur milikelwinowych oraz do badań przewodnictwa cieplnego, siły termoelektrycznej i oporu elektrycznego w zakresie temperatur od 0,3 do 4,2 K (po planowanym zastosowaniu efektu rozmagnesowania soli paramagnetycznych przewiduje się możliwość obniżenia temperatury do 2 mK) przy polach magnetycznych o indukcji do 8 T;

- kriostaty do badania przewodnictwa cieplnego kriokryształów w zakresie temperatur od 1 do 50 K;

- stanowisko do kalibracji termometrów niskotemperaturowych od 1,5 do 30 K;

- zmiennoprądowy podatnościomierz Lake Shore, pracujący w temperaturach od 4 do 325 K przy stałym polu magnetycznym do 1 T, amplitudzie zmiennego pola magnetycznego od 0,00001 do 1 T i częstotliwości od 10 do 1000 Hz;

Przede wszystkim do badania struktury elektronowej wodorków uranu i ziem rzadkich wykorzystywany jest

- spektrometr impulsowy magnetycznego rezonansu jądrowego NMR firmy Bruker typ MSL 300 S – pole rezonansowe 7 T, zakres temperatur 4–400 K, częstotliwości rezonansowe 14–300 MHz.

Badania strukturalne prowadzone są za pomocą:

- monokrystalicznych dyfraktometrów czterokołowych KM-4 wyposażonych w przystawki wysoko- i niskotemperaturowe (77–700 K), z których jeden przystosowany jest do precyzyjnych pomiarów parametrów sieci metodą Bonda;

- dyfraktometru proszkowego STOE wyposażonego w licznik pozycyjny służący do szybkich analiz fazowych;

- dyfraktometru proszkowego Siemens D5000 z helową przystawką niskotemperaturową (12–650 K).

Do badań spektroskopowych, w zakresie spektroskopii optycznej wykorzystywane są m.in.:

- spektrometr fourierowski Bruker IFS-88 na podczerwień o zakresie spektralnym $4800\text{--}30\text{ cm}^{-1}$ i zdolności rozdzielczej 2 cm^{-1} , wyposażony w przystawkę ramanowską FRA-106 o zakresie spektralnym $3500\text{--}80\text{ cm}^{-1}$ i rozdzielczości 2 cm^{-1} z możliwością pomiarów widm podczerwonych w zakresie temperatur od 13 do 500 K;

- spektrometr Ramana firmy Jobin-Yvon Ramanor U-1000 o zakresie



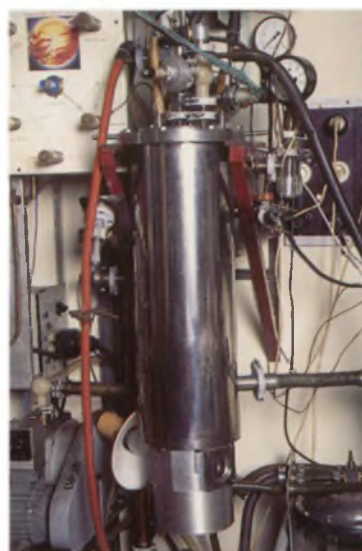
1



2



3



4

Fot. 1. Dr R. Wawryk przy stanowisku do pomiarów parametrów transportowych ciał stałych w temperaturach milikelwinowych

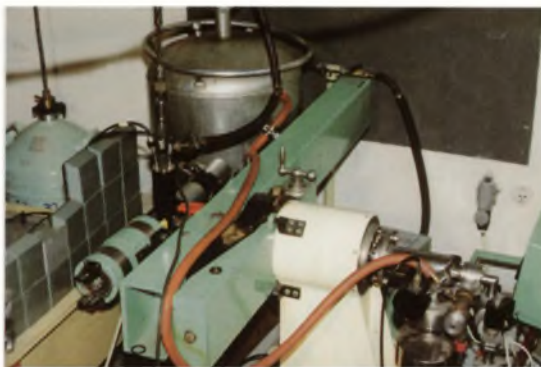
Fot. 2. Mgr Z. Bukowski przy piecu Morris Research do wysokociśnieniowych syntez w atmosferze tlenowej

Fot. 3. Doc. dr hab. A. Zygmunt obsługujący magnetometr Fonera

Fot. 4. Kriostat do badań przewodnictwa cieplnego kriokryształów



5



6



7



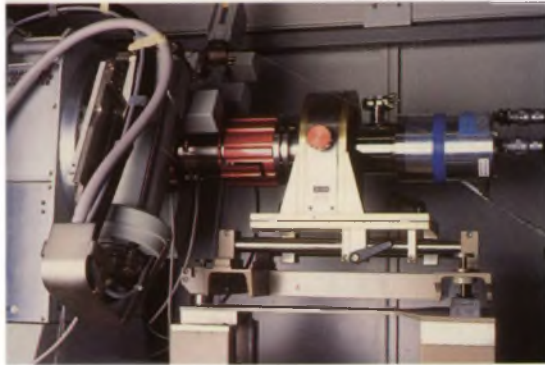
8

Fot. 5. Waga Cahn do pomiarów podatności magnetycznej

Fot. 6. Spektrometr Mössbauera

Fot. 7. Doc. dr hab. A. Pietraszko montujący próbkę na monokrystalicznym dyfraktometrze rentgenowskim KM-4 wrocławskiej firmy KUMA-Diffraction

Fot. 8. Prof. dr hab. O. Żogał przy spektrometrze jądrowego rezonansu magnetycznego firmy Bruker



9



10



11



12

Fot. 9. Helowa przystawka niskotemperaturowa PAAR do pomiarów na proszkowym dyfrakto-
metrze rentgenowskim SIEMENS

Fot. 10. W laboratorium spektroskopii materiałów laserowych

Fot. 11. Prof. dr hab. J. Hanuza przy spektrometrze ramanowskim

Fot. 12. Dr B. Macalik obsługujący stanowisko do pomiarów prądów depolaryzacji dielektryków



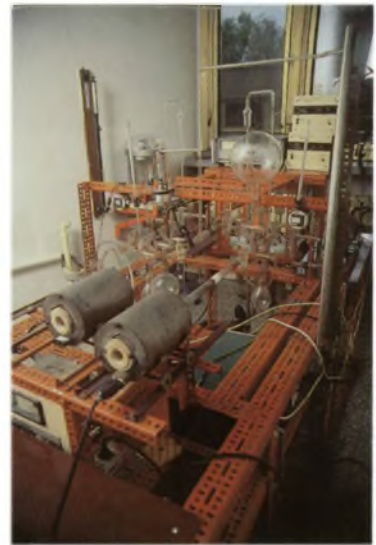
13



14



15



16

Fot. 13. Dr L. Kępiński przy elektronowym mikroskopie transmisyjnym Philips CM-20

Fot. 14. Spektrometr elektronów Augera i LEED

Fot. 15. J. Budzyń w warsztacie szklarskim Instytutu

Fot. 16. Stanowisko do wodorowania materiałów

pracy od 4000 do 10 cm^{-1} , zakresie temperatur od 13 do 500 K oraz rozdzielczości 0,15 cm^{-1} ;

a w zakresie spektroskopii elektronowej:

— skaningowy mikroskop elektronowy Philips 515 ze spektroskopem energii EDAX PV 9800 o napięciu przyspieszającym 30 kV i zdolności rozdzielczej 5 nm;

— transmisyjny mikroskop elektronowy Philips CM-20 Super Twin o napięciu przyspieszającym 200 kV i liniowej zdolności rozdzielczej 0,14 nm.

OBIEKTYWNIE, SUBIEKTYWNIE

Ocena instytucji naukowej wynika oczywiście z oceny działalności naukowej zatrudnionych w tej instytucji pracowników. Po pewnym jednak czasie pozycja instytucji uniezależnia się od aktualnie uzyskiwanych wyników i w powszechnej opinii funkcjonuje jako wartość inherentna. Ponadto, wprawdzie nauka ma wbudowane mechanizmy obiektywizacji oceny wyników badań, jednakże o ile w wypadku bardzo spektakularnych doniesień naukowych ich falsyfikacja, jeżeli są nieprawdziwe⁶, jest stosunkowo szybka, o tyle wywołujący mniejsze zainteresowanie opinii publicznej wynik, nawet jeżeli został opublikowany w najlepszym czasopiśmie specjalistycznym, czeka zazwyczaj na ocenę dłuższy czas. Instytut i jego pracownicy są oczywiście stale oceniani przez różne komitety, przyznające nam np. granty (od chwili powstania KBN realizuje się ich w Instytucie ok. 30 rocznie), dotacje aparaturowe, prestiżowe stypendia naukowe (w Instytucie pracuje 8 stypendystów Fundacji Humboldta, 4 – Fundacji Fulbrighta i wielu stypendystów DAAD, British Council itd.) czy finansujące międzynarodowe programy badawcze z udziałem pracowników Instytutu. Wszystkie te oceny mają oczywiście dla nas wysoką wartość, chociaż zapewne niosą ze sobą pewną dozę subiektywizmu związanego ze zdobytą wcześniej pozycją Instytutu, geografią czy polityką, nie tylko naukową. Wydaje się, że obiektywną oceną jakości prac prowadzonych w Instytucie jest ogromne zainteresowanie współpracą naukową z pracownikami Instytutu. Oczywiście nie chodzi tu o kurtuazyjne wizyty naukowców, ale o rzeczywistą współpracę prowadzoną obecnie z 40 instytucjami w kraju i ponad 80 na całym świecie. Oprócz prawie wszystkich krajów Europy i Stanów Zjednoczonych, prowadzi my wspólne badania z uczonymi z Japonii, Australii, Izraela, Kanady czy

⁶ Przysłowiowym już przykładem jest tutaj zimna fuzja, której obserwacja została potwierdzona przez kilka zespołów na świecie, również w Polsce. I chociaż członkowie tych zespołów obserwowali, odczuwali obecność, a niektórzy nawet czuli smak neutronów, to nauka stosunkowo szybko odrzuciła ich doniesienia jako bezpodstawne. Jak na razie podobny los spotyka liczne raporty, pojawiające się od roku 1987, donoszące o obserwacji nadprzewodnictwa w temperaturach pokojowych.

Republiki Południowej Afryki. Przy czym wynikiem tej współpracy są nie tylko sprawozdania wysyłane do KBN, ale ukazujące się corocznie publikacje naukowe (w ubiegłym roku ukazało się ich ponad 100), napisane wspólnie z naszymi partnerami z całego świata.

O popularności Instytutu świadczy następująca historia z podróży do Wrocławia, opowiedziana nam przez przebywającego od dwóch miesięcy w Instytucie prof. Hiroshi Taniguchi z Uniwersytetu Iwate. Po kilkunastogodzinnym locie z Tokio i wylądowaniu w Warszawie, prof. Taniguchi, zgodnie z przygotowanym dla niego przez biuro podróży programem, wszedł do samolotu, który miał go zawieźć z Warszawy do Wrocławia. Samolot wystartował zgodnie z rozkładem lotów i po pewnym czasie wylądował. Nasz gość, w ślad za resztą pasażerów, udał się na postój taksówek i podał jednemu z kierowców kartkę z zapisanym na niej adresem – Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN. Bez dodatkowych pytań kierowca poprosił naszego gościa o zajęcie miejsca w samochodzie i po pięciu godzinach niczym nie zakłóconej jazdy taksówka zatrzymała się przed wejściem do Instytutu. Po zapłaceniu równowartości siedmiuset zł, trochę zdziwiony gość spotkał się z oczekującymi go pracownikami Instytutu. Pierwszymi słowami prof. Taniguchi, po przywitaniu się z gospodarzami, była prośba o pokazanie mu mapy. Po chwili przyglądania się jej powiedział, że Tokio wydaje się większe od Wrocławia, ale widocznie nie jest to prawda, jeżeli droga z peryferyjnej dzielnicy Wrocławia, Okęcia, na której znajduje się port lotniczy, do Instytutu trwa 5 godzin (bo gość zamiast we Wrocławiu ponownie wylądował na Okęciu w Warszawie). Historia prof. Taniguchi ma optymistyczne zakończenie, świadczące również o skuteczności działania administracji Instytutu. Dział współpracy z zagranicą INTiBS PAN odzyskał od LOT-u, jako rekompensatę za odwołanie lotu na trasie Warszawa-Wrocław, sumę siedmiuset zł zapłaconą przez naszego gościa taksówkarzowi.

Jubileusz nie jest oczywiście okazją do mówienia o trudnościach, które są przecież podobne we wszystkich placówkach naukowych w Polsce. Myślę jednak, że mimo tych trudności pracownicy Instytutu Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN im. W. Trzebiatowskiego mogą dzisiaj odczuwać satysfakcję, kontynuując prace rozpoczęte kilkadziesiąt lat temu przez założycieli Instytutu oraz inicjując nowe kierunki badawcze. Mogą chyba również mieć nadzieję, że obecność 10 studentów wyższych uczelni z Wrocławia i Opoła, którzy przygotowują dzisiaj w Instytucie swoje prace magisterskie, oraz 8 słuchaczy naszego studium doktoranckiego świadczy o tym, że również dzisiejsi pracownicy Instytutu znajdują swoich kontynuatorów.

W tekście wykorzystano materiały zebrane przez doktorów Pawła E. Tomaszewskiego i Marka Wołczyrza opublikowane w Informatorze o Instytucie Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN oraz w publikacji Dzieje INTiBS PAN – Kalendarium.

**PRZEJŚCIA METAL-IZOLATOR
LUB METAL-PÓLPRZEWODNIK
W WODORKACH LANTANOWCÓW**

**METAL-TO-INSULATOR
OR METAL-TO-SEMICONDUCTOR
TRANSITIONS IN LANTHANIDE HYDRIDES**

Henryk Drulis

*Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN,
ul. Okólna 2, 50-950 Wrocław*

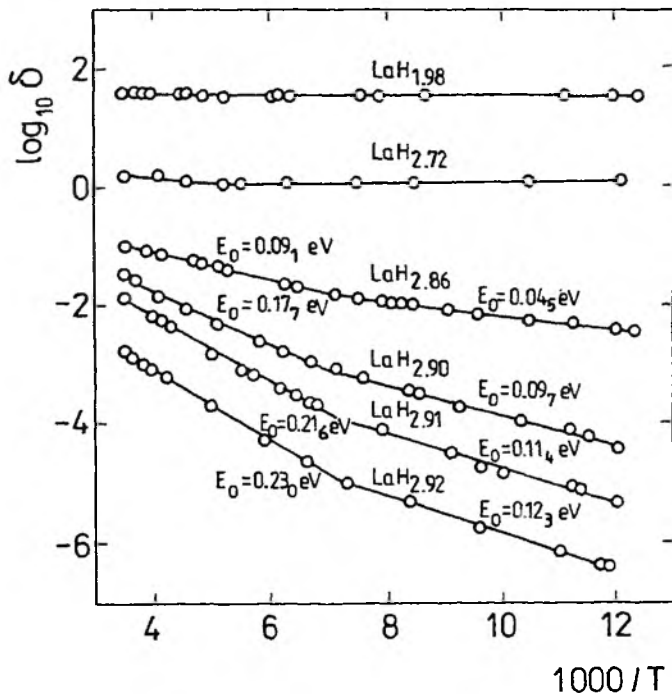
ABSTRACT

The phenomenon of the metal-to-insulator or metal-to-semiconductor transitions induced by changes in chemical composition of lanthanide hydrides is described. For the first time such behaviour has been discovered by Staliński in 1957 [1] in lanthanum-hydrogen system (see Fig. 1). Unfortunately, his bulk samples as a rule fall apart into powder severely limiting electrical and optical measurements. After 40 years, in 1996, the group of scientists from University of Amsterdam in a brilliant experiments showed the metal-to-semiconductor transition in the yttrium-hydrogen system. Working with a compact sample (thin films) of metal they performed the first real time visual observation of the transition from an yttrium metal to a semiconductor hydride of YH_3 . The YH_x film changes from a shining mirror (YH_2) to yellowish transparent window of YH_3 . It can be switched quickly, reversibly and without deterioration of the film. The changes in properties of YH_x as a function of x have been obtained by subjecting a 500 nm thick film of Y (with a 20nm Pd protective layer) to 10^5 Pa of hydrogen gas at the room temperature. To investigate the properties of YH_x film for $0 < x < 2.86$ the electrical resistivity and light transmission measurements ($1 \text{ eV} < E_{\text{ph}} < 3.2 \text{ eV}$) have been on-line performed during hydrogen absorption (see Fig. 3).

In this review the most likely electronic band structure scheme important for the understanding of the basic features of the metalhydrides is also presented (see Fig. 2).

The spectacular changes in optical properties from perfectly reflecting pure yttrium into an essentially non-reflecting and transparent $\text{YH}_{2.86}$ film might lead to new technological applications of rare earth metal-hydride film.

Przejścia fazowe typu metal-izolator w niektórych ciałach stałych mogą być wywołane zmianami składu chemicznego tych ciał, ciśnieniem lub zmianą temperatury. Tego typu przejściom towarzyszą zwykle dramatyczne zmiany we własnościach elektrycznych i optycznych. Interpretacja tych zjawisk jest trudna, gdyż zwykle przejściu metal-izolator czy metal-półprzewodnik towarzyszą zmiany w strukturze krystalograficznej materiału. Przykładem tego typu substancji może być tlenek wanadu VO_2 , w którym przejście metal-półprzewodnik występuje w temperaturze 340 K [1]. W temperaturze tej obserwuje się gwałtowną zmianę oporności elektrycznej i dramatyczną zmianę struktury krystalograficznej z symetrii monoklinicznej na tetragonalną. Własności optyczne w zakresie długości fal widzialnych są natomiast tylko nieznacznie zmodyfikowane. Szczególną grupą związków, w których zaobserwowano przejścia metal-izolator, metal-półprzewodnik, są fazy wodorkowe większości pierwiastków z grupy lantanowców. Po raz pierwszy zjawisko to odkrył w tych związkach B. Staliński w 1957 r. [2]. Badając przewodnictwo elektryczne wodorków lantanu LaH_x w funkcji koncentracji wodoru $2 < x < 3$ stwierdził, że w układzie tym w sposób ciągły dochodzi do zmiany własności elektrycznych od charakterystycznych dla metalu przy składzie LaH_2 do własności półprzewodnikowych, kiedy koncentracja wodoru odpowiada fazie trójwodorkowej LaH_3 . Wyniki tych badań są przedstawione na rys. 1. Na podkreślenie zasługuje fakt,



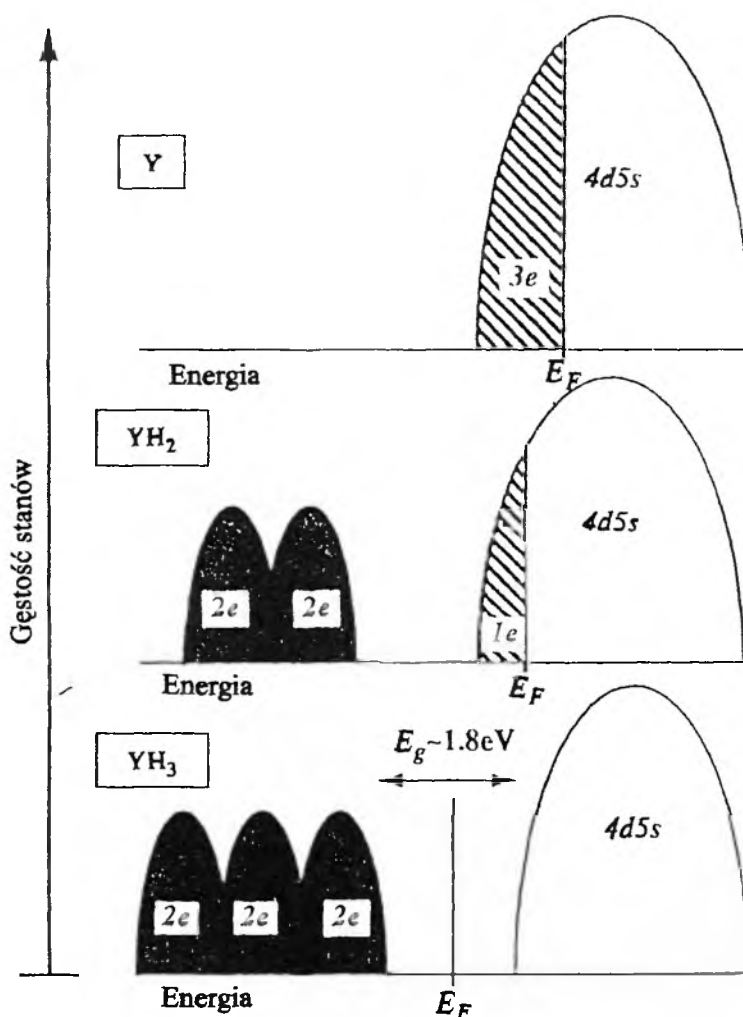
Rys. 1. Zależność przewodnictwa elektrycznego od temperatury dla fazy wodorkowej lantanu [2]

że przejście metal-półprzewodnik w tym materiale indukowane jest zmianą składu stechiometrycznego fazy dwuwodorkowej, choć przejściu metal-półprzewodnik nie towarzyszy żadna zmiana struktury krystalograficznej wyjściowego dwuwodorku LaH_2 . Wraz ze wzrostem wartości x powyżej indeksu 2 atomy wodoru zajmują tzw. oktaedryczne pozycje śródwęzłowe w regularnej sieci dwuwodorku lantanu, nie powodując naruszenia struktury krystalograficznej wyjściowego materiału poza nieznaczną zmianą wartości parametru sieci a .

Znacznie później, już w latach 70., stwierdzono istnienie przejść typu metal-półprzewodnik także w trójwodorkach itru i skandu [3]. Oprócz przejść fazowych indukowanych stechiometrią, wykryto również przejścia metal-półprzewodnik wyindukowane zmianą temperatury, jak np. w wodorkach o składach bliskich trójwodorkowi $\text{LaH}_{3-\delta}$ [4].

Wykonane na początku lat 70. obliczenia struktury pasmowej trójwodorku itru YH_3 [5] pokazały, że stanem podstawowym tego materiału jest stan półprzewodzący z przerwą energetyczną pomiędzy pasmem przewodnictwa a pasmem walencyjnym E_g równą 1,5 eV. W ten sposób eksperymentalne wyniki Stalińskiego z lat 50. znalazły teoretyczne potwierdzenie i wyjaśnienie w strukturze elektronowej tych materiałów, strukturze modyfikowanej elektronami pochodzącymi od atomów wodoru.

Przybliżony schemat gęstości stanów dla poszczególnych etapów procesu wodorowania w układzie itr-wodór przedstawiony jest na rys. 2. Dla czystego metalu poziom Fermiego leży w obszarze pasma $4d5s$ i tylko trzy z jego stanów obsadzone są przez elektrony. Po nawodorowaniu itru do składu odpowiadającego fazie dwuwodorkowej YH_2 (faza β) oba atomy wodoru przypadające na komórkę elementarną dodają dwa ekstra elektrony do układu, ale umieszczają je poniżej poziomu Fermiego na dwu nowo utworzonych pasmach, które są rezultatem hybrydyzacji pasma $1s$ wodoru z pasmem $4d5s$ itru. Materiał pozostaje wciąż metalem, chociaż gęstość stanów na powierzchni Fermiego jest niższa niż w czystym itrze. W fazie trójwodorkowej pojawia się kolejne, trzecie pasmo tego typu o chłonności dwu elektronów w tej samej okolicy na skali energii, co dwa poprzednie pasma. Pasmo $4d5s$ wyjściowego metalu zostaje całkowicie zdepopulowane i trójwodorek staje się półprzewodnikiem lub izolatorem z przerwą energetyczną na poziomie Fermiego o wartości $E \cong 1,5$ eV. Potwierdzeniem obliczeń struktury pasmowej były pomiary fotoemisji wykonane na próbkach proszkowych trójwodorków Y, La, Ce i Pr [6]. Badania te pokazały, że zhybrydizowane pasma wodorowe odpowiedzialne za depopulację elektronową pasma $4d5s$ leżą rzeczywiście poniżej poziomu Fermiego na głębokości ok. 3–6 eV. Fakt, iż większość próbek wodorkowych MeH_x ma postać proszkową, kiedy wartość x przybliży się do 3 (znany efekt wykorzystywany do chemicznego rozdrabniania metali z grupy lantanowców), powoduje, iż bezwzględne wartości oporności ρ mierzone w latach 50. nie mogły być interpretowane ilościowo. Z tych samych powodów, bardzo ważne dla opisu



Rys. 2. Schemat gęstości stanów (D.O.S.) dla α -Y, β -YH₂ i γ -YH₃ z układu itr-wodór [8]

zjawisk przejść metal-izolator, badania własności optycznych tych materiałów nie mogły być w ogóle przeprowadzone w tamtych czasach.

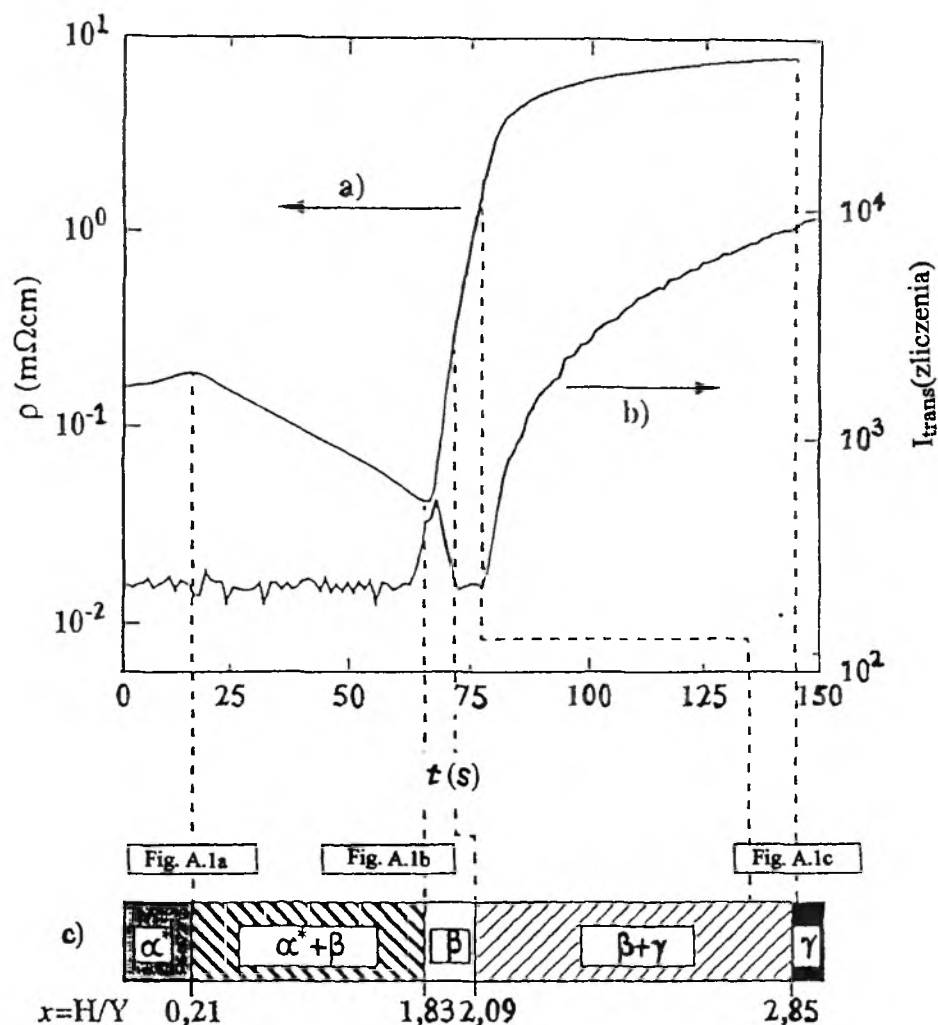
Na początku 1996 r. holenderska grupa z Uniwersytetu w Amsterdamie, kierowana przez znanego fizyka prof. Griessena, ogłosiła w literaturze fachowej serię wyników pomiarów własności elektrycznych i optycznych wodorków itru i lantanu, wykonanych na cienkich warstwach (*thin films*) tych metali pokrytych powłoką ochronną Pd [7]. Pomiary te miały być komplementarne do prób zrealizowania stanu metalicznego, atomowego wodoru z użyciem faz wodorkowych i wysokiego, hydrostatycznego ciśnienia zewnętrznego. Stan taki, według teoretycznych obliczeń, miały być wysokotemperaturowym nadprzewodnikiem z temperaturami 160–233 K.

Uzyskane wyniki przewodnictwa elektrycznego i własności optycznych cienkich warstw wodorkowych okazały się na tyle spektakularne, że zdecydowano się na ich opublikowanie przed zakończeniem realizacji głównego zadania, jakim było osiągnięcie stanu metalicznego wodoru.

Dzięki mechanicznej trwałości cienkich warstw wodorkowych uzyskanych tą metodą (próbki wodorkowe nie ulegały zniszczeniu i zachowywały swój kształt nawet w stanie wysokiego nawodorowania z $x \cong 3$), było możliwe wykonanie, po raz pierwszy, całościowych pomiarów oporności elektrycznej, efektu Halla i optycznej przenikalności dla faz wodorkowych w postaci cienkich warstw o grubości 500 nm pokrytych dla ochrony 50 nm warstwą metalicznego palladu, który nie stanowi przeszkody w dotarciu gazowego wodoru do badanej warstwy.

Na rys. 3 przedstawiono dla przykładu przebieg zmian oporności elektrycznej i współczynnika przenikalności światła o energii $E = 1,8$ eV w trakcie reakcji wodorowania cienkiej warstwy itru w funkcji czasu trwania ekspozycji warstwy na działanie gazowego wodoru. Proces wodorowania odbywał się w temperaturze pokojowej pod ciśnieniem 1 atm. H_2 . Tuż po rozpoczęciu procesu wodorowania oporność elektryczna z lekka wzrasta z powodu ubywania liczby wolnych elektronów oraz z powodu rozpraszania pozostałych elektronów przewodnictwa na atomach wodoru chaotycznie obsadzających międzywęzłowe pozycje w sieci metalu. Po około 16 s w próbce pojawiają się pierwsze obszary fazy dwuwodorkowej YH_2 (por. część c, rys. 3), oporność obniża się, gdyż faza wodorkowa ma 5-krotnie mniejszą oporność w porównaniu z czystym itrem. W obszarze tym próbka doznaje przejścia strukturalnego i przechodzi z fazy α roztworu stałego wodoru w heksagonalnej sieci metalu do fazy β dwuwodorku itru o strukturze kubicznej *fcc*. Przy wyższej koncentracji wodoru, tj. po $t = 65$ s, oporność elektryczna znowu wzrasta, najpierw z powodu pojawienia się atomów wodoru w pozycjach oktaedrycznych sieci β - YH_2 , a następnie z powodu pojawienia się i wzrastania w objętości materiału fazy γ - YH_3 trójwodorku itru. Pomiędzy YH_2 a składem $YH_{2,86}$ oporność elektryczna zmienia swą wartość o dwa rzędy, wskazując, iż niestechiometryczny trójwodorek jest co najmniej półprzewodnikiem.

Na rys. 3 przedstawione są także pomiary zmian współczynnika przenikalności fali świetlnej o energii $E < 1,8$ eV skierowanej prostopadle do płaszczyzny cienkiej warstwy metalu. Przy $x = 2$ (dwuwodorek) współczynnik ten jest na poziomie 1%. Dalsze zwiększanie koncentracji wodoru prowadzi do gwałtownego wzrostu intensywności przenikalności optycznej. Im więcej fazy trójwodorku itru pojawia się w badanej próbce wraz z upływem czasu ekspozycji warstwy na działanie wodoru, tym bardziej rośnie intensywność światła przechodzącego przez cienką warstwę aż do 100% przy składach bliskich $YH_{3,8}$. Autorzy omawianych eksperymentów zaprezentowali w [8] serię spektakularnych zdjęć fotograficznych, na których widać, jak w ciągu kilku minut doskonale błyszcząca, w pełni odbijająca światło warstwa metalicznego itru zmienia się w prze-



Rys. 3. a) Zmiana oporności elektrycznej cienkiej warstwy itru w temperaturze pokojowej w funkcji czasu trwania procesu wodorowania; b) wpływ wodoru na współczynnik transmisji światła o energii 1,8 eV; c) diagram fazowy układu itr-wodór w funkcji koncentracji wodoru; linie przerywane identyfikują mierzone wielkości oporu i przenikalności optycznej z odpowiednimi fazami wodorowymi diagramu fazowego YH_x [7]

zroczystą dla światła widzialnego warstwę trójwodorku itru. Podobne rezultaty uzyskano także dla układu LaH_x dla zakresu $2 < x < 3$.

Zaprezentowane tu pobieżnie główne rezultaty badań grupy amsterdamskiej zostały uznane przez środowisko za najwybitniejsze osiągnięcie ostatnich lat w dziedzinie badań własności wodoroków metali. Spektakularne zmiany własności optycznych pod wpływem zmieniającej się koncentracji wodoru, tj. przejście od błyszczącego lustra do przezroczystej szyby rokują nadzieję na

wykorzystanie cienkich warstw metalicznych wodorków w technice jako swego rodzaju unikatowych bramek lub złączników optycznych, u podstawy których leżeć będzie zjawisko przejścia metal-półprzewodnik.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] H. W. Verleur, A. S. Barker Jr., C. N. Bergland, *Phys. Rev.*, 1968, **172**, 788.
- [2] B. Staliński, *Bull. Acad. Polon. Sci.*, 1957, c II, **10**, 1001.
- [3] G. G. Libowitz, A. J. Maeland [w:] *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, red. K. A. Gschneidner, L. Eyring, North Holland 1979, s. 299–336.
- [4] G. G. Libowitz, *Ber. Bunsenges. phys. Chem.*, 1973, **77**, 837.
- [5] A. C. Switendick, *Int. J. Quant. Chem.*, 1971, **5**, 459.
- [6] L. Schlapbach, M. Gupta, [w:] *Hydrogen in Intermetallic Compounds*, red. L. Schlapbach, *Topics in Appl. Phys.*, Springer, Berlin 1988, vol. 63, s. 139–217.
- [7] J. N. Huiberts, R. Griessen, J. H. Rector, R. J. Wijngaarden, J. P. Dekker, D. G. de Groot, N. J. Koeman, *Nature*, 1996, 231.
- [8] J. N. Huiberts, PhD Thesis, Uniwersytet w Amsterdamie, 1996.

**TLENKI I WODOROTLENKI GLINU
O STRUKTURZE NANOMETRYCZNEJ**
NANOSTRUCTURED
ALUMINUM HYDROXIDES AND OXIDES

Mirosław Zawadzki

*Institut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN,
ul. Okólna 2, 50-950 Wrocław*

Abstract

Włóknisty wodorotlenek glinu

Sferoidalny wodorotlenek glinu

Igielkowe wodorotlenki glinu

Podsumowanie

Piśmiennictwo cytowane

ABSTRACT

The paper describes methods of preparation of aluminum hydroxides and oxides with nanosized particles of different morphology.

Fibrillar ALOOH is prepared by autoclaving basic aluminum salts or aluminum hydroxides solutions in the presence of acids under hydrothermal conditions (at elevated temperatures for appropriate times). The synthesis conditions which principally affect the character of the product obtained are: acid used and its concentration, concentration of aluminum and its ratio to acid, operating temperature and temperature-time relation. An unusual characteristic of such product is that the ultimate particles consist of fibrills about 5 nm in diameter and over 100 nm long, each consisting of a crystal of boehmite. Fibrillar alumina have properties of high surface area with attendant adsorptive and ion exchange characteristics, chemical stability, refraction nature and good film-formation properties.

The raw materials for preparation of aluminum hydroxides with quasi-spheroidal particles about 3–100 nm in diameter are aluminum alkoxides. During the process, alkoxides are hydrolyzed and the resultant hydroxide is peptized to a clear sol. The sol then must be gelled and pyrolyzed to 500°C to obtain the porous transparent Al_2O_3 . Other properties are: a linear thermal expansion, capability of being formed as thin films or in bulk and thermal stability up to $\sim 1200^\circ\text{C}$ at which temperature it nondestructively converts to $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Nanostructured aluminum hydroxides and oxides can be also prepared as a result of rehydration of active transition aluminas. Transition aluminas are obtained by fast calcination of gibbsite at temperatures up to 800°C. As a consequence of fast calcination, carried out in less than 3 s, a highly amorphous product is obtained which is a mixture of aluminum oxides (ρ -, χ -, γ -) and boehmite. That product can be easily rehydrated with simultaneous changes in particle morphology and phase composition. By selecting appropriate rehydration parameters, i.e., temperature and time, characteristic particle structure – in a form of needles and plates – can be obtained. After drying and calcining, aluminum oxides with increased specific surface and decreased bulk density can be produced. The particle morphology is conserved after calcination at temperatures up to 1000°C.

The nanocrystalline aluminum materials form mechanically and thermally stable systems that can be obtained as highly dispersed powders, thin films or solids. They are interesting materials for preparation of active matrixes – inorganic as well as organic components can be easily incorporated to such systems. Therefore composite materials with controlled structures on a nanostructure level can be achieved.

W ciągu ostatnich lat gwałtownie wzrosło zainteresowanie materiałami o strukturze nanometrycznej (wielkości ziaren poniżej 100 nm), co wiąże się z dużymi możliwościami ich zastosowań, m.in. jako prekursorów do wytwarzania ceramik typu *high-tech* o nowych elektronicznych, magnetycznych, nuklearnych, optycznych czy mechanicznych własnościach [1]. Oprócz ceramik, dużym zainteresowaniem cieszą się nanokrystaliczne stopy i nanoszkła. Ogólnie, atrakcyjność materiałów o strukturze nanometrycznej polega na tym, że charakteryzują się one wieloma unikatowymi fizycznymi i chemicznymi własnościami, których nie wykazują inne struktury o tym samym składzie chemicznym (np. plastyczność ceramik czy superparamagnetyzm w niskich temperaturach).

Jakkolwiek wiele metod otrzymywania wodorotlenków i tlenków glinu o strukturze nanometrycznej znano od dawna, to dopiero w ostatnim czasie zaczęły one być stosowane w praktyce [2]. Przyczyniło się do tego niewątpliwie ulepszenie procedur ich syntezy, przez co stały się one bardziej dostępne i łatwiejsze, a przy tym w pełni kontrolowane i powtarzalne. Nie bez znaczenia był przy tym postęp w rozwoju wysokorozdzielczych technik badawczych.

Praca niniejsza ma na celu zapoznanie Czytelnika z metodami preparatyki wodorotlenków i tlenków glinowych o cząsteczkach w skali nanometrycznej i zróżnicowanej morfologii (włókniste, sferoidalne, igiełkowe) stosowanymi w Zakładzie Katalizy INTiBS PAN głównie do otrzymywania adsorbentów i nośników katalizatorów (w postaci litych i powłok), a także jako aktywne matryce dla materiałów kompozytowych. Zamieszczone rysunki są wynikiem prac własnych autora i współpracowników.

WŁÓKNISTY WODOROTLENEK GLINU

Syntezę włóknistego wodorotlenku glinu (γ -ALOOH) opisał po raz pierwszy Bugosh [3–5]. Otrzymał on włókniste wodorotlenki glinu w formie zoli i żeli przez ogrzewanie – w temperaturach 110–250°C i pod zwiększonym ciśnieniem – roztworów zasadowych soli glinu lub częściowo uwodnionych wodorotlenków glinowych w obecności kwasów. W warunkach hydrotermalnych, w wyniku polimeryzacji powstają włókna o średnicy ok. 5 nm i długości 100–1000 nm o strukturze bemitu. W zależności od rodzaju surowców (użytego anionu i stężenia glinu) oraz parametrów syntezy (temperatura, czas) otrzymuje się produkty zawierające włókna krótkie, izolowane (rys. 1) lub znacznie dłuższe i zagregowane (rys. 2).

Roztwory koloidalnego, włóknistego bemitu są trwałe w szerokim zakresie pH (1,5–12), można je również dowolnie rozcieńczać i zagęszczać. Aby otrzymać bemit w postaci silnie zdyspergowanego proszku, stosuje się suszenie rozpyłowe lub sublimacyjne. Można także odwadniać zole z fazy organicznej stosując destylację azeotropową z np. n-butanolem. Tak otrzymane proszki moż-



Rys. 1. Włóknisty wodorotlenek glinowy o cząstkach izolowanych



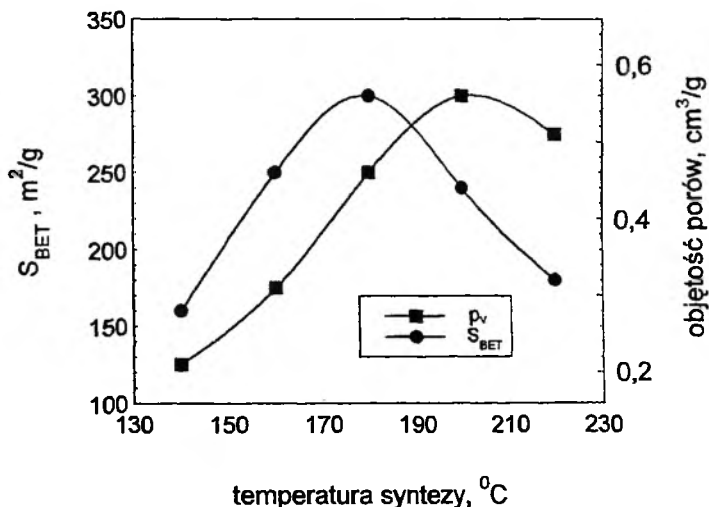
Rys. 2. Włóknisty wodorotlenek glinu o cząstkach zagregowanych

na ponownie zdyspergować w wodzie lub innych rozpuszczalnikach polarnych, dodając do nich niewielką ilość kwasu.

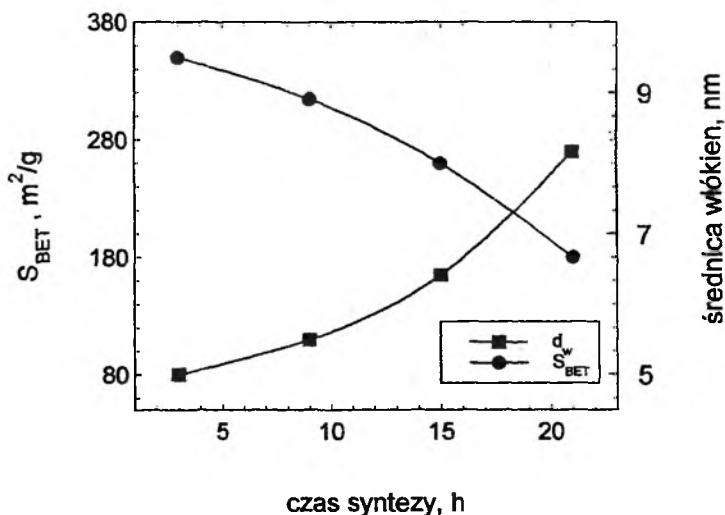
Powierzchnie włókien wodorotlenku glinu można poddać estryfikacji pierwszo- lub drugorzędowymi alkoholami, uzyskując trwałe wiązania. Można je także pokryć silikonami, jak np. trójmetylochlorosilanem lub polimerami polimetylosiloksanowymi. Tak zmodyfikowane materiały stają się układami organofilowymi. Można je wprowadzać do niepolarnych rozpuszczalników, a z wodą tworzą różnego rodzaju emulsje o niezwykłych właściwościach.

Iler [6] zbadał przemiany fazowe, jakim ulega włóknisty bemit podczas kalcynacji. Stwierdził on, że w wyniku ogrzewania do temperatur rzędu 1000 °C otrzymuje się przejściowe tlenki glinu, które zachowują swoją włóknistą strukturę. Ogólnie, przemiany fazowe tego typu wodorotlenku zachodzą w temperaturach o ok. 100 °C wyższych niż temperatury przemiany zwykłego bemitu. Z tego względu stanowi on interesujący materiał do otrzymywania tlenku glinowego [7] lub powłok glinowych o podwyższonej stabilności termicznej, używanych do celów katalitycznych [8]. Tlenek glinowy otrzymany z włóknistego bemitu charakteryzuje się powierzchnią właściwą do 350 m²/g oraz dużą porowatością [9]. Zależność powierzchni właściwej, objętości porów i średnicy włókien proszku bemitowego od parametrów syntezy hydrotermalnej (czasu i temperatury) przedstawiono na rys. 3 i 4.

Cząsteczki włóknistego bemitu są obdarzone dodatnim ładunkiem powierzchniowym. Wykazując powinowactwo do kwaśnych centrów i różnego rodzaju grup funkcyjnych, jak: —NH₂; =NH; —COH; —COOH itp. mogą tworzyć na różnych podłożach jednorodny, ciągły film o dużej przyczepności. Można go nanosić na powierzchnie różnych materiałów: metali, szkła, two-



Rys. 3. Zmiany powierzchni właściwej (S_{BET}) i objętości porów (P_v) włóknistego proszku bemitowego w funkcji temperatury syntezy hydrotermalnej (czas reakcji 5 godzin)

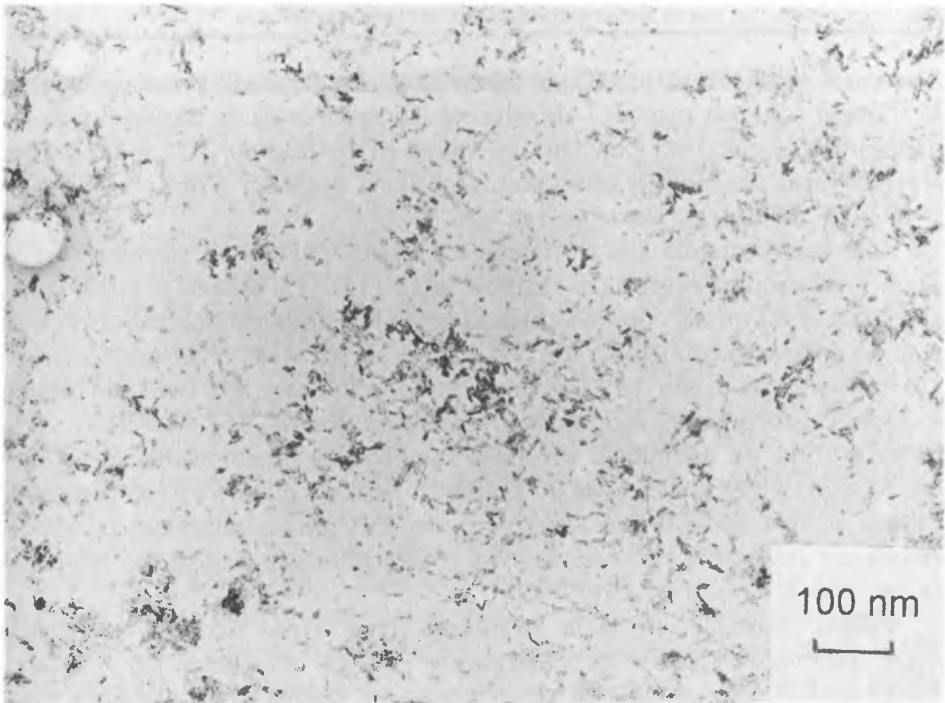


Rys. 4. Wpływ czasu syntezy hydrotermalnej na wielkość powierzchni właściwej (S_{BET}) i średnicy (d_w) włókien proszku bemitowego (temperatura syntezy 170°C)

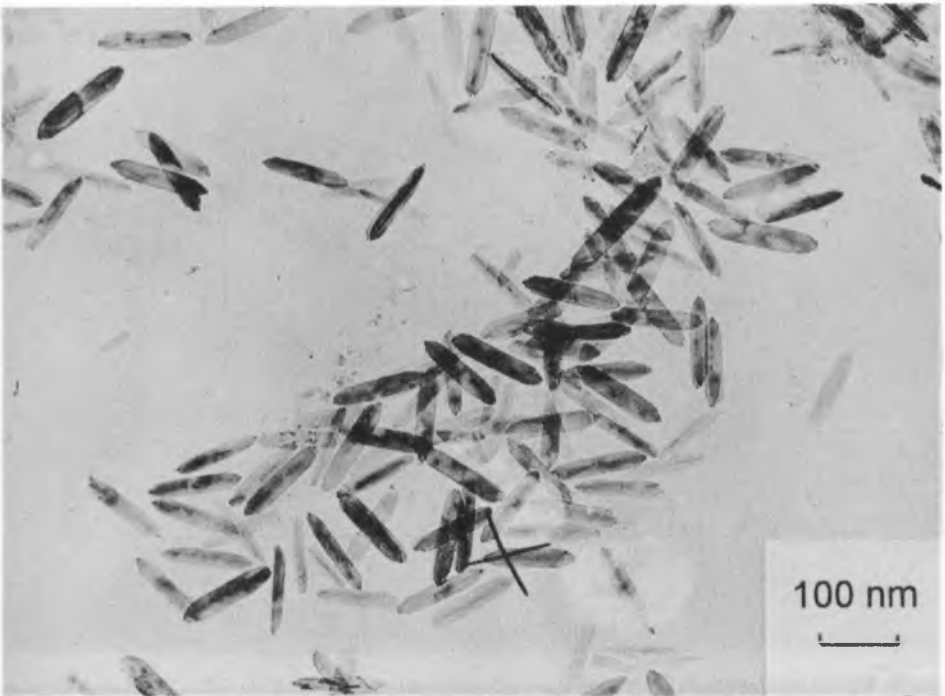
ryzw sztucznych itd. Bardzo cienkie warstwy włóknistego bemitu modyfikują powierzchnię pod względem chemicznym, ułatwiając łączenie ze sobą różnych materiałów, np. tworzyw sztucznych ze szkłem i metalami czy metali z ceramiką. Warstwy włóknistego Al_2O_3 naniesione na metale i stopy zwiększają twardość powierzchni, stanowiąc równocześnie dobrą izolację elektryczną i termiczną. W połączeniu z innymi składnikami tworzy on warstwy chroniące impregnowaną powierzchnię przed działaniem czynników chemicznych, szczególnie w wysokich temperaturach [10].

SFEROIDALNY WODOROTLENEK GLINU

Inną odmianę nanometrycznych wodorotlenków glinu, w postaci zoli o sferoidalnych cząstkach, opisał Yoldas [11, 12]. Zaproponowana przez niego metoda polega na hydrolizie alkoholanu glinu (np. izopropanolanu glinu) w nadmiarze wody, następnie peptyzacji tak otrzymanej zawiesiny kwasem lub odpowiednią solą w podwyższonej temperaturze, w ciągu kilkudziesięciu godzin do kilku dni. Można stosować zarówno nieorganiczne (np. HNO_3 , HCl , $HClO_4$), jak i organiczne kwasy (np. CH_3COOH , CCl_3COOH), przy czym muszą być spełnione dwa warunki: anion kwasu nie powinien kompleksować jonów glinu oraz użyty kwas powinien być wystarczająco mocny do wytworzenia odpowiedniego ładunku (stała jonizacji min. 1×10^{-5}). Aby otrzymać klarowny zol o jednorodnej średnicy cząstek mieszczących się w przedziale 3–100 nm (rys. 5), ilość użytego kwasu powinna być rzędu 0,030–0,075 (mol



Rys. 5. Sferoidalny wodorotlenek glinu otrzymany przez hydrolizę alkoholanu glinu i peptyzację kwasem

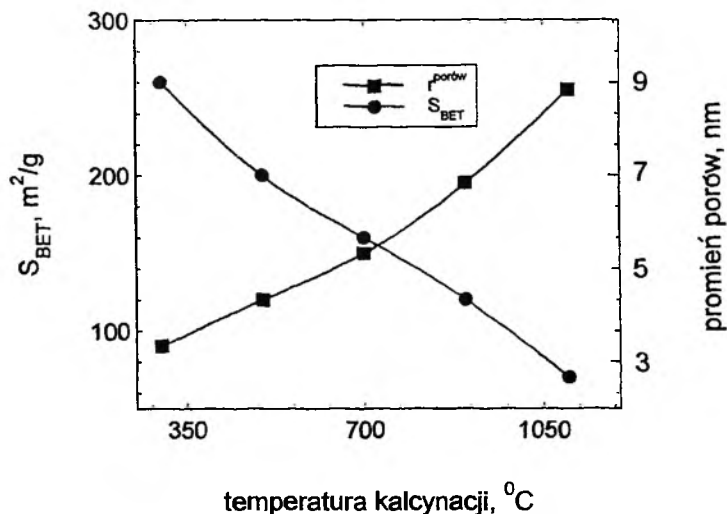


Rys. 6. Wodorotlenek glinu otrzymany metodą Yoldasa przy stężeniu kwasu (HCl) użytego do peptyzacji $> 0,1$ mola/mol $Al(OC_4H_9)_3$

kwasu/mol alkoholu), przy czym ze wzrostem koncentracji kwasu w zawiesinie wzrasta średnica cząstek i zmienia się ich morfologia ze sferoidalnych na bardziej wydłużone. Przy koncentracji kwasu z przedziału 0,1–0,2 mola można otrzymać prostokątne lub sześciokątne płytki o grubości 5 nm i wymiarach 10–20 × 10–100 nm, co ilustruje rys. 6.

Zole wodorotlenku glinu otrzymane metodą Yoldasa są również doskonałym prekursorem aktywnych tlenków glinu [13, 14]. Można je łatwo przeprowadzić w żel (przez odparowanie, starzenie lub dodatek elektrolitów) i wygrzać do odpowiednich temperatur. Otrzymuje się wówczas przezroczyste próbki o porowatości rzędu 64% w postaci monolitycznej lub cienkich filmów (< 20 μm) o szczególnej morfologii i rozkładzie porów [15]. Materiały takie charakteryzują się nieliniową przepuszczalnością promieniowania z zakresu 300–700 nm (w przeciwieństwie do zwykłych tlenków glinu, których przepuszczalność w tym zakresie jest znacznie mniejsza i prawie niezmienna), współczynnikiem załamania 1,65 oraz liniową rozszerzalnością cieplną (do temperatur ok. 700 °C) rzędu $61 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$.

Yoldas, badając ewolucje termiczne tego typu tlenków, stwierdził wzrost rozmiarów porów przy względnie małych zmianach ich objętości (0,5–0,3 cm³/g) oraz stopniowe zmniejszanie się powierzchni właściwej tlenków, co ilustruje rys. 7. W temperaturach > 1000 °C obserwuje się spadek ich reaktywności i własności katalitycznych, co spowodowane jest przejściem fazowym do korundu, które aktywując szybkie spiekanie (efekt Hedvalla), powoduje nagły wzrost wielkości cząstek i drastyczny spadek powierzchni właściwej.

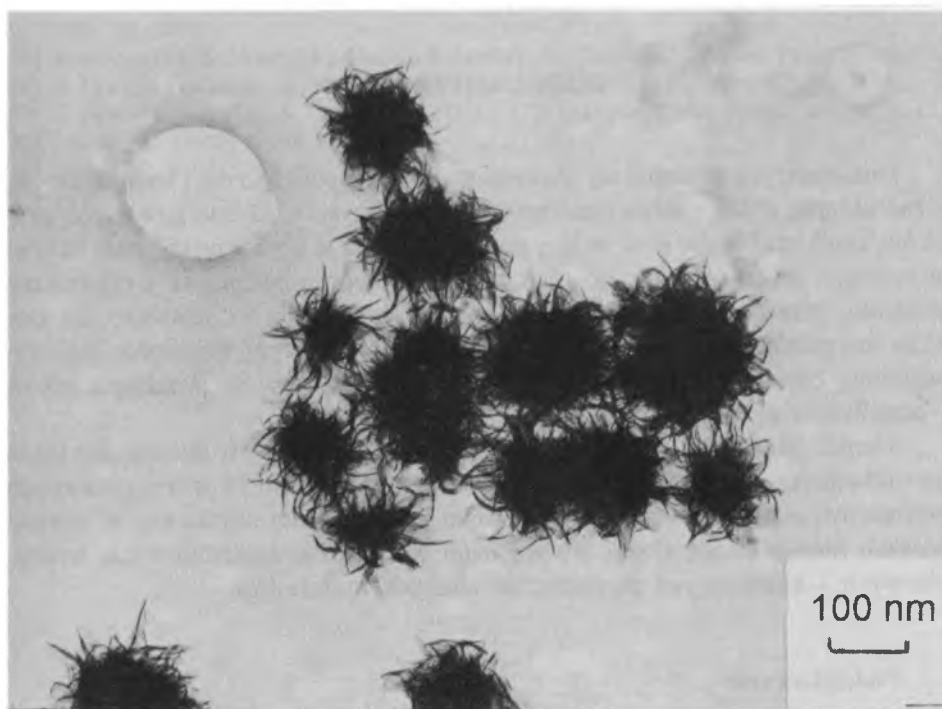


Rys. 7. Wpływ temperatury kalcynacji na wielkość powierzchni właściwej (S_{BET}) i średni rozmiar porów (r_p) sferoidalnego wodorotlenku glinu

IGIEŁKOWE WODOROTLENKI GLINU

Wodorotlenki i tlenki glinu o strukturze nanometrycznej można również otrzymać w wyniku rehydratacji aktywnych, przejściowych tlenków glinu [16, 17]. Przejściowe tlenki glinu otrzymuje się przez szybką (w czasie poniżej 1s) kalcynację technicznego gipsytu w temperaturach do 800°C [18, 19]. W tych warunkach gipsyt, będący trójhydratem glinu zawierającym ~ 34% wody, ulega częściowemu rozkładowi z utratą do 28% wody. W rezultacie otrzymuje się wysoce amorficzny produkt stanowiący mieszaninę faz ρ -, χ - i γ -Al₂O₃. Jest on silnie zdefektowany i bardzo reaktywny. W sieci krystalicznej gipsytu jony Al³⁺ występują wyłącznie w otoczeniu oktaedrycznym, natomiast po jego dehydratacji dodatkowo w otoczeniu tetraedrycznym, przy czym obserwuje się pewną ilość jonów Al³⁺ o liczbie koordynacji 5, które są odpowiedzialne za niezwykle dużą reaktywność tak otrzymanych przejściowych tlenków glinu.

Produkt taki łatwo ulega rehydratacji w wodzie w podwyższonej temperaturach i w czasie kilkadziesiąt minut, tworząc wodorotlenki glinu: pseudobemit, bemit i bajeryt. Stosunek tych faz w rehydratowanym produkcie zależy od warunków rehydratacji, głównie czasu i temperatury. Zmianom w składzie fazowym towarzyszą zmiany w morfologii cząstek. Tworząca się począt-



Rys. 8. Morfologia przejściowych tlenków glinu (otrzymanych przez szybką kalcynację gipsytu) poddanych rehydratacji w wodzie o temperaturze 80°C w czasie 3 godzin

kowo na ich powierzchni warstwa żelutlenku glinu krystalizuje w postaci igiełek i włókienek o różnej długości i szerokości (rys. 8). Susząc, a następnie kalcynując taki produkt w temperaturze 600 °C, można otrzymać aktywny γ - Al_2O_3 w postaci puszystego proszku o bardzo małym ciężarze nasypowym (od 0,1 do 0,8 g/cm³) i powierzchni właściwej > 400 m²/g, który zachowuje pierwotną morfologię cząstek.

Rehydratacji można również poddać wstępnie uformowane kształtki z przejściowego tlenku glinu. Otrzymuje się wówczas silnie związane materiały, gdyż powstające w czasie rehydratacji „wypustki” ulegają połączeniu, sprzyjając agregacji cząstek w stabilne ziarna. Stabilność tych wiązań zostaje zachowana po kalcynacji kształtek, tj. po przejściu wodorotlenków glinu w ich aktywne tlenki. Takie kształtki, będące γ - Al_2O_3 , charakteryzują się powierzchnią właściwą ~ 450 m²/g, objętością porów 0,3–2,7 cm³/g, średnim promieniem porów ~ 2 nm i wytrzymałością na zgniatanie rzędu 200 kg/cm³. Ich stabilność termiczną można poprawić, wprowadzając dodatki (lantanowce, ziemie rzadkie) opóźniające ich rekrytalizację do korundu.

Drobnoziarnisty przejściowy tlenek glinu można zastosować do wiązania w kształtki o wysokiej wytrzymałości mechanicznej różnego rodzaju sproszkowanych materiałów, jak grafit, teflon, metale i ich tlenki [20–22].

PODSUMOWANIE

Nanometryczne materiały glinowe stanowią mechanicznie i termicznie odporne układy, które można otrzymać w formie wysoce zdyspergowanych proszków, cienkich filmów oraz w litej postaci. Można je wykorzystać jako aktywne matryce, wprowadzając do nich zarówno nieorganiczne, jak i organiczne składniki, przez co zmieniają się ich własności fizyczne i chemiczne. Są one także interesującym materiałem biochemicznym mającym własności biokompatybilnej ceramiki, mogą również służyć jako matryce do uzyskania leków o przedłużonym czasie działania.

Tlenki glinowe o wysokiej dyspersji i rozwiniętej strukturze są także poszukiwanym materiałem na aktywne wypełnienie wielu tworzyw sztucznych (polimerów, elastomerów), poprawiającym ich własności użytkowe. W postaci cienkich filmów mogą służyć do regulacji właściwości hydrofilowych, hydrofobowych i adhezyjnych powierzchni różnych materiałów.

Podziękowanie

Dziękuję Panu Profesorowi Józefowi Wrzyszczeniowi za cenne uwagi podczas przygotowywania niniejszej pracy.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] P. Vincenzini, *High Tech Ceramics*, Elsevier, Amsterdam 1987.
- [2] W. H. Gitzen, *Alumina as a Ceramic Material*, Columbus: The American Ceramic Society 1970.
- [3] J. Bugosh, US Patent 2,915,475 (1959).
- [4] J. Bugosh, *J. Phys. Chem.*, 1961, 65, 1789.
- [5] J. Bugosh, R. L. Brown, J. R. McWhorter, G. W. Sears, R. J. Sippel, *I&EC Product Res. and Dev.*, 1962, 1 (3), 157.
- [6] R. K. Jler, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1961, 44, 618.
- [7] H. Suzuki, T. Hansegawa, Ch. Horie, O. Takahashi, T. Sakai, T. Jizuka, K. Arata, H. Hattorii, K. Tanabe, S. Okazaki, *Bull. Jap. Petr. Inst.*, 1976, 18 (2), 178.
- [8] J. E. Ottersted, *New Materials for Pollution Control Catalysis*, wykład przedstawiony na First Swedish-Polish Meeting on Catalysis, Kraków, 10-12 listopada 1993.
- [9] R. Brusasco, J. Gnassi, C. Tatian, J. Baglio, K. Dwight, A. Wold, *Mat. Res. Bull.*, 1984, 19, 1489.
- [10] Z. Jaworska-Galas, S. Janiak, M. Zawadzki, *Przem. Chem.*, 1989, 68, 59.
- [11] B. E. Yoldas, *A. Ceram. Soc. Bull.*, 1975, 54 (3), 1425.
- [12] B. E. Yoldas, US Patent 3,941,719 (1976).
- [13] B. E. Yoldas, *J. Mater. Sci.*, 1975, 10, 1856.
- [14] R. Brusasco, R. Kershaw, J. Baglio, K. Dwight, A. Wold, *Mater. Res. Bull.*, 1986, 21, 301.
- [15] B. E. Yoldas, *Ceram. Bull.*, 54 (3), 286.
- [16] Z. Jaworska-Galas, S. Janiak, W. Miśta, J. Wrzyszc, M. Zawadzki, *J. Mater. Sci.*, 1993, 28, 2075.
- [17] J. Wrzyszc, Z. Jaworska-Galas, S. Janiak, M. Zawadzki, Patent PL 165026 (1994).
- [18] Z. Jaworska-Galas, W. Miśta, J. Wrzyszc, M. Zawadzki, *Przem. Chem.*, 75 (4), 132.
- [19] Z. Jaworska-Galas, S. Janiak, W. Miśta, J. Wrzyszc, *Chem. Tech.*, 1994, 46 (3), 151.
- [20] Patent PL 159381 (1993).
- [21] Patent PL 159624 (1994).
- [23] Patent PL 164582 (1995).

WŁASNOŚCI SPEKTROSKOPOWE
JONU $\text{Cr}(\text{CN})_6^{3-}$ DOMIESZKOWANEGO
W SOLACH PROSTYCH
SPECTROSCOPIC PROPERTIES
OF ALKALI HALIDES
DOPED WITH $\text{Cr}(\text{CN})_6^{3-}$ ION

Krzysztof Hermanowicz*

*Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN,
ul. Okólna 2, 50-950 Wrocław*

Abstract

Wprowadzenie

Absorpcyjna i emisyjna spektroskopia elektrono-
wa jonu $\text{Cr}(\text{CN})_6^{3-}$

Spektroskopia oscylacyjna domieszkowanego
 $\text{Cr}(\text{CN})_6^{3-}$

Spektroskopia paramagnetycznego rezonansu elek-
tronowego

Podsumowanie

Piśmiennictwo cytowane

* Tematyka badań została zainicjowana przez prof. B. Jeżowską-Trzebiatowską i prof. J. Hanuzę w Zakładzie Spektroskopii Ciała Stałego.

ABSTRACT

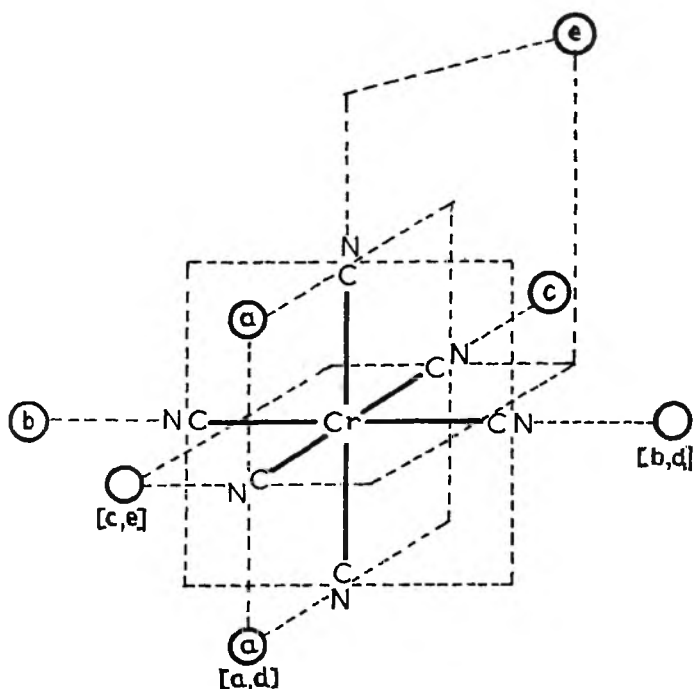
Raman scattering-, IR-, visible- and ESR-spectra have been studied for the $\text{Cr}(\text{CN})_6^{3-}$ ion trapped in NaCl, NaBr, KCl, KBr and RbCl crystal matrices in order to elucidate its specific properties. The crystals were grown from aqueous solutions. The IR-, Raman and electron absorption spectra are discussed on the basis of possible symmetries of the dopant ion. The vibrational and vibronic assignments of the spectral frequencies were proposed. The results indicate that the complex ion is trapped in two nonequivalent symmetries, D_{2h} and C_s , which have been identified and characterised by the $\langle g \rangle$, E and D , of the spin Hamiltonian and A and B crystal field parameters. The D_{2h} center represents extremely rare case with E/D very close to $1/3$. The interaction between the trapped ion and associated vacancies is discussed and compared for all studied systems. The comparison of some spectroscopic parameters such as A , D , ν_6 and unit cell parameter of the hosts is given. In the halide series the observed parameters change almost linearly with the lattice dimension. Vibronic analysis of the emission spectra indicates that ν_8 mode is most efficient in the radiationless transitions of the 2E_g state.

WPROWADZENIE

Od czasu wykrycia zjawiska laserowego na izolowanych w rubinie jonach chromu [1], trwają intensywne poszukiwania nowych materiałów o własnościach luminescencyjnych [2–6]. Są nimi stechiometryczne związki chemiczne oraz niestechiometryczne i domieszkowane kryształy. Domieszkami mogą być zarówno układy molekularne, jak i jony proste oraz kompleksowe [7–9]. Własności izolowanego centrum aktywnego w znacznym stopniu zależą od użytej matrycy krystalicznej. Dlatego istotnym elementem wiedzy o tych materiałach jest poznanie wpływu makroukładu na domieszkę. Szczególne znaczenie w tych badaniach mają sole proste, ponieważ mogą być użyte jako matryce o prostej i regularnej budowie krystalicznej. Względnie łatwo otrzymuje się z nich monokryształy o wysokim stopniu czystości, mające podobną strukturę krystaliczną (NaCl bądź CsCl). Możliwe jest także uzyskanie kryształów zawierających jedną lub więcej obcych domieszek. Kryształy te nie absorbują w zakresie podczerwieni i widzialnym, są także diamagnetyczne. Umożliwia to zastosowanie metod spektroskopowych w badaniu domieszek paramagnetycznych w obszarze przepuszczalności optycznej matrycy, a także magnetycznych własności domieszki. Najczęściej badanymi materiałami były halogenki alkaliczne, domieszkowane jedno-, dwu- i trójwartościowymi jonami metali grup głównych i przejściowych. W ostatnich latach badania rozszerzono na układy, w których domieszką są jony kompleksowe metali *d*-elektronowych. Prezentowana praca poświęcona jest takim materiałom. Izolowane domieszki w matrycy traktowane są zazwyczaj jako wolne jony zaburzone wpływem otoczenia krystalicznego.

Jon kompleksowy $\text{Cr}(\text{CN})_6^{3-}$ jest przykładem domieszki wieloatomowej. Mechanizm jego wbudowania jest analogiczny do proponowanego przez Jonesa [10] dla $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$. W trakcie prowadzonej hodowli następuje podstawienie, w sieci halogenku alkalicznego, jednowartościowego kationu (M^+) jodem Cr^{3+} oraz sześciu anionów halogenkowych, najbliższych względem podstawionego węzła kationowego, sześcioma ligandami cyjankowymi jonu kompleksowego $\text{Cr}(\text{CN})_6^{3-}$. Tak więc w sieci matrycy zachodzi zamiana oktaedrycznej grupy MX_6^{5-} (gdzie X oznacza halogen) oktaedrycznym jodem $\text{Cr}(\text{CN})_6^{3-}$. Dla zachowania elektroobojętności sieci krystalicznej (trójwartościowy Cr^{3+} podstawia jednowartościowy kation metalu alkalicznego), następuje w bezpośrednim sąsiedztwie miejsca podstawienia usunięcie dodatkowych kationów jednowartościowych M^+ . W miejscu ich węzłów powstają dwie luki kationowe obdarzone ładunkiem ujemnym (wypadkowy ładunek od sąsiednich anionów halogenkowych). Rozkłady tych luk względem wbudowanego jonu są zdeterminowane wzajemnym ich oddziaływaniem (odpychaniem) oraz przyciąganiem ich przez kation Cr^{3+} siłami kulombowskimi dalekiego zasięgu [11]. W zakresie temperatur 10–300 K większość z powstałych luk znajduje się w możliwie najbliższym bądź następnym najbliższym położeniu względem jonu Cr^{3+} .

Tworzenie się konfiguracji z lukami leżącymi względem siebie w bliskim sąsiedztwie jest mało prawdopodobne ze względu na odpychanie elektrostatyczne. Na rys. 1 przedstawiono te konfiguracje, dla których siły odpychania kulombowskiego są najmniejsze, a zarazem przyciąganie luk przez kation Cr^{3+} jest największe. Są to konfiguracje najbardziej prawdopodobne. Dla każdej takiej konfiguracji określono symetrię rozkładu luk. Watkins [12] pokazał, że zasocjowane kompleksy zbudowane z jonu i najbliższych jemu luk mają energię wiązania rzędu kilkudziesięciu meV.



Rys. 1. Najbardziej prawdopodobne konfiguracje luk kompensacyjnych i jonu $\text{Cr}(\text{CN})_6^{3-}$ o symetrii: D_{2h} (a), D_{4h} (b) i C_s (c, d, e)

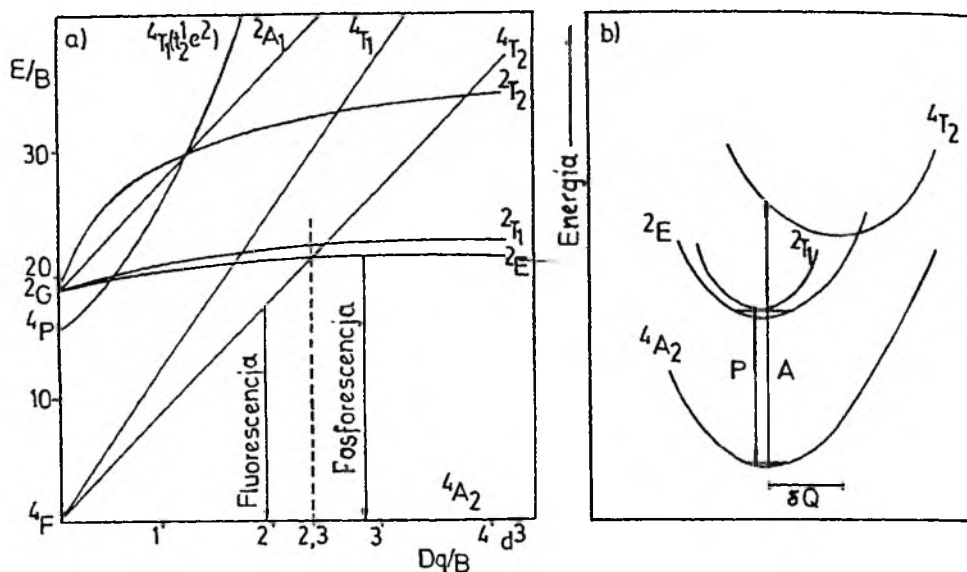
Monokryształy soli prostych: NaCl, KCl, NaBr, KBr i RbCl otrzymano przez powolne odparowywanie ich nasyconych roztworów wodnych zawierających 1–5% wagowych $\text{K}_3\text{Cr}(\text{CN})_6$. Hodowle prowadzono w temperaturze 20–80°C i warunkach zaciemnienia w celu uniknięcia fotolizy. Dla uzyskanych kryształów zarejestrowano emisyjne i absorpcyjne widma elektronowe oraz widma w podczerwieni, a także zarejestrowano rozproszenie ramanowskie i przeprowadzono analizę sygnału elektronowego rezonansu paramagnetycznego.

ABSORPCYJNA I EMISYJNA SPEKTROSKOPIA ELEKTRONOWA JONU $\text{Cr}(\text{CN})_6^{3-}$

Konfiguracja elektronowa ostatniej powłoki atomu chromu jest $3d^5 4s^1$, a termem podstawowym 7S_3 . Jon chromu(III) ma konfigurację $3d^3$, a term podstawowy ${}^4F_{3/2}$. Konfiguracja elektronowa d^3 jest szczególnie dogodna do badań teoretycznych ze względu na to, że często obserwuje się dla niej nie tylko przejścia spinowo dozwolone, ale też i spinowo wzbronione, odpowiadające sparowaniu się spinów w obrębie orbitali. Pozwala to na oszacowanie parametrów Dq , β_{35} , β_{55} , czy C .

Przejścia $d-d$ kompleksów chromu(III) leżą w zakresie widzialnym i bliskiej podczerwieni [13–20]. Absorpcja i luminescencja $\text{Cr}(\text{III})$ wywołane są przejściami elektronowymi zachodzącymi w niecałkowicie wypełnionej powłoce elektronowej $3d$. Dla jonu chromu obsadzającego środek symetrii molekuly są one zabronione regułą Laporte'a [21]. Szczegółowy opis teoretyczny przejść elektronowych dla jonu $\text{Cr}(\text{III})$ w oktaedrycznym otoczeniu dokonany został przez Sugano na gruncie teorii pola krystalicznego [22]. Uzyskane wyniki tych obliczeń podaje się najczęściej w postaci diagramów energetycznych Tanabe–Sugano bądź Orgela [23]. Możliwe są trzy spinowo dozwolone przejścia elektronowe z poziomu ${}^4A_{2g}$ na ${}^4T_{1g}(P)$, ${}^4T_{1g}(F)$ i ${}^4T_{2g}(F)$. Niekiedy obserwowane są także przejścia spinowo wzbronione na ${}^2T_{1g}$, ${}^2T_{2g}$ oraz 2E_g . Z diagramu korelacyjnego widoczne jest, że zarówno stan podstawowy ${}^4A_{2g}$, jak i stan wzbudzony 2E pochodzą od niżej leżących (dla symetrii O_h) orbitali t_{2g}^3 , a stan ${}^4T_{2g}$ odpowiada konfiguracji $(t_{2g})^2(e_g)^1$. W wypadku przejścia spinowo wzbronionego ${}^2E_g-{}^4A_{2g}$ nie zachodzi zmiana geometrii orbitali elektronowych, a położenia równowagi konfiguracji wzbudzonej i podstawowej są prawie niezmiennione (rys. 2).

Fakt ten ma potwierdzenie eksperymentalne, a mianowicie fosforescencja przejść $(t_{2g})^3-(t_{2g})^3$, spinowo wzbronionych, rubinu i innych związków chromu (III) pojawia się przy tej samej częstotliwości, co odpowiadające im linie absorpcyjne [24–28]. Dlatego pasma tych przejść w widmie są ostre, a oddziaływanie wibroniczne słabe. Odmienne sytuacje występują w wypadku spinowo dozwolonego przejścia ${}^4T_{2g}-{}^4A_{2g}$, zachodzącego pomiędzy orbitalami t_{2g} i e_g , gdzie następuje przesunięcie położenia równowagi konfiguracji wzbudzonej względem podstawowej. Wynika to z faktu, że dwa orbitale typu e jonu centralnego, rozpościerające się wzdłuż osi oktaedru w kierunku ligandów, uczestniczą w tworzeniu antywiążących orbitali molekularnych, a obecność na nich elektronu w stanie wzbudzonym powoduje odkształcenie i wzrost odległości równowagowej pomiędzy jodem chromu i ligandami. Częstość przejścia fluorescencyjnego ${}^4T_{2g}-{}^4A_{2g}$ jest znacznie niższa aniżeli częstość jego absorpcji. Rozmycie falowej funkcji elektronowej wynika z dużo silniejszego oddziaływania z drganiami oscylacyjnymi. Analiza diagramu konfiguracji (rys. 2) wyjaśnia silne



Rys. 2. (a) Diagram poziomów energetycznych Cr^{3+} w otoczeniu oktaedrycznym. (b) Powierzchnie energii potencjalnej niżej leżących stanów Cr^{3+} (przypadek silnego pola)

sprężenie elektronowo-wibronowe dla przejść spinowo dozwolonych oraz słabe dla spinowo wzbronionych. Siła pola ligandów oddziałujących na jon centralny decyduje o kolejności poziomów ${}^4T_{2g}$ i 2E_g . ΔE przedstawia różnicę energii między stanami ${}^4T_{2g}$ i 2E_g mierzoną z ich zerofononowych położen. Wartości energii obu stanów są równe, a $\Delta E = 0$ dla wartości $\Delta/B \cong 20$ (przypadek pola średniej mocy). Dla silniejszych pól Δ/B jest większe od 20, a ${}^4T_{2g}$ leży powyżej poziomu 2E_g .

Elektronowe widma absorpcyjne jonu $\text{Cr}(\text{CN})_6^{3-}$ matryc halogenkowych są podobne dla wszystkich badanych układów [30, 31]. Kontury widmowe złożone są z dwu mocnych pasm leżących w obszarze 22 500–27 500 i 29 000–33 500 cm^{-1} oraz słabego przegięcia około 20 000 cm^{-1} . Położenie absorpcji odpowiadającej przejściu elektronowemu ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ zmienia się znacznie w zależności od typu matrycy (tab. 1). Dla układu $\text{KBr-Cr}(\text{CN})_6^{3-}$ siła pola ligandów wydaje się najmniejsza. Pasma przejścia ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ (określające wprost dla konfiguracji d^3 siłę pola ligandów) dla tego układu występuje przy 25 945 cm^{-1} . Najwyższą wartość energii tego przejścia, 27 460 cm^{-1} , a zarazem wielkość siły pola ligandów obserwuje się dla kompleksu $\text{Cr}(\text{CN})_6^{3-}$ w sieci chlorku sodu. Drugie mocne pasmo obserwowane w obszarze 29 000–33 500 cm^{-1} widma absorpcyjnego badanych układów odpowiada przejściu spinowo dozwolonemu ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}(F)$. Wprowadzenie jonu kompleksowego w sieć soli prostych nie usuwa w widoczny sposób trójfoldnej degeneracji stanów wzbudzonych. O obniżeniu symetrii oktaedrycznej kompleksu w sieci krystalicznej świadczyć może wzrost sił oscylatorów

pasem i uaktywnienie się spinowo wzbronionych przejść ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^2T_{2g}$ w zakresie $20\,000\text{--}22\,500\text{ cm}^{-1}$. Dla układu $\text{KBr-Cr}(\text{CN})_6^{3-}$ dodatkowym efektem obniżenia symetrii jest rozszczepienie pasma przy $33\,000\text{ cm}^{-1}$ na składowe $32\,160$ i $33\,220\text{ cm}^{-1}$ [29]. Pełny opis zarejestrowanych widm zawierający położenia pasm oraz obliczonych parametrów pola krystalicznego badanych układów zestawiono w tab. 1.

Tabela 1. Parametry pola krystalicznego jonu i częstości przejść elektronowych dla $\text{Cr}(\text{CN})_6^{3-}$ w solach prostych. Wartości w cm^{-1}

Parametr	Matryca					Roztwór wodny
	NaCl	NaBr	KCl	KBr	RbCl	
$\rightarrow {}^4T_{1g}$	32 920	33 035	32 890	33 220 32 160	32 000	32 500
$\rightarrow {}^4T_{2g}$	27 460	26 511	26 510	25 495	26 200	26 500
$\rightarrow {}^2T_{2g}$	22 545	20 943	21 810	20 310	20 900	—
Δ	27 460	26 511	26 510	25 945	26 200	26 500
B	460	544	530	606	483	500

Porównanie wartości parametrów pola krystalicznego wskazuje, że wielkość siły pola krystalicznego jonu $\text{Cr}(\text{CN})_6^{3-}$ w matrycach halogenkowych maleje w kolejności: NaCl, NaBr, KCl, RbCl, KBr. Charakter widm i intensywności ich pasm wskazują, że oddziaływania między lukami kationowymi i jonem aktywnym są w znaczny sposób kompensowane najbliższymi ligandami cyjanowymi, a wysoka symetria poliedru wokół Cr^{3+} jest w matrycy prawie nie zmieniona. Stąd też uzyskane dla układów parametry bliskie są tym obserwowanym w roztworze wodnym [32].

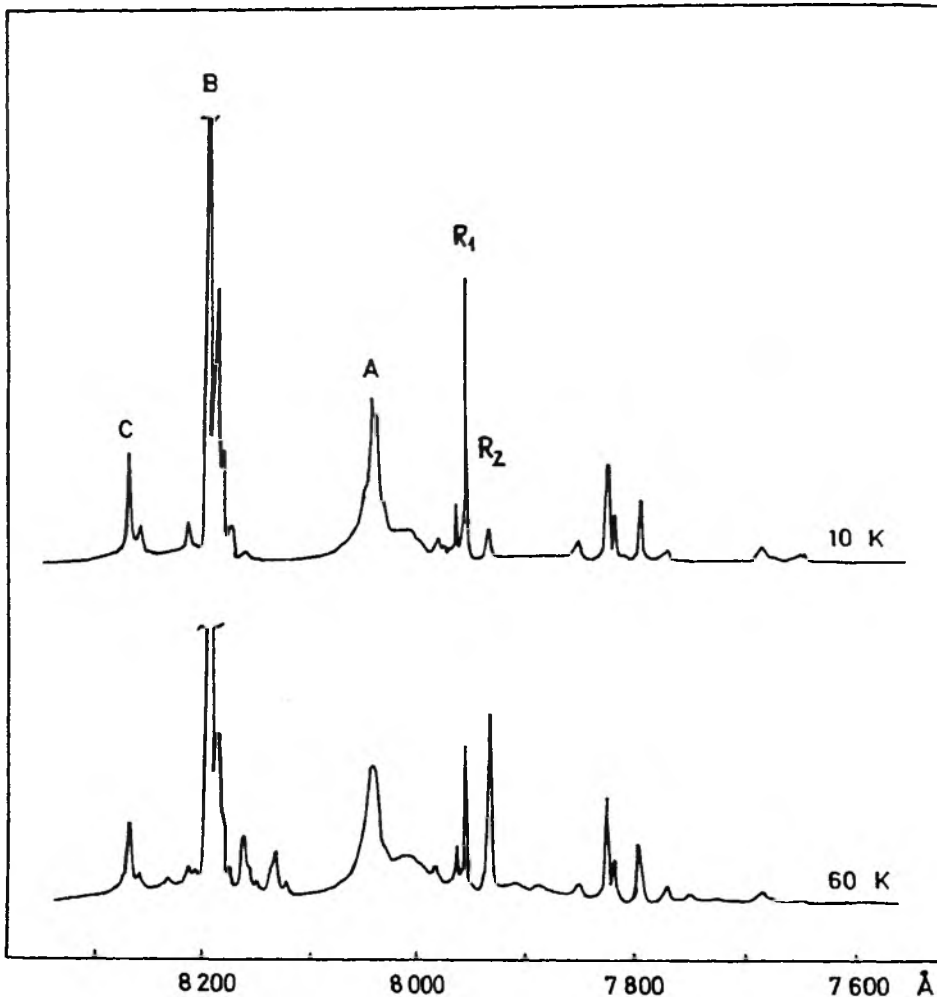
Kontury widm fosforescencji jonów $\text{Cr}(\text{CN})_6^{3-}$ we wszystkich matrycach halogenkowych mają podobny charakter i kształt. Do określenia położenia linii R_1 i R_2 , tj. emisji ze składowych stanu wzbudzonego 2E_g , wykorzystano temperaturową zależność intensywności tych pasm w widmie. Linia R_2 jest znacznie mocniejsza w widmie wysokotemperaturowym, co widoczne jest z porównania widm emisyjnych matryc, np. KBr i KCl zarejestrowanych w 60 K i 10 K (rys. 3). Z relacji Arrheniusa, dotyczącej temperaturowej zależności intensywności linii R_2 w domieszkowanym kryształku chlorku potasu, otrzymano energię aktywności bliską różnicy energii tej i sąsiedniej silnej linii [33]. Na tej podstawie przyporządkowano ją przejściu R_1 . Tego typu dublety linii R_1 i R_2 wyodrębniono dla wszystkich układów domieszkowanych, traktując je jako przejścia 0-0. Dublety te zestawiono w tab. 2.

Należy podkreślić, że położenia linii R_1 i R_2 przesuwiają się w kierunku długofalowym widma przy przejściu od matrycy KBr do NaCl. Wartości położenia tych linii niewiele się różnią od obserwowanych przez Flinta i Greenoughe'a dla $\text{K}_3(\text{Co}, \text{Cr})(\text{CN})_6$ odpowiednio przy $12\,367$ i $12\,416\text{ cm}^{-1}$ [34]. Na podstawie analizy widm emisyjnych domieszkowanych układów przeprowa-

Tabela 2. Wartości linii zerofononowych poziomu 2E_g ,
w cm^{-1}

	NaCl	NaBr	KCl	RbCl	KBr
R_1	12336	12587	12569	12571	12710
R_2	12376	12614	12603	12606	12733

dzono wibronowe przyporządkowanie obserwowanych pasm [35, 57]. W analizowanych widmach emisyjnych wyróżnić można cztery wibronowe multiplety odpowiadające obszarom drgań wewnętrznych jonu $\text{Cr}(\text{CN})_6^{3-}$. Składowe te położone są w następujących odległościach od linii 0-0: 80–195, 270–390,



Rys. 3. Widmo fosforescencji jonu $\text{Cr}(\text{CN})_6^{3-}$ w KCl

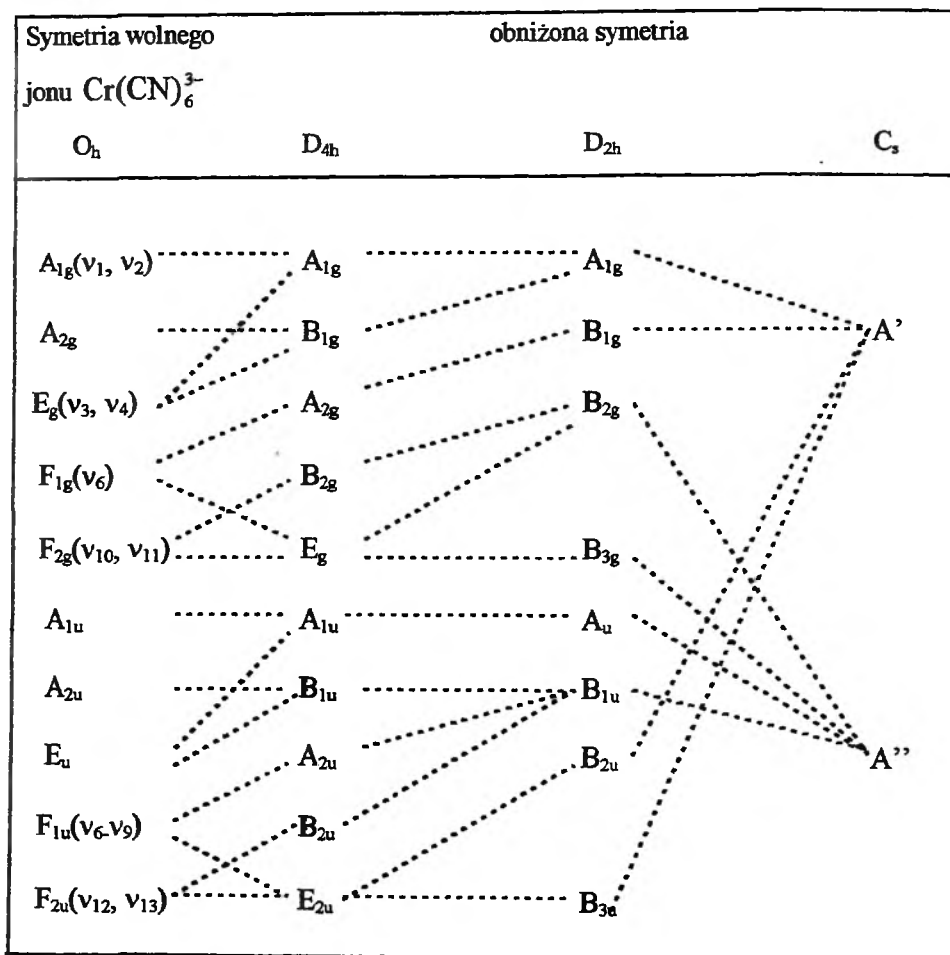
430–470 i 500–800 cm^{-1} . Trzy pierwsze, niżej energetyczne multiplety związane są z drganiami metal-ligand oraz ich złożeniami z fononami sieci. Drganiami tymi są drgania transformujące się według reprezentacji o symetrii F_{1u} , a mianowicie ν_9 , ν_{13} , ν_8 i ν_7 . Odpowiadają one deformacjom wiązań CrCN i C-CrC oraz rozciąganiom wiązań CrC. Składowe wibronowe w zakresie 500–800 cm^{-1} przypisano nadtonom i złożeniom drgań wewnętrznych jonu aktywnego. Intensywność pasm nadtonów i drgań kombinacyjnych jest znacznie mniejsza w porównaniu z innymi liniami pozostałych obszarów widma. W odległości 34–41 cm^{-1} względem linii R_1 i R_2 obserwowane są słabe fonony związane z translacyjnymi drganiami sieci. Drgania te mają polaryzację zarówno równoległą, jak i prostopadłą względem osi wyznaczonych położeniami atomu chromu oraz dwu luk kompensacyjnych. Z przeprowadzonych badań zaniku fosforescencji w funkcji temperatury, a także teoretycznej dyskusji konwersji interkombinacyjnej (*intersystem crossing*) ${}^2E_g > {}^4A_{2g}$ w matrycy KCl [30] pokazano, że nieparzyste mody promują bezpromienistą depopulację stanu 2E_g . Względne intensywności pasm wibronowych obserwowanych w obszarze niskich częstości spełniają zależność: $I\nu_9, \nu_{13} : I\nu_8, \nu_2 : I\nu_7 \approx 17 : 35 : 10$. Wynika stąd, że udział drgania ν_8 jest dominujący w temperaturowym wygaszaniu fosforescencji w wyższych temperaturach, bliskich pokojowej. Ponieważ częstość drgania ν_8 jest bardzo bliska oszacowanej przez Stręka i Trabjerga [33] energii aktywacji (ok. 300 cm^{-1}), należy sądzić, że drganie deformacyjne $\nu(\text{CrCN})$ jest najefektywniejsze w tym procesie. Autorzy ci oparli analizę teoretycznej konwersji poziomów E_g i A_g na założeniu wysokiej symetrii jonu aktywnego w sieci krystalicznej. Uzyskane w niniejszej pracy wyniki są zgodne z przyjętym modelem, wskazując na brak lub bardzo nieznaczne odkształcenie poliedru CrC_6 w matrycach halogenkowych.

SPEKTROSKOPIA OSCYLACYJNA DOMIESZKOWANEGO $\text{Cr}(\text{CN})_6^{3-}$

Sześciocyjanochromian(III) potasu należy do izomorficznej serii związków typu $\text{K}_3\text{M}(\text{CN})_6$, gdzie $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$. Anion $\text{Cr}(\text{CN})_6^{3-}$ ma w nich symetrię oktaedryczną opisaną grupą punktową O_h . Opis drgań normalnych dla tej symetrii podał w swojej pracy Hawkins [36]. Układ molekularny o tej strukturze ma 33 wibracyjne stopnie swobody opisane reprezentacją przywiedlną: $2A_{1g} + 2E_g + F_{1g} + 2F_g + 4F_{1u} + 2F_{2u}$. Spośród tych modów sześć jest aktywnych w rozproszeniu ramanowskim (drgania typu A_{1g}, E_g, F_{2g}), cztery aktywne w podczerwieni (typu F_{1u}) i trzy nieaktywne (F_{1g} i F_{2u}). Ogólna zasada analizy widm oscylacyjnych w fazie skondensowanej oparta jest na regułach teorii grup. Jak wiadomo, obniżenie symetrii spowodować może usunięcie degeneracji drgań normalnych molekuly i rozszczepienie poziomów oscylacyjnych. Stopień zniesienia degeneracji może być podstawą do określenia symetrii molekuly w sieci krystalicznej, co wykorzystano między innymi w tej pracy.

W tym celu korzysta się z diagramów korelacyjnych opartych na relacjach teorii grup (rys. 4).

Widma oscylacyjne halogenków alkalicznych domieszkowanych jonem $\text{Cr}(\text{CN})_6^{3-}$ składają się z szeregu multipletów występujących w obszarach częstości drgań wewnętrznych jonu aktywnego, tj. modów $\nu(\text{C-N})$, $\nu(\text{CrC})$, $\nu(\text{CrCN})$ i $\delta(\text{CCrC})$ [29–31, 57]. W tab. 3 porównano energie drgań jonu $\text{Cr}(\text{CN})_6^{3-}$ w układach domieszkowanych oraz w monokryształach. Częstość drgań, kontury odpowiadających im pasm oraz wielkości rozszczepień po-



Rys. 4. Diagram korelacyjny grupy O_h .

ziomów oscylacyjnych w znaczny sposób zależą od rodzaju matrycy. Zajmując określony węzeł sieci, jon aktywny może obniżyć swoją symetrię. Odzwierciedla się to w widmach oscylacyjnych poprzez zniesienie degeneracji lub uaktywnienie niektórych modów. W diagramie przedstawiono korelację grupy punk-

towej O_h z jej podgrupami D_{4h} , D_{2h} , C_{2v} i C_s , tj. z możliwym obniżeniem symetrii domieszki w wyniku oddziaływania luk kompensacyjnych. Zgodnie z tym diagramem drgania zdegenerowane o symetrii E i T wraz z jej obniżeniem powinny ulec rozszczepieniu na dwie lub trzy składowe. Stąd np. dla jonu o symetrii D_{4h} w miejsce pojedynczego, trójkrotnie zdegenerowanego pasma T_{1u} powinien pojawić się dublet $A_{2u} + E_u$, a przy dalszym obniżeniu symetrii tryplet drgań niezdegenerowanych o typie symetrii wynikającym z diagramu.

Dla monokryształu $\text{K}_3\text{Cr}(\text{CN})_6$ zakres widna $2121\text{--}2135\text{ cm}^{-1}$ to obszar częstości drgań (ν_1 , ν_3 , i ν_6) rozciągających wiązania węgiel—azot wewnątrz liganda. Dla domieszkowanych jonem $\text{Cr}(\text{CN})_6^{3-}$ matryc KBr , KCl , NaBr i NaCl w obszarze częstości drgań $\nu(\text{CN})$ widoczny jest multiplet złożony z dwu intensywnych i kilku słabych pasm oraz przebiegów na ich zboczach. Kontur multipletu $\nu(\text{CN})$ matrycy chlorku rubidu jest zredukowany do jednego mocnego i kilku mniej intensywnych pasm i przebiegów. W widmach ramanowskich badanych układów zarejestrowano multiplet zawierający jedną mocną linię oraz kilka przebiegów na jej zboczach. Kontury multipletów badanych matryc są

Tabela 3. Charakterystyki oscylacyjne jonu $\text{Cr}(\text{CN})_6^{3-}$. Wartości w cm^{-1}

Typ drgania	$\text{K}_3\text{Cr}(\text{CN})_6$ monokryształ	Matryca									
		RbCl		KBr		KCl		NaBr		NaCl	
		IR	R	IR	R	IR	R	IR	R	IR	R
$\nu_1 (A_{1g})$	2133	2126,8vw 2122,4w		2131,6w 2129,0w	2135 2131	2131,4vw 2128,8w	2132 2128	2135vw 2130vw	2131 2130	2144,0vw 2142,1vw	2144
$\nu_3 (E_g)$	2129	2120,2w 2115,8m	2120 2113	2126,3w 2119,4sh	2120	2126,2m 2123,5s	2125 2122	2130vw 2125m	2128 2126	2140,9vw 2138,3m	2140 2139
$\nu_6 (F_{1u})$	2121	2110,2s 2105,0w	2102	2116,6m 2112,3s	2115	2118,4s 2117,3sh	2118 2114	2121m		2133,6s 2131,6sh	2134 2130
$\nu_7 (F_{1u})$	459	450s		456s 447m		452s		454s 449s		465m	
$\nu_{10} (F_{2g})$	383		392		392		417 395 382		405 395 387		414 407 398
$\nu_{12} (F_{2u})$	375			385 376						385 371	
$\nu_2 (A_{1g})$	351			355	351		345	354s	352		353
$\nu_8 (F_{1u})$	339	350sh 340		342 338		348 342		343 331s		348 336 324	
$\nu_4 (E_g)$	336		332	317 305	341		330		337		336
$\nu_5 (F_{1g})$	279		292	302 288 278	283 277 268		273 263		296 278 258		285 274 269
$\nu_9 (F_{1u})$	156				168						163

podobne, a położenia linii przesunięte w kierunku wyższych częstości, w zależności od rodzaju sieci halogenkowej, w szeregu RbCl-KBr-KCl-NaBr-NaCl.

W zakresie $445\text{--}464\text{ cm}^{-1}$, tj. w obszarze drgania rozciągającego węgiel—chrom, dla wszystkich matryc chlorkowych obserwuje się intensywne, pojedyncze pasmo. Inną sytuację zaobserwowano w widmach układów bromkowych. Występuje tutaj wyraźny dublet składający się z intensywnych pasm $447\text{ i }456\text{ cm}^{-1}$ dla KBr oraz $449\text{ i }454\text{ cm}^{-1}$ dla NaBr. Bardziej złożoną postać mają multiplety w obszarze $263\text{--}417\text{ cm}^{-1}$, który odpowiada deformacyjnym drganiom $\nu(\text{CrCN})$. Liczba pasm pojawiających się w tym zakresie zależy od typu i charakteru sieci wpływających na zniesienie degeneracji drgań. Aktywne są tutaj trójrotnie zdegenerowane mody $\nu_5\text{ i } \nu_{10}$ typu $E_{1g}\text{ i } F_{2g}$ oraz $\nu_8\text{ i } \nu_{12}$ typu $F_{1u}\text{ i } F_{2u}$. W zakresie tym ujawniają się także mody $\nu_2(A_{1g})\text{ i } \nu_4(E_g)$ odpowiadające drganiom rozciągającym wiązanie chrom—ligand.

Tabela 4. Wielkość przesunięcia linii multipletu $\nu_6\text{ (cm}^{-1}\text{)}$

Matryca	I grupa linii	II grupa linii
NaCl	6,3	5,2
NaBr	—	—
KCl	2,6	2,1
KBr	3,1	1,6
RbCl	3,0	1,6

W widmach rozproszenia ramanowskiego kryształów bromku potasu i chlorku sodu zaobserwowano pasma, które przypisano drganiom $\nu_9(F_{1u})$ szkieletu oktaedru $\text{Cr}(\text{CN})_6^{3-}$. Zarejestrowane w podczerwieni dla monokryształu $\text{K}_3\text{Cr}(\text{CN})_6$ częstości $\nu_9, \nu_{11}\text{ i } \nu_{13}$ nie są obserwowane w widmach domieszkowanych kryształów. Pasma

te są przesłaniane silnym sygnałem widma matrycy. Aby pełniej zinterpretować otrzymane wyniki zbadano wpływ obniżenia temperatury na widmo IR w zakresie aktywności drgań rozciągających $\nu(\text{CN})$. Obszary częstości poniżej 500 cm^{-1} nie są transparentne w niskich temperaturach wskutek dużej absorpcji własnej matrycy i okienek kriostatu. Dla wszystkich badanych układów, w obserwowanym multiplecie drgania ν_6 można wyróżnić dwie grupy linii. Każda z nich reaguje na obniżenie temperatury (od temp. pok. do 40 K) wzrostem swoich częstości o różny, zbliżony w grupie, interwał liczb falowych. Wielkość tych przesunięć zależna jest od typu matrycy.

SPEKTROSKOPIA PARAMAGNETYCZNEGO REZONANSU ELEKTRONOWEGO

Widma EPR jonu kompleksowego $\text{Cr}(\text{CN})_6^{3-}$ badano zarówno w ciele stałym $\text{K}_3\text{Cr}(\text{CN})_6$ [37], jak i jego roztworów stałych [38–40]. Widmo monokryształu $\text{K}_3\text{Cr}(\text{CN})_6$ zawiera jedną szeroką linię, której położenie środka jest prawie izotropowe. Wartość współczynnika rozszczepienia spektroskopowego g oszacowano na około 1,998. Analiza właściwości widma sugeruje występowanie oddziaływań wymiennych pomiędzy sąsiednimi kompleksami paramagne-

tycznymi. Widma elektronowego rezonansu paramagnetycznego jonu $\text{Cr}(\text{CN})_6^{3-}$ rozcieńczonego w izomorficznych solach diamagnetycznych (sześciocyjankach kobaltu(III) lub manganu(III)) badane były przez Bakera [37], Walsh [41], Artmana [42] i Wolberga [39]. Stwierdzono, że obserwowane widma powstają z nałożenia się widm dwu magnetycznie podobnych kompleksów, ale różnie zorientowanych w przestrzeni jednoskośnej komórki elementarnej. Znaleziona wartość g równa 1,992 jest prawie izotropowa. Także izotropowa jest obserwowana struktura subtelna. Rezonans spinowy paramagnetycznej domieszki jest bardzo czuły na swoje otoczenie i odzwierciedla wpływ najbliższych defektów na spektralną symetrię domieszkowanego jonu, dlatego metoda elektronowego rezonansu paramagnetycznego jest szczególnie użyteczna w pracach z układami domieszkowymi. EPR jonu Cr^{3+} badano w wielu różnych typach matryc. Popularne są matryce halogenków alkalicznych, ałunów [43], bezwodnego azotanu aluminium [44], TGS [45], TGFB [46], TGSe [47]. Początkowe badania EPR jonów chromu domieszkowanych w matrycach halogenków alkalicznych przeprowadzone zostały w latach sześćdziesiątych przez Heyesa i Jonesa [48], Welbera [49], a także Watanabe [50] i Zieglera [51]. Dla chromu na +1 stopniu utlenienia wykazano istnienie struktur nadsubtelnych. W podobnych badaniach Stibbe i Trapeiners [52], dla Cr^{3+} w sieci chlorku sodu, w temperaturze pokojowej, stwierdzili możliwość istnienia trzech różnych centrów paramagnetycznych oraz brak oddziaływań nadsubtelnych.

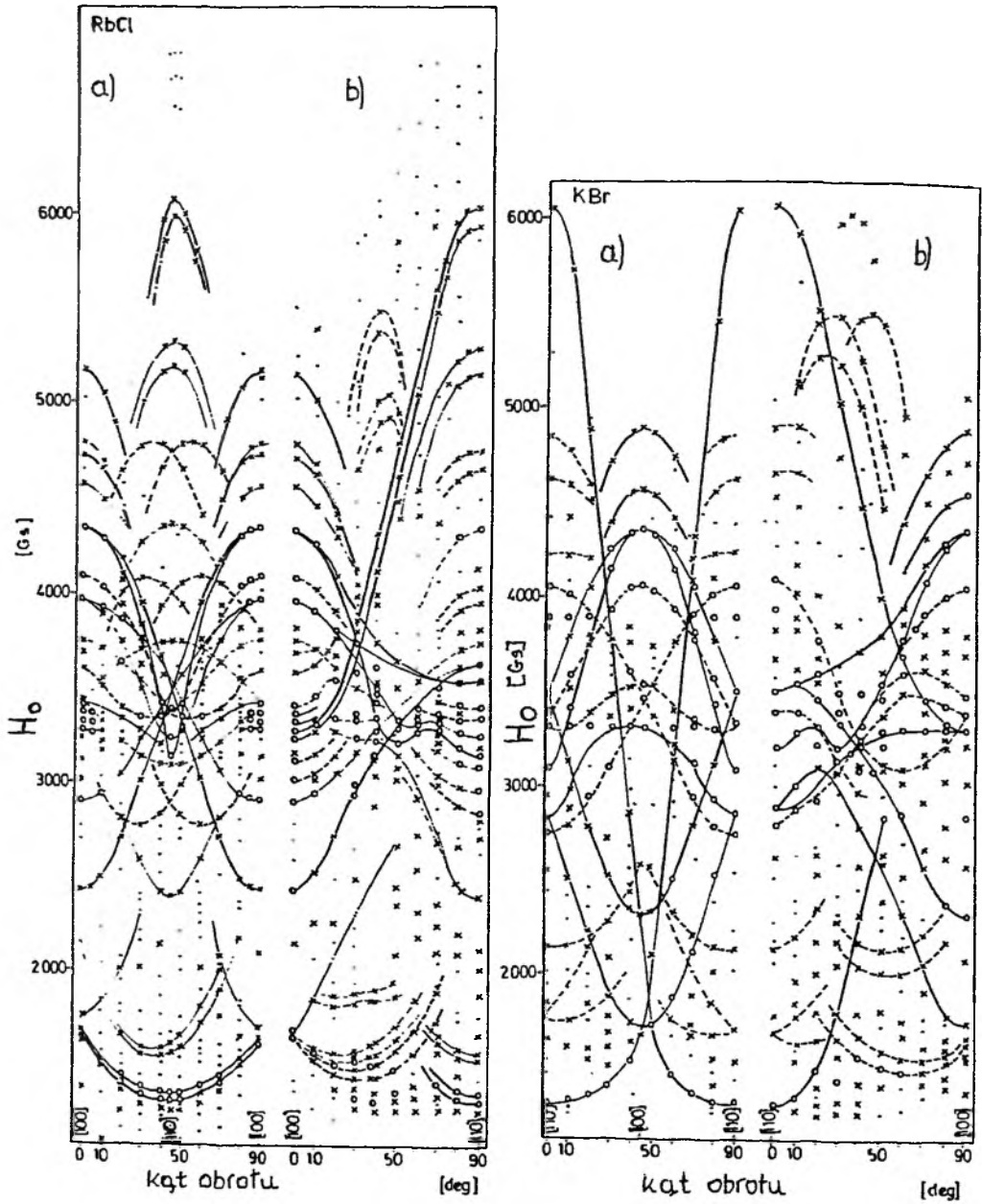
Widma elektronowego rezonansu paramagnetycznego soli prostych domieszkowanych jonem $\text{Cr}(\text{CN})_6^{3-}$ są złożone. Zawierają niekiedy 30 i więcej linii rezonansowych. Liczba obserwowanych linii znacznie przekracza oczekiwaną dla pojedynczego centrum kompensacyjnego. Wskazuje to, że w badanych układach występuje kilka konfiguracji kompensacyjnych o różnych symetriach. W celu identyfikacji tych centrów sporządzono i przeanalizowano anizotropie sygnału EPR, czyli kątowe zależności struktury subtelnej widm [53]. Uzyskane dla KBr i RbCl anizotropie w płaszczyznach (100) i (110) przedstawiono na rys. 5.

Widma jonu Cr^{3+} , w pasmie X w temperaturze pokojowej, w badanych matrycach interpretowano za pomocą następującego hamiltonianu spinowego [37]:

$$H = g\beta H_0 + S^* A^* S + A^* I^* S, \quad (1)$$

gdzie: g to parametr rozszczepienia spektroskopowego, β – magneton Bohra, H_0 – zewnętrzne pole magnetyczne, S – efektywny spin $S = 3/2$ dla trzech niesparowanych elektronów, I – spin jądrowy, A – tensor, A – stała sprzężenia nadsubtelnego.

W głównym układzie współrzędnych symetrycznego tensora A człon oddziaływania struktury subtelnej można przedstawić następująco:



Rys. 5. Anizotropia sygnału EPR jonu $\text{Cr}(\text{CN})_6^{3-}$ w kryształach KBr i RbCl w płaszczyznach (100) — (a) i (110) — (b)

$$D [S_z^2 - 1/3S(S+1)] + E(S_x^2 - S_y^2), \quad (2)$$

gdzie: D przedstawia efekt pierwotnego rozszczepienia poziomów energetycznych w polu o symetrii osiowej, E zaś jest miarą jej obniżenia. Wskutek odkształcenia symetrii następuje rozszczepienie czterokrotnie zdegenerowanego ze względu na spin poziomu na dwa dublety kramersowskie, tj. takie, w których zwyrodnienie nie może być zniesione przez jakąkolwiek zmianę sił elektrostatycznych. W polu magnetycznym następuje zniesienie degeneracji tych poziomów i możliwe staje się wystąpienie rezonansowej absorpcji paramagnetycznej. Możliwe są trzy spinowo dozwolone przejścia: $\langle 3/2-1/2 \rangle$; $\langle 1/2--1/2 \rangle$ i $\langle -1/2--3/2 \rangle$. Do analizy danych eksperymentalnych dogodniejsze jest przedstawienie hamiltonianu spinowego w układzie współrzędnych θ i φ , określających kąty przyłożonego zewnętrznego pola magnetycznego względem głównego układu współrzędnych tensora A , w postaci [54]:

$$\begin{aligned} H = gH_0 S_z + [S_z^2 - 1/3S(S+1)] [1/2D(3\cos^2\theta - 1) + 3/2\sin^2\theta \cos 2\varphi] + \\ 1/4 \{S_+^2 - S_-^2\} [D\sin^2\theta + E(\cos^2\theta + 1)\cos 2\varphi] + \\ 1/2i \{S_+^2 - S_-^2\} E \sin 2\varphi \cos \theta + \\ 1/4 \{S_z, S_+\} (-D\sin 2\theta + E \sin 2\theta \cos 2\varphi + 2iE \sin \theta \sin 2\varphi) + \\ 1/4 \{S_z, S_-\} (-D\sin 2\theta + E \sin 2\theta \cos 2\varphi + 2iE \sin \theta \sin 2\varphi), \end{aligned} \quad (3)$$

gdzie: $S_{\pm} = S_x \pm S_y$, $\{S_z, S_{\pm}\}$ – antykomutator $S_z S_{\pm} + S_{\pm} S_z$. Ośią kwantowania jest kierunek zewnętrznego pola magnetycznego. Za pomocą tego hamiltonianu spinowego z teorii zaburzeń, przy zaniedbaniu oddziaływań nadsubtelnych, otrzymujemy poziomy energetyczne układu spinowego oraz częstości rezonansowe. Uzyskane częstości rezonansowe, z dokładnością do drugiego rzędu D/G , mają następującą postać:

$$h\nu(3/2-1/2) = G + F + (24|B|^2 G), \quad (4.1)$$

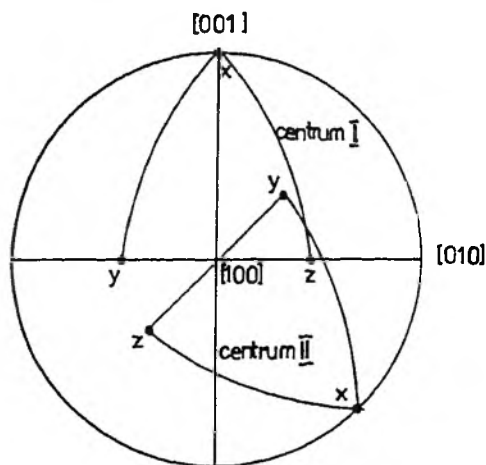
$$h\nu(1/2--1/2) = G + (12|A|^2 G) - (24|B|^2 G), \quad (4.2)$$

$$h\nu(1/2--3/2) = G - F + (24|B|^2 G), \quad (4.3)$$

gdzie: $G = g\beta H_0$, $F = D(3\cos^2\theta - 1) + 3E\sin^2\theta \cos 2\varphi$, $|A|^2 = 1/16 [D\sin^2\theta + E(\cos^2\theta + 1)\cos 2\varphi]^2 + 1/4 (E\sin 2\varphi \cos \theta)^2$, $|B|^2 = 1/16 \sin^2 2\theta (-D + E\cos 2\varphi)^2 + (1/2E \sin \theta \sin 2\varphi)^2$.

Analiza anizotropii linii EPR pozwoliła wyróżnić linie odpowiadające dwu, różnie zorientowanym przestrzennie, typom centrów w sieci matrycy. W przypadku układów $\text{KBr}:\text{Cr}(\text{CN})_6^{3-}$ oraz $\text{RbCl}:\text{Cr}(\text{CN})_6^{3-}$ obserwuje się również linie o znacznie mniejszej intensywności, które są skutkiem obecności innych, słabiej reprezentowanych centrów. Kierunki główne gradientów pól krystalicznych dwu najliczniejszych centrów kompensacyjnych zdefiniowane jako Z , X i Y w szeregu malejących wartości tensora struktury subtelnej okreś-

lono zgodnie z rzutem stereograficznym przedstawionym na rys. 6. Z rzutu tego widoczna jest równoważność krystalograficzna osi y i z dla obu głównych centrów. Konfigurację kompensacyjną utworzoną z jonu $\text{Cr}(\text{CN})_6^{3-}$ i dwu najbliższych luk kationowych położonych wzdłuż osi dwukrotnej oznaczono jako centrum I. W układzie, gdy dwie osie dwukrotne i jedna oś czterokrotna są trzema osiami głównymi centrum (symetria D_{2h}) oraz są równoległe do osi krystalograficznych, można wyróżnić sześć magnetycznie nierównoważnych centrów. Ponieważ dla każdego centrum dozwolone są trzy przejścia struktury subtelnej, widmo EPR powinno składać się z 18 linii dla dowolnej orientacji zewnętrznego pola magnetycznego, względem współrzędnych krystalograficznych.



Rys. 6. Rzut stereograficzny osi głównych tensora struktury subtelnej centrów kompensacyjnych

Jeśli pole magnetyczne leży w płaszczyznach (100) i (110), liczba linii rezonansowych struktury subtelnej powinna zredukować się do 12. W szczególnych przypadkach liczba obserwowanych linii dla takiego układu może być jeszcze mniejsza. Następuje to wówczas gdy stosunek wartości parametrów D i E , reprezentujących odpowiednio osiowe i rombowe odkształcenie, przyjmuje wartość bliską granicznej $a = E/D = 1/3$ (a jest parametrem nieosiowości struktury centrum).

Z rzutu stereograficznego dla centrum oznaczonego II wynika, że dwie osie gradientu pola krystalicznego nie są zbieżne z osiami krystalograficznymi. Leżą one w płaszczyźnie (110), będąc dwusiecznymi kąta między osiami dwu- i czterokrotną. Dla takiego układu możliwych jest 12 magnetycznie nierównoważnych konfiguracji kompensacyjnych „jon-luka”. Symetria węzła sieci zajmowanego przez to centrum jest niższa aniżeli ortorombowa. Najbardziej prawdopodobną konfiguracją spełniającą te warunki jest układ, w którym jedna luka zajmuje położenie w następnym najbliższym sąsiedztwie. Struktury takich konfiguracji kompensacyjnych przedstawiono na rys. 1; opisane są one symetrią C_s . Badania anizotropii sygnału EPR wykazały, że wszystkie układy

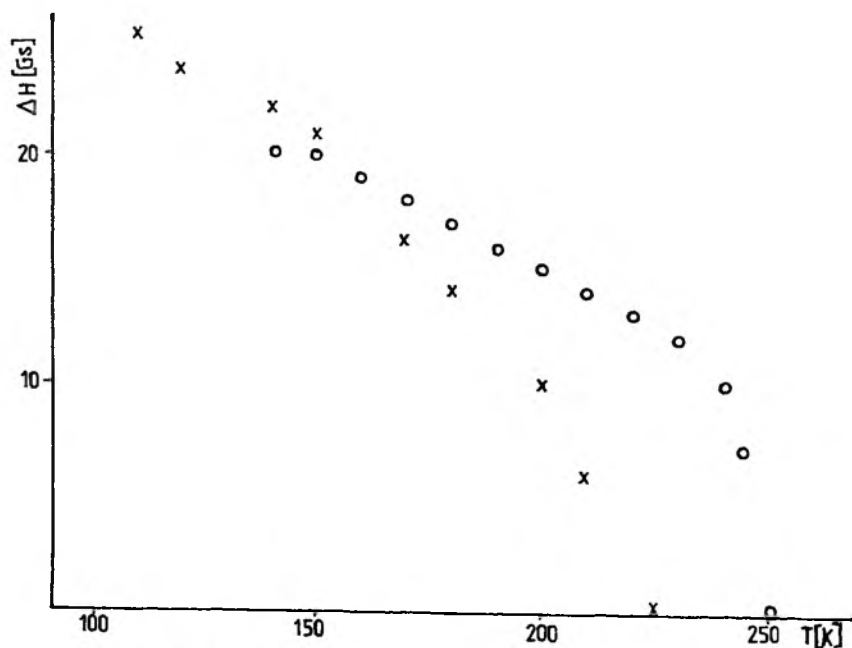
domieszkowe zawierają centra I i II. Słabe linie, pojawiające się dla wszystkich badanych matryc w obszarze niskich pól, związane są z przejściami spinowo wzbronionymi $\Delta M_s = \pm 2; \pm 3$. W anizotropiach matryc chlorku rubidu i bromku potasu w obszarze wysokich pól (> 6200 Gs) widoczne są dodatkowe, słabe linie o fragmentarycznym przebiegu. Bardzo słabe są one dla układu $\text{KBr}:\text{Cr}(\text{CN})_6^{3-}$. Znacznie większa intensywność tych linii dla matrycy RbCl pozwoliła oszacować parametry hamiltonianu spinowego odpowiadających im centrów. Ze szczegółowej analizy tej anizotropii wynika możliwość występowania ośmiu różnych centrów kompensacyjnych, które sklasyfikowano w dwu kategoriach. Pierwsza grupa to centra o takiej konfiguracji, jak omawiane wcześniej centrum I, o symetrii D_{2h} , ale różnych wartościach parametrów D oraz a . Oznaczono je IA, IB, IC i ID. Taką sytuację można wyjaśnić założeniem, że odległość między efektywnym ładunkiem luki kationowej a jodem Cr^{3+} może przybierać różne dyskretne wartości dla poszczególnych centrów. Oś główna z pola krystalicznego jonu $\text{Cr}(\text{CN})_6^{3-}$ dla tej konfiguracji zbieżna jest z kierunkiem krystalograficznym $[110]$ sieci halogenku. Analiza pozostałych grup linii uzyskanych z kątowych zależności widma EPR wykazała, że odpowiadają one centrom o symetrii C_s . Oznaczono je IIA, IIB, IIC i IID. Dla centrów IIA i IIC oś z pola krystalicznego leży w płaszczyźnie (110) , a dla centrów IIB i IID najprawdopodobniej jest odchylona od tej płaszczyzny o kąt ok. 15° . Wyraźnie widać to z przebiegu linii w obszarze 2780, 4100 i 4800 Gs dla anizotropii w płaszczyźnie (100) . Maksima tych linii są odchylone o ok. 15° względem płaszczyzny (110) i kierunku $[110]$.

Pełny zbiór parametrów hamiltonianów spinowych wyodrębnionych centrów kompensacyjnych w badanych halogenkach alkalicznych zawiera tab. 5.

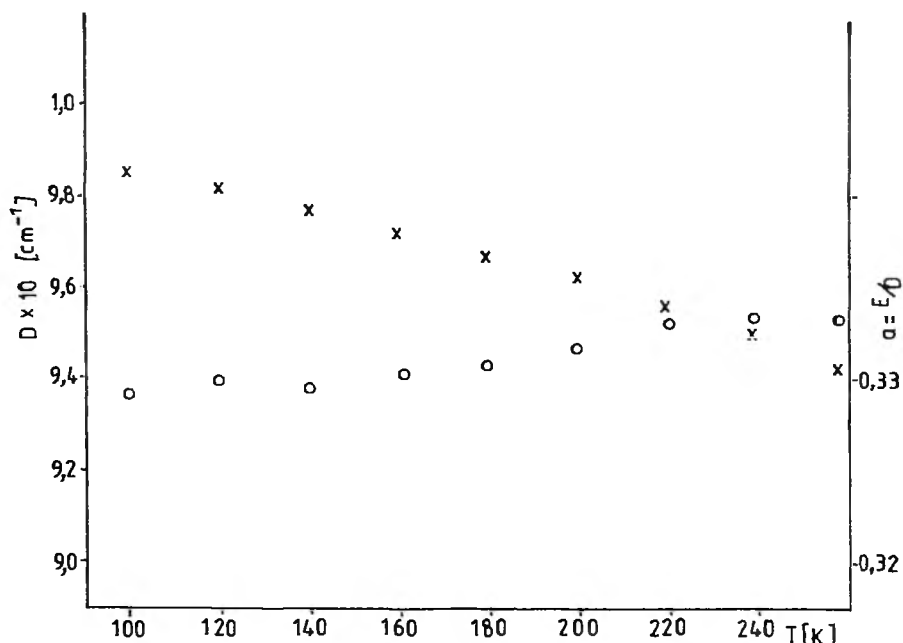
Tabela 5. Parametry hamiltonianu spinowego jonu $\text{Cr}(\text{CN})_6^{3-}$ w solach prostych

Sieć	Centrum	Stała sieciowa (Å)	g	D (cm^{-1})	E (cm^{-1})	$a = E/D$	Typ symetrii
NaCl	I	5,64	$1,991 \pm 0,003$	0,054	0,0165	0,306	D_{2h}
	II		$1,994 \pm 0,003$	0,043	0,006	0,15	C_s
NaBr	I	5,97	$1,991 \pm 0,001$	0,0982	0,034	0,33	D_{2h}
	II		$1,991 \pm 0,001$	0,805	0,024	0,30	C_s
KCl	I	6,28	$1,991 \pm 0,002$	0,091	0,030	0,33	D_{2h}
	II		$1,993 \pm 0,002$	0,071	0,023	0,32	C_s
RbCl	I A	6,59	$1,992 \pm 0,003$	0,093	0,0278	0,299	D_{2h}
	I B		$1,992 \pm 0,003$	0,128	0,040	0,316	D_{2h}
	I C		$1,992 \pm 0,003$	0,165	0,050	0,307	D_{2h}
	I D		$1,992 \pm 0,003$	0,192	0,0576	0,300	D_{2h}
	II A		$1,992 \pm 0,003$	0,079	0,0238	0,301	C_s
	II B		$1,992 \pm 0,003$	0,102	0,031	0,308	C_s
	II C		$1,992 \pm 0,003$	0,129	0,040	0,311	C_s
	II D		$1,992 \pm 0,003$	0,145	0,043	0,300	C_s
KBr	I	6,58	$1,991 \pm 0,002$	0,127	0,042	0,33	D_{2h}
	II		$1,994 \pm 0,003$	0,1015	0,027	0,264	C_s

Analiza wartości parametrów zestawionych w tab. 5 wskazuje, że wartości parametru g są prawie izotropowe, a parametry D i E tego samego rzędu lub nieznacznie wyższe niż te uzyskane przez Bowersa i Bakera dla jonu $\text{Cr}(\text{CN})_6^{3-}$ w $\text{K}_3\text{Co}(\text{CN})_6$ i $\text{K}_3\text{Mn}(\text{CN})_6$ oraz Wang'a [55]. Wartości parametru nieosioowości $a = E/D$ dla centrów I i II w KCl oraz centrum I w matrycy NaBr, KBr i RbCl wynoszą 0,299–33. Stosunek ten jest bliski 1/3, co jest zgodne z rezultatami uzyskanymi przez Wang'a i zgodne z eksperymentalnym przebiegiem linii $\langle 3/2-1/2 \rangle$ i $\langle -1/2--3/2 \rangle$ uzyskanych anizotropii. Linie te mają identyczny przebieg, pokrywają się na całej długości, co sprawia, że widoczna jest tylko jedna „podwójna” linia. W takim wypadku diagramy poziomów energetycznych dla pola H równoległego do osi z bądź osi y są identyczne, chociaż z odwróconą kolejnością. Dla matrycy chlorku sodu oraz pozostałych centrów matryc KBr i RbCl „podwójne” linie wymienionych uprzednio dwu przejść spinowych są wyraźnie rozdzielone. Jest to wynik znacznie większego odstępstwa a od wartości 1/3, co w konsekwencji prowadzi do zmian schematów poziomów energetycznych. Obniżenie temperatury prowadzi do wzrostu wartości parametru D oraz obniżenia wartości parametru a , czego wynikiem jest rozszczepienie „podwójnej” linii I centrum. Rozszczepienie to osiąga wartość 25 Gs w 110 K (rys. 7). Wpływ obniżenia temperatury na wartości parametrów D oraz a centrum I układu $\text{KCl}:\text{Cr}(\text{CN})_6^{3-}$ przedstawiono na rys. 8.

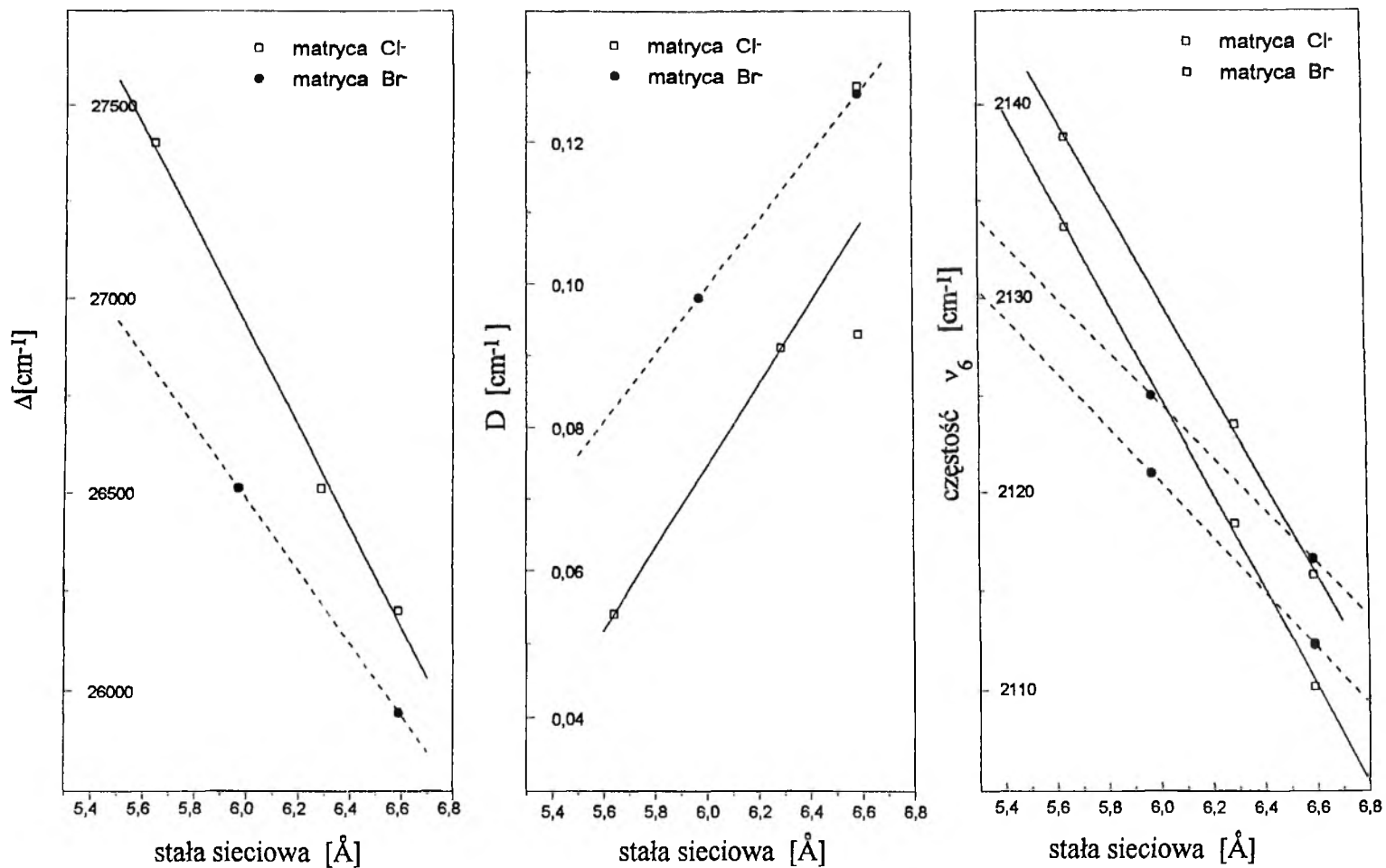


Rys. 7. Zależność $\Delta H = f(T)$ linii rezonansowych $\langle 3/2-1/2 \rangle$ (x x x) i $\langle -3/2--1/2 \rangle$ (ooo)

Rys. 8. Zależność wielkości parametrów D oraz a w funkcji temperatury

PODSUMOWANIE

Rezultaty przeprowadzonych badań spektroskopowych pozwoliły opisać charakter zmian, jakich doznaje jon $\text{Cr}(\text{CN})_6^{3-}$ po wbudowaniu w matrycę soli prostej. Własności spektroskopowe domieszkowanego jonu kompleksowego zależą od typu i parametru sieci użytej soli prostej. Widoczne jest obniżenie symetrii wolnego jonu, aczkolwiek nie na tyle duże, aby spowodować zniesienie degeneracji pasm przejść elektronowych czy też drgań szkieletu CrC_6 albo wywołać anizotropię wartości parametru $\langle g \rangle$. Wysoką symetrię poliedru CrC_6 , gdzie jon Cr^{3+} ma oktaedryczną bądź bliską jej koordynację, wytłumaczyć można założeniem, że oddziaływanie między lukami a jonem kompleksowym jest znacznie kompensowane przez sferę ligandów cyjankowych. Świadczy o tym bogaty multiplet obserwowany w obszarze drgań rozciągających wiązanie C—N liganda. Obniżenie symetrii powoduje wzrost sił oscylatorów przejść elektronowych dla chromu(III) oraz pojawienie się fosforescencji ze stanu 2E_g . Wibroniczna analiza zarejestrowanych widm pozwoliła wskazać składowe R_1 i R_2 świadczące o zniesieniu degeneracji 2E_g , a także stwierdzić dominujący udział nieparzystych modów F_{1u} i F_{2u} w promowaniu jego promienistego zniknięcia. Względne intensywności obserwowanych pasm wskazują na przeważający udział drgania deformacyjnego $\nu_8(\delta(\text{M}-\text{C}\equiv\text{N}))$ w tym zjawisku. Fakt ten po-



Rys. 9. Zależność parametrów Δ , D i ν_6 od stałej sieciowej soli prostej

twierdza przewidywanie, że dla układu oktaedrycznego chromu(III) mechanizm statyczny odgrywa główną rolę.

Analiza anizotropii sygnału EPR wykazała obecność konfiguracji kompensacyjnych o symetrii D_{2h} i C_s . Centrum o symetrii D_{2h} reprezentuje rzadko spotykany przypadek z E/D bliskim $1/3$. Obniżenie temperatury powoduje obniżenie tego stosunku (np. dla KCl zachodzi to w 240 K).

Wielkość efektu działania luk na domieszkę w zależności od typu matrycy można prześledzić, analizując zmiany wybranych parametrów spektroskopowych, np. Δ , D czy ν_6 (rys. 9). Porównanie zmiany wartości parametru Δ wskazuje na prawie liniową jego zależność od wielkości stałej sieciowej matrycy z tym samym halogenkiem. Siła zewnętrznego pola krystalicznego matryc chlorokowych działająca na jon kompleksowy jest większa aniżeli dla bromków. Jest to zgodne z większą siłą pola ligandów chlorokowych w szeregu spektrochemicznym.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] T. H. Maiman, *Nature*, 1960, **187**, 493.
- [2] L. J. Andrews, G. H. Beall, A. Lempicki, *Journal of Luminescence*, 1986, **36**, 65.
- [3] W. M. Fairbank Jr, G. K. Klauminzer, A. L. Schawalow, *Phys. Rev.*, 1975, **B11**, 60.
- [4] M. L. Shand, H. P. Jenssen, *IEEE J. Quant. Electron.*, 1982, **QE-18**, 1152.
- [5] R. Reisfeld, C. K. Jorgensen, *Structure and Bonding*, 1988, **69**, 63.
- [6] R. Reisfeld, A. Kisielewa, E. Greenberg, A. Buch, M. Ish-Shalom, *Chem. Phys. Lett.*, 1984, **104**, 153; *ibid.*, 1984, **105**, 405.
- [7] R. K. Watts, *Point Defects in Crystals*, J. Wiley & Sons, New York 1977.
- [8] H. E. Hallam, *Vibrational Spectroscopy of Trapped Species*, J. Wiley & Sons, London 1973.
- [9] Y. Farge, M. P. Fontana, *Electronic and Vibrational Properties of Point Defects in Ionic Crystals*, North-Holland Publ. Co., Amsterdam 1979.
- [10] L. H. Jones, *J. Chem. Phys.*, 1962, **36**, 1400.
- [11] S. C. Jain, A. V. R. Warriar, H. K. Sehgal, *J. Phys. C. Solid State Phys.*, 1972, **5**, 1511.
- [12] G. D. Watkins, *Phys. Rev.*, 1959, **113**, 79.
- [13] D. S. McClure, *Solid State Physics*, 1959, **9**, 399.
- [14] C. J. Ballhausen, *Introduction to Ligand Field Theory*, McGraw-Hill, 1962.
- [15] C. K. Jorgensen, *Absorption Spectra and Chemical Bonding in Complexes*, Pergamon Press, 1962.
- [16] A. D. Liehr, *J. Phys. Chem.* 1963, **69**, 1314.
- [17] L. S. Forster, [w:] *Transition Metal Chemistry*, Vol. 5, red. R. L. Carlin, Marcel Dekker, 1969.
- [18] C. K. Jorgensen, *Advan. Chem. Phys.* 1963, **5**, 33.
- [19] D. W. Meek, R. S. Drago, T. S. Piper, *Inorg. Chem.*, 1962, **1**, 285.
- [20] R. S. Drago, D. W. Meek, M. D. Joesten, L. La Roche, *ibid.*, 1963, **2**, 124.
- [21] C. K. Jorgensen, *Oxidation Numbers and Oxidation States*, Springer-Verlag, Berlin, 1969.
- [22] Y. Tanabe, S. Sugano, *J. Chem. Soc. Jap.* 1954, **9**, 753.
- [23] L. E. Orgel, *J. Chem. Phys.* 1955, **23**, 1004.
- [24] G. Sartori, E. Cervone, P. Cancellieri, *Acad. Lincei Rend. Sci. fis. mat.*, 1963, **35**, 265.
- [25] L. S. Porter, K. DeArmond, *J. Chem. Phys.*, 1961, **34**, 2193.
- [26] G. B. Porter, H. L. Schlaffer, *Z. Physik. Chem.*, NF 1963, **37**, 109.

- [27] G. B. Porter, H. L. Schlaffer, *ibid.*, NF 1963, **38**, 227.
- [28] W. A. Runciman. Rept. Progr. Phys., 1958, **21**, 40.
- [29] J. Hanuza, W. Stręk, K. Hermanowicz, B. Jeżowska-Trzebiatowska, I. Trabjerg, Chemical Physics, 1984, **86**, 137.
- [30] J. Hanuza, W. Stręk, K. Hermanowicz, B. Jeżowska-Trzebiatowska, I. Trabjerg, J. Mol. Struct., 1986, **144**, 141.
- [31] J. Hanuza, K. Hermanowicz, B. Jeżowska-Trzebiatowska, S. Wapłak, *ibid.*, 1989, **212**, 255.
- [32] H. B. Gray, N. A. Beach. J. Am. Chem. Soc., 1963, **85**, 2922.
- [33] W. Stręk, I. Trabjerg, Physica, 1986, **141C**, 323.
- [34] C. D. Flint, P. Greenough, J. Chem. Phys. Faraday II, 1974, **70**, 815.
- [35] J. Hanuza, K. Hermanowicz, B. Jeżowska-Trzebiatowska, W. Stręk, S. P. Feofilov, A. A. Chernyshov, *Proc. I Int. School. Excited States of Transition Metals*, World Scientific Co., Singapore, 1988, 165.
- [36] N. J. Hawkins, H. C. Mattraw, W. A. Sabol, D. R. Carpenter. J. Chem. Phys., 1955, **23**, 2422.
- [37] J. M. Beker, B. Bleaney, K. D. Stevens, Proc. Phys. Soc., 1956, **B69**, 1205.
- [38] A. N. Kozlova, G. I. Subbotin, Tr. Estestov, Nauchn. Inst. pri Permsk. Univ., 1964, **11**, 153.
- [39] A. Wolberg, J. Chem. Phys., 1969, **51**, 2765; *ibid.*, 1971, **54**, 1428.
- [40] T. Mitsuma, J. Phys. Soc. Jap., 1961, **16**, 1976.
- [41] W. M. Walsh, Jr., Phys. Rev., 1959, **114**, 1485.
- [42] J. O. Artman, J. C. Murphy, J. A. Kohn, W. D. Townes, *ibid.*, 1960, **4**, 607.
- [43] S. Radhakrishna, T. Bhaskar Rao, Phys. Stat. Sol. (a), 1976, **35**, 715.
- [44] V. K. Jain, Acta Phys. Polonica, 1980, **56** (6), 731.
- [45] S. Wapłak, praca doktorska IF PAN, Poznań 1971.
- [46] J. Stankowski, S. Wapłak, Journal de Physique, 1972, **33**, C2.
- [47] S. Wapłak, T. Terlecka, H. Krupski, Acta Phys. Polonica A, 1976, **50**, 71.
- [48] W. Hayes, D. A. Jones, Proc. Phys. Soc., 1958, **71**, 503; W. Hayes, Disc. Faraday Soc., 1958, **26**, 58.
- [49] B. Welber, Phys. Rev., 1965, **138A**, 1481.
- [50] H. Watanabe, J. Phys. Chem. Solids, 1967, **28**, 961.
- [51] H. Ziegler, Phys. Stat. Sol. (b), 1972, **49**, 49.
H. L. Van-Camp, Y. W. Kim, Phys. Rev. B, 1975, **11**, 3098.
- [52] F. S. Stibbe, N. J. Trappeniers, Physica (Utrecht), 1978, **95 B+C**, 81.
- [53] J. Hanuza, K. Hermanowicz, S. Wapłak, J. Phys. C, 1989, **1**, 8209.
- [54] D. E. O'Reilly, G. E. Schacher, J. Chem. Phys., 1965, **43** (12), 4222.
- [55] D. M. Wang, D. R. Hutton, J. R. Pilbrow, J. Phys. C. Solid State Phys., 1986, **19**, 789.
- [56] K. Hermanowicz, J. Phys. Condensed Matter, 1997, **9** (6), 1369.

PRZEMIANY STRUKTURALNE W $\text{BiLa}_2\text{O}_{4,5+\delta}$
STRUCTURE TRANSFORMATION IN $\text{BiLa}_2\text{O}_{4,5+\delta}$

**Roman Horyń, Marek Wołczyrz,
Zbigniew Bukowski**

*Institut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN,
ul. Okólna 2, 50-950 Wrocław*

Abstract

Wstęp

Przygotowanie próbek

Wyniki i dyskusja

 Długotrwałe wygrzewanie w obecności powietrza

 Utlanie w atmosferze czystego tlenu

 Struktura krystaliczna trójskośnego $\text{BiLa}_2\text{O}_{4,5+\delta}$

Wnioski

Piśmiennictwo cytowane

ABSTRACT

Formation of the fluorite-related binary oxide $\text{Bi}_{1+x}\text{La}_{2-x}\text{O}_{3-1.5x+[(1+x)/2]\bar{V}_{\text{Bi}}}$ has been studied under various temperature and oxygen pressure conditions. The phase covers a certain compositional interval within the Bi_2O_3 - Bi_2O_5 - La_2O_3 ternary system, being defined by the substitution parameter $0 \leq x < 1/8$ and the average valency of Bi ions $3 \leq \bar{V}_{\text{Bi}} < 5$. Within this domain of homogeneity the phase can exhibit three different but closely related polymorphic forms, namely: rhombohedral, monoclinic, and triclinic. Only the monoclinic form is stable in air in the whole temperature range. The rhombohedral form transforms to the monoclinic one; most efficiently for $x = 0$. This structure transformation is irreversible and becomes noticeable in air at, and above 900°C . The new triclinic form (space group $P\bar{1}$, $a = 3,921(1) \text{ \AA}$, $b = 4,024(1) \text{ \AA}$, $c = 5,623(1) \text{ \AA}$, $\alpha = 87,62(1)^\circ$, $\beta = 90,32(1)^\circ$, $\gamma = 90,09(1)^\circ$) develops from the monoclinic one when the latter is oxidized to the level given by $\bar{V}_{\text{Bi}} \geq +4$. This process is fully reversible. Oxidation of the rhombohedral form preserves its structure type and seems not to induce any structure transformation. As in the case of the monoclinic form, the process is accompanied by an effective increase of \bar{V}_{Bi} above +4. Both oxidized forms are stable in air but not higher than up to 300 – 350°C . Above this temperature they release oxygen with a maximum speed at ca 400°C and retransform back to the appropriate starting structures.

WSTĘP

Ostatnio donieśliśmy [1] o istnieniu serii połączeń typu $\text{Bi}_3\text{RE}_5\text{O}_{12}$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{La}$ lub lantanowce). Połączenia te okazały się stabilne na powietrzu, co najmniej do temperatury 900°C , wykazując przy tym stosunkowo szeroki zakres jednorodności z centrum w okolicy stechiometrii 3:5:12. Wyjątkiem w tej serii jest połączenie z lantanem, w którym zawartość tego składnika okazała się bliższa 66,6% at., wskazując raczej na formułę $\text{BiLa}_2\text{O}_{4,5}$ niż 62,5% at., jak by to wynikało z ogólnego wzoru $\text{Bi}_3\text{RE}_5\text{O}_{12}$.

Charakterystyczne cechy tej serii połączeń to:

1) (+3) stopień utlenienia jonów bizmutu;
2) symetria romboedryczna (grupa przestrzenna $R3m$) z podkomórką wykazującą znamiona nadstruktury zdeformowanej romboedrycznie elementarnej sieci typu fluorytu. Znalezione współczynniki uwielokrotnienia wynoszą odpowiednio: $8c_h \times 8a_h \times 2c_h$ (a_h, c_h – parametry podkomórki w układzie heksagonalnym);

3) mała zawartość podkomórki (3 molekuly typu $\text{MeO}_{1,5}$), sugerująca statystyczną obsadę pozycji atomowych w strukturze jonami Bi i RE. Wynikający z tego faktu nieco odmienny wzór serii, a mianowicie: $\text{Bi}(\text{RE}_{2-x}\text{Bi}_x)\text{O}_{4,5}$, gdzie $x = 1/8$, bardziej odpowiadałby stechiometrii 2:4:9 niż 3:5:12;

4) niedobór tlenu w podsieci anionowej (4,5 zamiast 5 lub nawet 5,5), którego istnienie wykazaliśmy na przykładzie kilku połączeń z tej serii zawierających składnik RE preferujący stopień utlenienia wyższy niż +3, tzn. Pr i Tb [1]. Stwierdzono, że globalny indeks tlenowy w połączeniach zawierających wymienione lantanowce osiągał poziom pięciu atomów w przeliczeniu na formułę $\text{Bi}(\text{RE}_{2-x}\text{Bi}_x)\text{O}_{4,5}$, gdzie $x = 1/8$, nawet bez konieczności uciekania się do syntezy w czystym tlenie.

W świetle tych właściwości wyjątkowa pozycja połączenia $\text{BiLa}_2\text{O}_{4,5}$ w serii wydaje się sensownie uzasadniona. Co więcej, bardziej szczegółowa analiza struktury krystalicznej tego połączenia wykazała [2], że nawet stechiometria, którą obiera, tzn. 2:4:9, nie oznacza uporządkowanej obsady pozycji przez jony Bi i La. Oto dlatego połączenie $\text{BiLa}_2\text{O}_{4,5}$ jest zdolne do zachowania swoistej struktury krystalicznej w szerszym zakresie składów (62,5–66,6% at. La) [2] i powinno być odzwierciedlone ogólniejszym wzorem, tzn. $\text{Bi}_{1+x}\text{La}_{2-x}\text{O}_{4,5}$, gdzie $0 \leq x < 1/8$.

Ostatnio opublikowane zostało doniesienie [3] o wykryciu jednoskośnej odmiany $\text{BiLa}_2\text{O}_{4,5}$, tworzącej się powyżej 1000°C w warunkach syntezy w powietrzu. Według autorów tego doniesienia, opisana przez nas romboedryczna odmiana $\text{BiLa}_2\text{O}_{4,5}$ stanowi niezależne połączenie o składzie $\text{Bi}_2\text{La}_3\text{O}_{7,5}$ (60% at. La) istniejące w układzie Bi_2O_3 - La_2O_3 w bezpośrednim sąsiedztwie z opisanym w [3] jednoskośnym $\text{BiLa}_2\text{O}_{4,5}$.

Celem niniejszej pracy było wyjaśnienie nakreślonego uprzednio problemu i ustalenie faktycznych relacji zachodzących między fazą romboedryczną i jed-

noskością. Założyliśmy, że obydwie struktury mogą być polimorficznymi odmianami tej samej fazy, a przekształcenie struktury wynika z dyfuzyjnego w charakterze procesu uporządkowania składników metalicznych w strukturze, zachodzącego w temperaturze 950–1000°C.

PRZYGOTOWANIE PRÓBEK

Próbki przygotowano metodą reakcji w stanie stałym z odpowiednich mieszanin 4 N La_2O_3 (wstępnie wygrzanego w 1000°C w ciągu 12 godz.) i 4 N Bi_2O_3 , obydwu firmy Johnson-Mathey. Globalne składy próbek odpowiadały formułom: $\text{Bi}_2\text{La}_3\text{O}_{7,5}$, $\text{Bi}_{1,875}\text{La}_{3,125}\text{O}_{7,5} \equiv \text{Bi}_3\text{La}_5\text{O}_{12}$, $\text{Bi}_{1,800}\text{La}_{3,200}\text{O}_{7,5}$ oraz $\text{Bi}_{1,667}\text{La}_{3,333}\text{O}_{7,5} \equiv \text{BiLa}_2\text{O}_{4,5}$ i pokrywały przedział koncentracji od 60 do 66,67% at. lantanu.

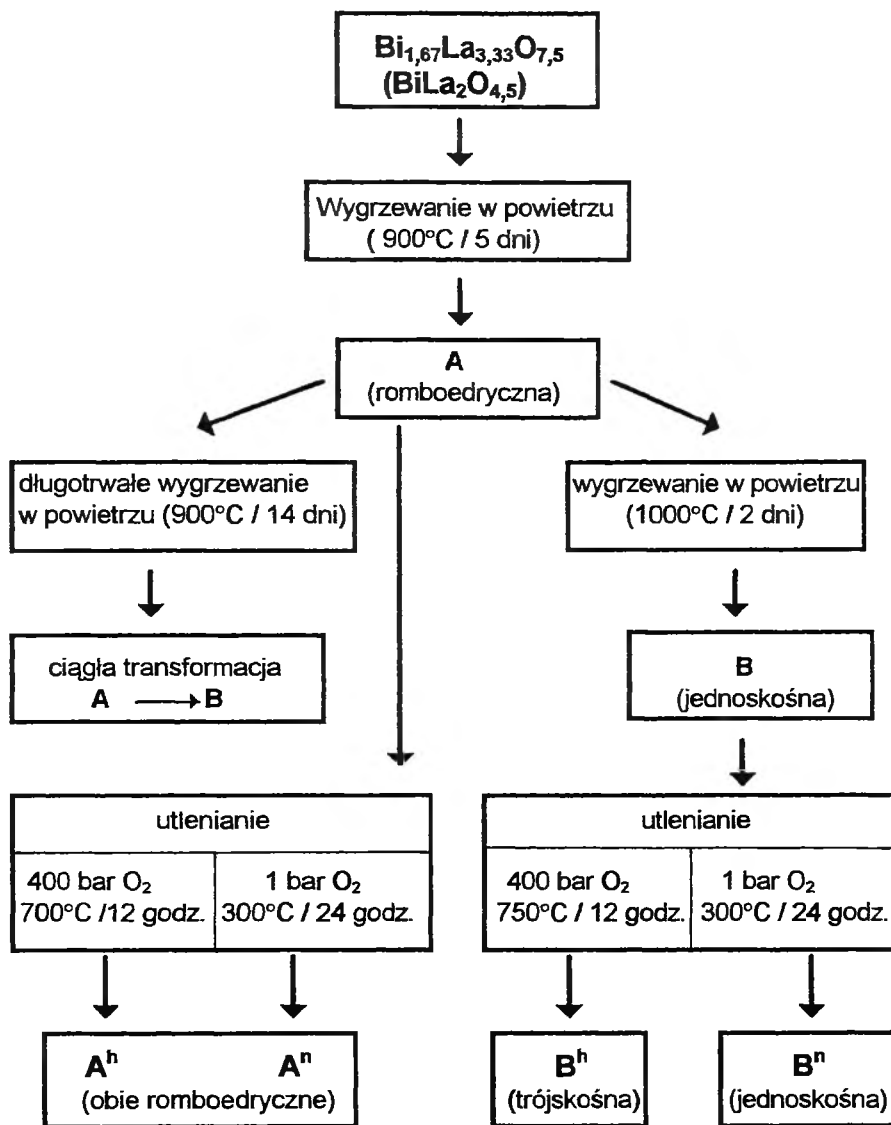
W celu uniknięcia niepożądanego topnienia Bi_2O_3 , pierwszy etap syntezy prowadzono w 800°C przez 24 godziny. Tak przereagowane wstępnie mieszaniny następnie pastylkowano i wygrzewano w powietrzu w 900°C przez 5 dni. W celu lepszego ujednorodnienia mieszanin, pastylki rozdrabniano, ucierano w moździerz agatowym i ponownie pastylkowano. W końcowym etapie syntezy próbki studzono do temperatury pokojowej na płycie miedziovej w powietrzu.

Skład fazowy tak uzyskanych spieków, a także parametry sieciowe występujących w próbkach faz, określono na podstawie ich dyfraktogramów proszkowych otrzymanych z zastosowaniem dyfraktometrów rtg DRON-3 lub SIEMENS-5000 (CuK_α + Si lub Cu jako wzorce wewnętrzne). Identyczną procedurę analityczną zastosowano do serii tych samych próbek, spiekanych jednakże w temperaturze 1000°C w ciągu 2 dni.

Obróbka termiczna zastosowana w odniesieniu do próbki o składzie $\text{Bi}_{1,667}\text{La}_{3,333}\text{O}_{7,5}$ ($\text{BiLa}_2\text{O}_{4,5}$), dalej w tekście określanej jako **próbka A**, była bardziej złożona. Tak jak wszystkie pozostałe próbki, była ona spiekana w powietrzu w 900°C w ciągu 5 dni. Jako produkt końcowy, próbka wykazała obecność jednej fazy, tzn. fazy o symetrii romboedrycznej. Z kolei próbkę tę podzielono na kilka porcji, z których każda poddana została dalszemu spiekaniu i obróbce termicznej (por. schemat na rys. 1), a mianowicie:

1) długotrwałemu (14 dni) wygrzewaniu w powietrzu w temperaturze 900°C z okresową (co 24 godz.) analizą rentgenowską składu próbki. Celem takiej procedury było określenie termicznej stabilności formy romboedrycznej i jej ewentualnych przemian w czasie.

2) spiekaniu w 1000°C w ciągu 2 dni, również w powietrzu, z zamiarem przekształcenia formy romboedrycznej w jednoskośną zgodnie z cytowanym już doniesieniem literaturowym [3]. Produkt końcowy tej obróbki określany będzie w dalszym toku jako **próbka B**.



Rys. 1. Graficzna ilustracja obróbki termicznej stechiometrycznych próbek $\text{BiLa}_2\text{O}_{4,5}$

Zgodnie ze schematem na rys. 1, obydwie próbki (A i B) zostały następnie poddane procesowi utlenienia czystym tlenem, zarówno pod ciśnieniem normalnym, jak też podwyższonym do ok. 400 barów. W tym celu zastosowano wysokociśnieniowy piec firmy Morris Research (USA). Zamiarem naszym było stwierdzenie, w jakim stopniu próbki te są zdolne do związania dodatkowego tlenu w funkcji temperatury i jakie zmiany strukturalne mogą temu procesowi towarzyszyć. W dalszej części pracy próbki utleniane pod ciśnieniem normalnym

w temperaturze 300°C przez 24 godz. określane będą jako próbki Aⁿ i Bⁿ, a próbki uzyskane w procesie utleniania wysokociśnieniowego w temperaturze 750°C w ciągu 12 godz. — jako A^h i B^h.

Wybór temperatury niskociśnieniowego utleniania (300°C) podyktowany został wynikami analizy termogravimetrycznej, które wskazywały, że jest to temperatura optymalna, zważywszy na efektywność wiązania dodatkowego tlenu. Temperaturę, w jakiej przeprowadzano wysokociśnieniowe utlenianie próbek (750°C), wybrano w celu uniknięcia ewentualnego przekształcania się formy romboedrycznej w jednoskośną. Możliwość taką zaobserwowano podczas długotrwałego wygrzewania próbki A, opisanego w części eksperymentalnej.

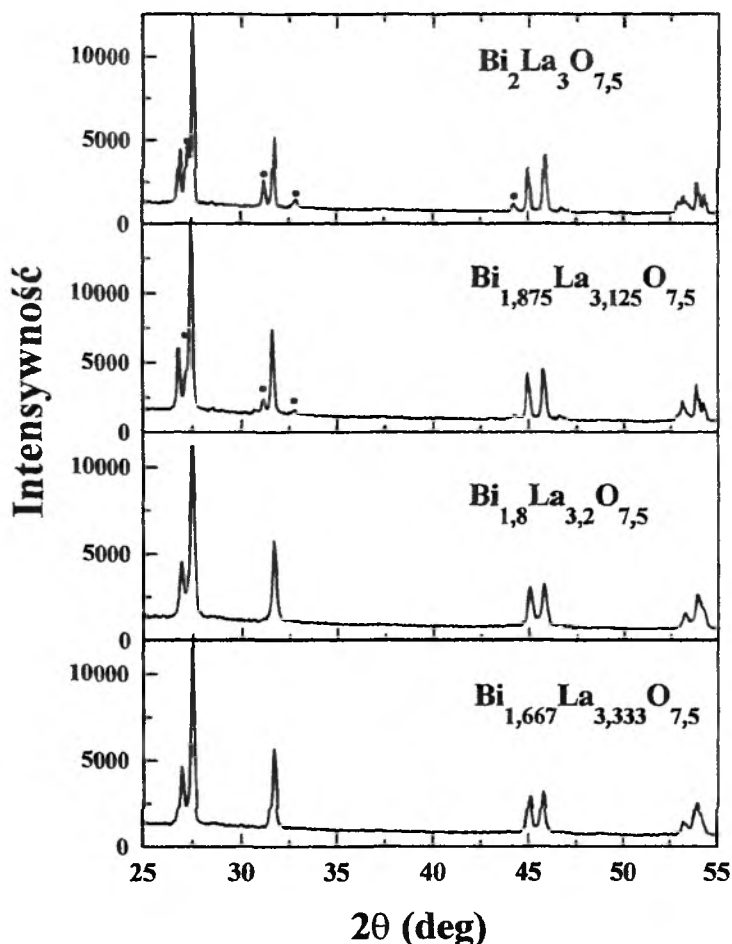
Wszystkie próbki o wyjściowym składzie BiLa₂O_{4,5}, które po dokonanych zabiegach okazały się jednofazowe, poddawano analizie jodometrycznej w celu oznaczenia efektywnej wartościowości jonów bizmutu oraz pomierzono ich gęstości. Procedury tych pomiarów zostały opisane w [4]. Ponadto, próbki te analizowano termogravimetrycznie w powietrzu, stosując termowagę firmy Linseis L-81 (Niemcy).

WYNIKI I Dyskusja

Z uzyskanych danych wynika, że w temperaturze 900°C i pod ciśnieniem parcjalnemu tlenu panującym w powietrzu, dwuskładnikowy układ Bi₂O₃-La₂O₃ nie zawiera połączenia BiLa₂O_{4,5} o strukturze jednoskośnej. W przebadanym zakresie składów fazą dominującą jest połączenie o symetrii romboedrycznej, przy czym w próbkach Bi₂La₃O_{7,5} oraz Bi_{1,875}La_{3,125}O_{7,5} (Bi₃La₅O₁₂) (rys. 2) towarzyszą mu śladowe ilości Bi₈La₁₀O₂₇ (55,5% at. La) — fazy opisanej wcześniej w doniesieniu [5]. W próbkach o składach Bi_{1,8}La_{3,2}O_{7,5} oraz Bi_{1,667}La_{3,333}O_{7,5} (BiLa₂O_{4,5}) natomiast faza romboedryczna stanowi już 100% ich składu fazowego, co jest całkowicie zgodne z naszymi poprzednimi wynikami [1]. Upoważnia nas to do przypisania fazy o strukturze romboedrycznej określonego wcześniej przedziału jednorodności w temperaturze 900°C oraz ogólnego wzoru Bi_{1+x}La_{2-x}O_{4,5}, gdzie 0 ≤ x < 0,125.

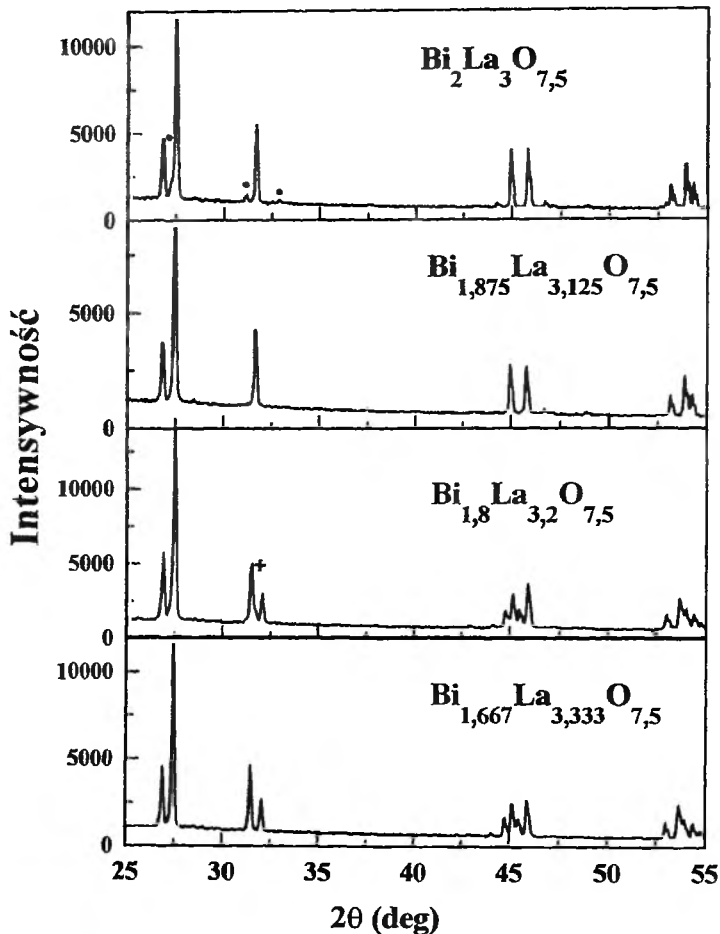
W temperaturze 1000°C jedyną próbką wykazującą 100% fazy o strukturze romboedrycznej jest próbka Bi_{1,875}La_{3,125}O_{7,5} ≡ Bi₃La₅O₁₂ (rys. 3). Probka Bi₂La₃O_{7,5} pozostaje nadal dwufazowa, tak jak w temperaturze 900°C, podczas gdy próbka B, tj. Bi_{1,667}La_{3,333}O_{7,5} ≡ BiLa₂O_{4,5}, zgodnie z wynikami opublikowanymi w [3], wykazuje już obecność czystej fazy o strukturze jednoskośnej.

Skład fazowy próbki Bi_{1,8}La_{3,2}O_{7,5}, usytuowanej pomiędzy próbkami Bi₃La₅O₁₂ i BiLa₂O_{4,5} jest w pewnym stopniu zaskakujący. Biorąc pod uwagę globalną w niej zawartość lantanu (64% at.) oraz przyjmując, że fazy o struk-



Rys. 2. Dyfraktogramy proszkowe próbek z układu Bi_2O_3 - La_2O_3 (60–66,6% at. La) syntezowanych w 900°C w obecności powietrza. Główna faza odpowiada formie romboedrycznej $\text{Bi}_{1+x}\text{La}_{2-x}\text{O}_{4,5}$. Ciemne kropki wskazują na obecność śladów $\text{Bi}_8\text{La}_{10}\text{O}_{27}$

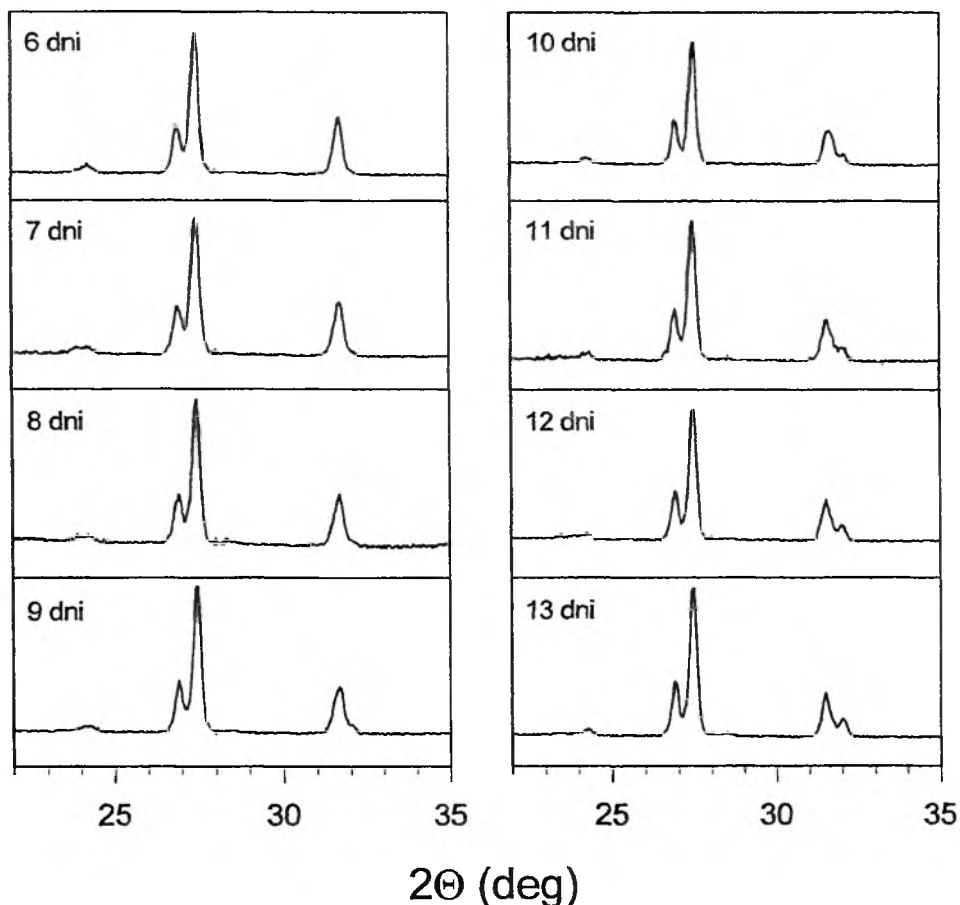
turach romboedrycznej (62,5% at. La) i jednoskośnej (66,6% at. La) są w temperaturze 1000°C zupełnie niezależnymi połączeniami układu Bi_2O_3 - La_2O_3 , wzajemne udziały tych faz w omawianej próbce powinny być porównywalne. Rzeczywisty obraz składu fazowego próbki $\text{Bi}_{1,8}\text{La}_{3,2}\text{O}_{7,5}$ wskazuje na dominującą przewagę fazy jednoskośnej. Jedynym wyjaśnieniem tego faktu wydaje się, nie zakończony w próbce w funkcji czasu, polimorficzny proces przemiany struktury romboedrycznej w jednoskośną, którego kinetyka zależałaby nie tylko od czasu i temperatury, lecz w znacznym stopniu również i od globalnej zawartości lantanu. Zawartość 66,67% at. La wydaje się tu koncentracją preferencyjną.



Rys. 3. Dyfraktogramy proszkowe tej samej serii co na rys. 2 zarejestrowane po spiekaniu próbek w obecności powietrza w 1000°C. Ciemne kropki wskazują ślady $\text{Bi}_8\text{La}_{10}\text{O}_{27}$. Krzyżykiem oznaczono najsilniejszy pik formy romboedrycznej $\text{Bi}_{1+x}\text{La}_{2-x}\text{O}_{4,5}$. Odmiana jednoskośna tej fazy w czystej postaci jest obserwowana w próbce $\text{Bi}_{1,667}\text{La}_{3,333}\text{O}_{7,5} \equiv \text{BiLa}_2\text{O}_{4,5}$

DLUGOTRWAŁE WYGRZEWANIE W OBECNOŚCI POWIETRZA

W celu wykazania, że struktura jednoskośna powstaje z romboedrycznej w wyniku procesu polimorficznej przemiany zachodzącej w i powyżej 900°C, uformowaną w 900°C w próbce A fazę romboedryczną poddano długotrwałemu wygrzewaniu w powietrzu, w tej samej temperaturze. Zarejestrowane w funkcji czasu zmiany składu fazowego próbki (rys. 4) jednoznacznie wskazują, że proces taki rzeczywiście zachodzi. Jego powolny przebieg (zmiany zauważalne są od ósmego dnia wygrzewania począwszy) wskazuje ponadto na dyfuzyjny charakter przemiany, najprawdopodobniej związany z postępującym



Rys. 4. Dyfraktogramy proszkowe próbki $\text{BiLa}_2\text{O}_{4.5}$ ilustrujące czasowy przebieg przemiany formy romboedrycznej do postaci jednoskośnej w 900°C w obecności powietrza

uporządkowywaniem się jonów składników metalicznych. Niższa symetria produktu przemiany niedwuznacznie za tym przemawia. Możliwość uporządkowanego obsadzenia pozycji przez jony Bi i La w jednoskośnym $\text{BiLa}_2\text{O}_{4.5}$ sugerują również autorzy pracy [3]. W naszej opinii wydaje się ono łatwe ze względu na bardzo duże podobieństwo obydwu struktur i istniejące ściśle związki geometryczne.

Zaobserwowaną w próbce A przemianę polimorficzną badano również na próbkach o składach bogatszych w bizmut niż 33,3% at. Stwierdzono, że próbki takie wymagają dłuższego czasu wygrzewania, a także wyższych temperatur do osiągnięcia pełnej transformacji strukturalnej. Odnotowana zależność stanowi potwierdzenie wysnutego uprzednio wniosku o uprzywilejowanym charakterze stechiometrii (1:2), zapewniającej maksymalną szybkość procesu.

Znamienną cechą zaobserwowanej przemiany strukturalnej jest jej nieodwracalność. Wyraża się ona tym, że postać jednoskośna, utworzona z formy romboedrycznej w temperaturze np. 1000°C, nie przekształca się ponownie w romboedryczną w procesie wygrzewania w powietrzu w temperaturach poniżej 900°C. Potwierdza to pośrednio przypuszczenie, że o przebiegu tej przemiany decydują procesy dyfuzyjne polegające na bliżej nie określonym przeporządkowaniu się raczej ciężkich składników struktury niż jej lekkich elementów, tzn. jonów tlenu. W tym ostatnim wypadku proces byłby łatwo odwracalny.

Hipoteza, że u podstaw zaobserwowanej przemiany leżałaby zmiana globalnej zawartości tlenu w strukturze, została odrzucona na podstawie analizy krzywych TG, otrzymanych dla obydwu form strukturalnych. Obalają ją również wyniki analizy jodometrycznej próbek A i B (por. tab. 1). Jak widać, średni stopień utlenienia jonów bizmutu w obydwu formach strukturalnych jest niemalże identyczny i bliski (+3). W tym miejscu należałoby odnotować, że wyższa niż (+3) średnia wartościowość jonów Bi (ok. +3,4) była przez nas rejestrowana kilkakrotnie we wstępnych badaniach formy romboedrycznej. Od-

Tabela 1. Dane krystalograficzne fazy BiLa_2O_y , syntezowanej na powietrzu w temperaturach 900°C (A) i 1000°C (B) oraz w czystym tlenie przy ciśnieniu 400 barów w 750°C (A^h i B^h).

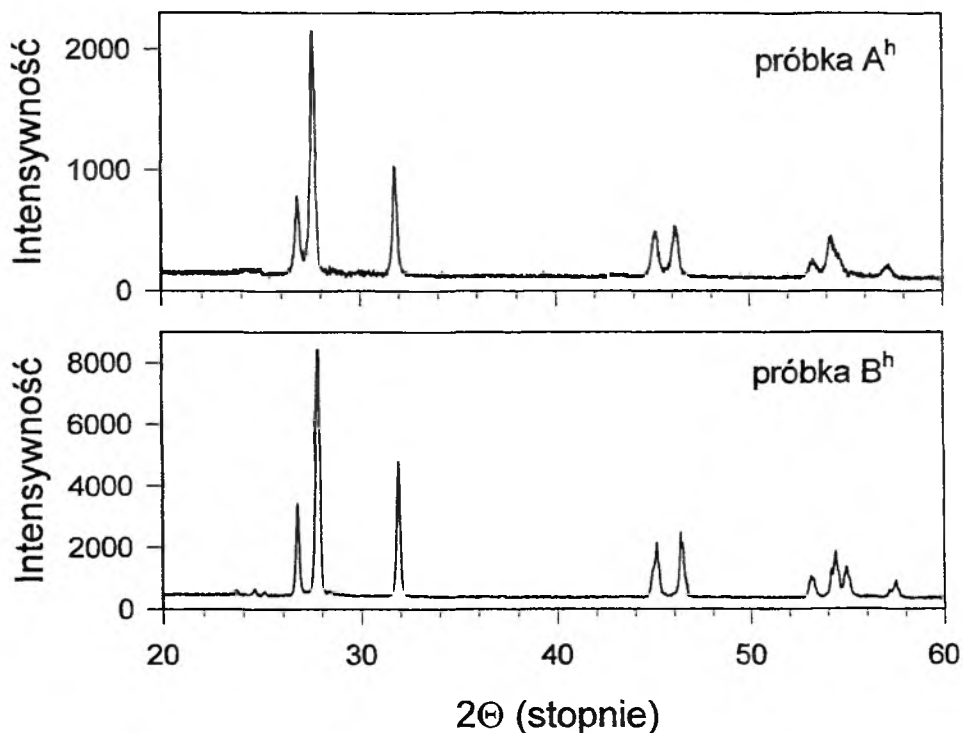
BiLa_2O_y	A	A^h	B	B^h
Układ krystalograficzny	romboedryczny	romboedryczny (?)	jednoskośny	trójskośny
Grupa przestrzenna	$R3m$	$R3m$	$C2/m$	$P\bar{1}$
Parametry sieci dla podkomórki (Å)	$a_h = 3,959$ $c_h = 9,926$	$a_h = 3,927$ $c_h = 9,945$	$a = 6,828$ $b = 3,992$ $c = 4,052$ $\beta = 125,10$	$a = 3,921$ $b = 4,024$ $c = 5,623$ $\alpha = 87,62$ $\beta = 90,32$ $\gamma = 90,09$
Objętość komórki elementarnej (Å ³)	134,73	132,81	90,36	88,64
Parametry sieci dla komórki z nadstrukturą	$A = 8 \cdot a_h$ $C = 2 \cdot c_h$	$A = 8 \cdot a_h$ $C = 2 \cdot c_h$?	?
Średnia wartościowość jonów Bi, \bar{V}_{Bi}	3,06	4,34	3,01	4,10
Całkowity indeks tlenowy y	4,53	5,17	4,50	5,05
Liczba formalnych cząsteczek $\text{MeO}_{1,5-d}$ w podkomórce elementarnej*	3	3	2	2
Obserwowana gęstość (g/cm ³)	6,71	7,11	6,79	7,04
Obliczona gęstość (g/cm ³)	6,895	7,123	6,848	7,092

* $\text{Me} = \% \text{ at. Bi} + \% \text{ at. La}$; $d = y/3 - 1,5$; y – indeks tlenowy we wzorze BiLa_2O_y .

notowywano ją w próbkach nie hartowanych, pozostawionych w piecu dla powolnego ostygnięcia do temperatury pokojowej. Ta bardzo istotna właściwość skłoniła nas do przeprowadzenia badań nad możliwym wpływem ciśnienia tlenu na stabilność obydwu form strukturalnych w podwyższonych temperaturach.

UTLENIANIE W ATMOSFERZE CZYSTEGO TLENU

Zgodnie z oczekiwaniem, utlenianie obydwu odmian polimorficznych fazy $\text{BiLa}_2\text{O}_{4.5}$ w warunkach podwyższonego ciśnienia i temperatury (400 barów, 750°C) wykazało dużą podatność fazy na wiązanie dodatkowych ilości tlenu. Jak wskazują na to wyniki analizy jodometrycznej (próbki A^h i B^h w tab. 1), efektywna wartościowość jonów bizmutu w obydwu tych odmianach strukturalnych znacznie przekracza po utlenieniu poziom (+4). Prowadzi to do wzrostu globalnej zawartości tlenu w strukturze odwziewiedlonej formułą $\text{BiLa}_2\text{O}_{4.5+\delta}$. Co więcej, wprowadzenie dodatkowego tlenu powoduje kolejne przekształcenie strukturalne, obserwowane już tylko w formie jednoskośnej. Wskazują na to wyniki analizy rentgenowskiej (próbka B^h na rys. 5). Na

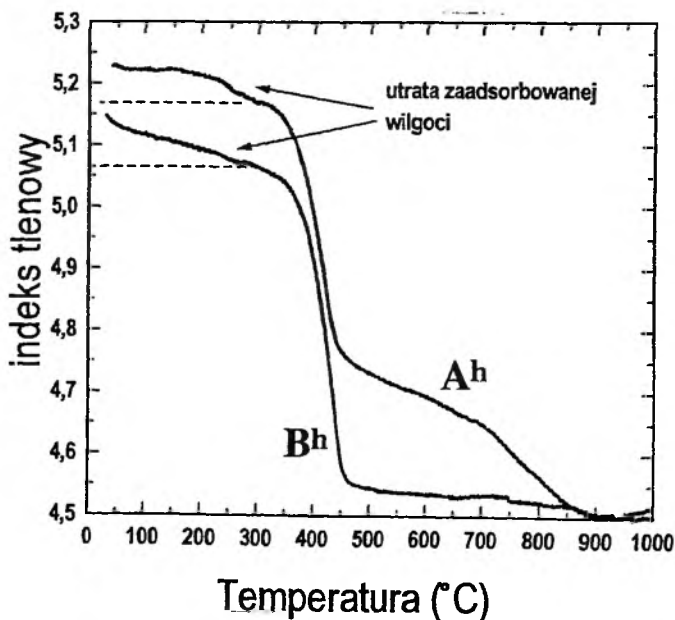


Rys. 5. Dyfraktogramy rentgenowskie próbek A^h i B^h fazy $\text{BiLa}_2\text{O}_{4.5+\delta}$, uzyskanych po utlenieniu w czystym O_2 pod ciśnieniem 400 barów i w temperaturze 750°C przez 12 h

pierwszy rzut oka sytuacja wygląda tak, jak gdyby nowa jej odmiana odpowiadała dokładnie odmianie romboedrycznej, tzn. strukturze próbki A (rys. 2) lub jej utlenionej odpowiedniczki, tzn. próbki A^h . Tym samym potwierdzamy, że utlenienie próbki A (por. rentgenogram próbki A^h na rys. 5) wywołuje jedynie zmianę parametrów sieciowych oraz gęstości jej sieci macierzystej (por. odpowiednie wielkości w tab. 1). Wprawdzie na rentgenogramie próbki A^h daje się zauważyć nieznaczny wzrost szerokości połówkowej profili dyfrakcyjnych, mogący wskazywać na subtelne zniekształcenie struktury, jego rodowód jest jednak bardzo trudny do udowodnienia na obecnym etapie badań.

W świetle powyższych danych pojawił się problem, czy istotnie tak jest, że utlenianie formy jednoskośnej sprowadza ją do wyjściowej postaci romboedrycznej. By problem ten rozwikłać, utlenione próbki A^h i B^h poddano analizie termogravimetrycznej. Było oczywiste, że w wypadku identyczności struktur krystalicznych A^h i B^h , analiza termogravimetryczna powinna dawać identyczne krzywe TG. Co więcej, w zależności od górnej granicy zastosowanej temperatury, końcowe produkty analizy powinny być również identyczne, wykazując na rentgenogramach obecność struktur romboedrycznych, typowych dla próbki A, albo też jednoskośnych, typowych dla próbki B. Ten ostatni wynik pojawiłby się wskutek przemiany strukturalnej, która, jak wspomniano wcześniej, zachodzi w odmianie romboedrycznej w obecności powietrza w 900°C .

Wbrew oczekiwaniu, uzyskane krzywe termogravimetryczne próbek A^h i B^h (rys. 6) nie potwierdziły przedstawionych przewidywań. Ich wzajemne



Rys. 6. Krzywe termogravimetryczne próbek A^h i B^h fazy $\text{BiLa}_2\text{O}_{4,5+\delta}$ uzyskane przez ogrzewanie w powietrzu z szybkością $5^\circ\text{C}/\text{min}$

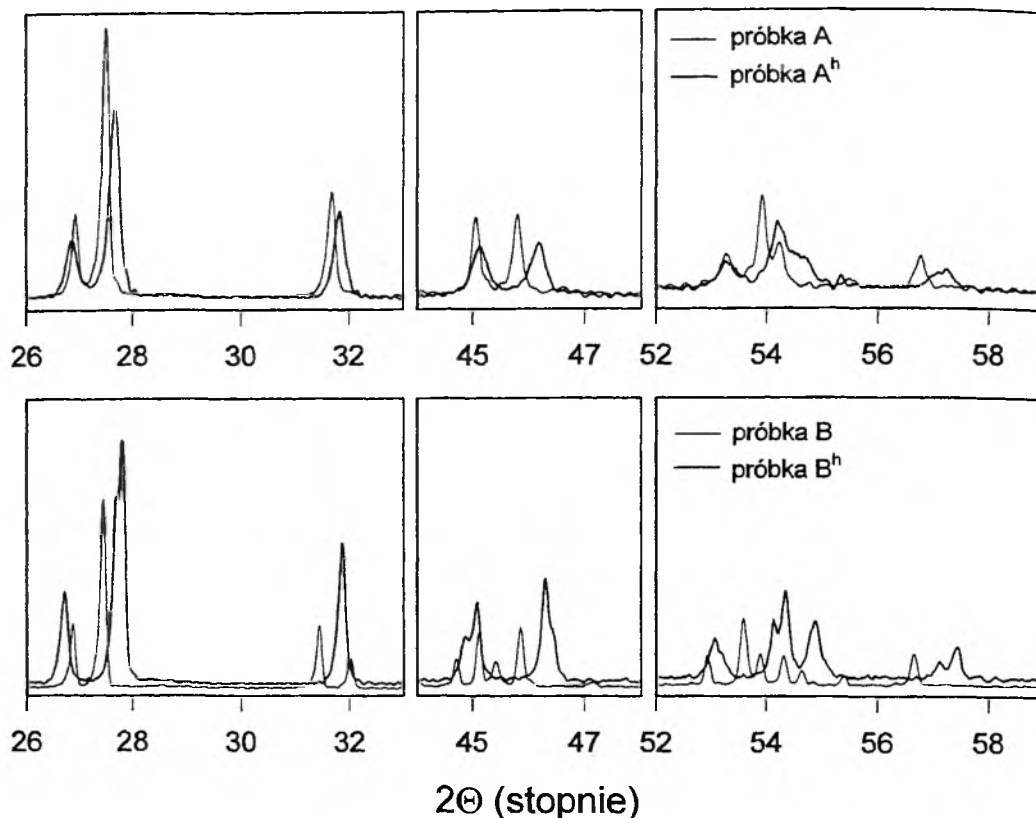
zróznicowanie było zbyt duże, aby uważać, że obserwowane uwalnianie tlenu zachodzi w strukturalnie identycznych fazach. Przede wszystkim, utleniona forma romboedryczna (A^h) wykazuje zdecydowanie wyższy stopień utlenienia w porównaniu z utlenioną formą jednoskośną (B^h). Po drugie, uwalnianie tlenu w próbce A^h przebiega w inny sposób niż w próbce B^h . Na podstawie dwustopniowego kształtu krzywej TG próbki A^h możemy wnioskować, że forma romboedryczna wykazuje wyższe powinowactwo do tlenu. Należy zauważyć, że nawet w 700°C ta odmiana strukturalna wykazuje średnią wartościowość jonów Bi sięgającą (+3,3). Dla wyjaśnienia podajemy, że na rys. 6 oryginalne dane TG (ubytki wagi próbek) zostały przeliczone i wyrażone w jednostkach ich globalnego indeksu tlenowego. Przeliczeń dokonano na podstawie wyników miareczkowania jodometrycznego świeżo przygotowanych próbek A^h i B^h , a także wyników analizy TG końcowych produktów zebranych w 900°C . Taki sposób opracowania wyników pozwolił na precyzyjne wyeliminowanie ubytków wagi próbek spowodowanych uwalnianiem się wilgoci.

Wyższe powinowactwo do tlenu odmiany romboedrycznej zostało w pełni potwierdzone w próbach utleniania obydwu form fazy $\text{BiLa}_2\text{O}_{4.5}$ przeprowadzonych przy normalnym ciśnieniu tlenu w 300°C . Miareczkowanie jodometryczne próbek A^n i B^n otrzymanych w opisany sposób, potwierdziło wysoką podatność formy romboedrycznej na utlenianie ($\bar{V}_{\text{Bi}} = 3,40$), i zanedbywalną w wypadku formy jednoskośnej ($\bar{V}_{\text{Bi}} = 3,40$).

Niezależnie od krzywych TG, na podstawie których można było wnioskować o istnieniu zasadniczych różnic w strukturach krystalograficznych utlenionych form $\text{BiLa}_2\text{O}_{4.5}$, również rentgenogramy proszkowe produktów uzyskanych w wyniku analizy termogravimetrycznej (przeprowadzonej w obecności powietrza w 600°C i w 900°C) pośrednio potwierdzały tę właściwość. Produkty zbierane i analizowane rentgenograficznie z częściowo lub w pełni utlenionej próbki B^h zawsze wykazywały strukturę jednoskośną. Te natomiast, wynikające z termicznego rozkładu formy romboedrycznej (próbka A^h), nie wykazywały żadnych przemian strukturalnych.

STRUKTURA KRYSTALICZNA TRÓJSKOŚNEGO $\text{BiLa}_2\text{O}_{4.5+\delta}$

Bezpośredni dowód, wskazujący na różnice strukturalne utlenionych form $\text{BiLa}_2\text{O}_{4.5}$ otrzymano dzięki szczegółowej analizie diagramów dyfrakcji rentgenowskiej. Na rys. 7, w wypadku próbki B^h , widać wyraźnie subtelne rozszczepienie profili dyfrakcyjnych, nieobserwowalne w wypadku próbki A^h . Próby symulacji proszkowych dyfraktogramów rentgenowskich wskazały na możliwą dystorsję trójskośną pseudoromboedrycznej struktury, formującej się w rezultacie utlenienia odmiany jednoskośnej $\text{BiLa}_2\text{O}_{4.5}$ [3]. Parametry sieciowe dla takiej komórki byłyby następujące: $a = 6,778 \text{ \AA}$, $b = 3,921 \text{ \AA}$,

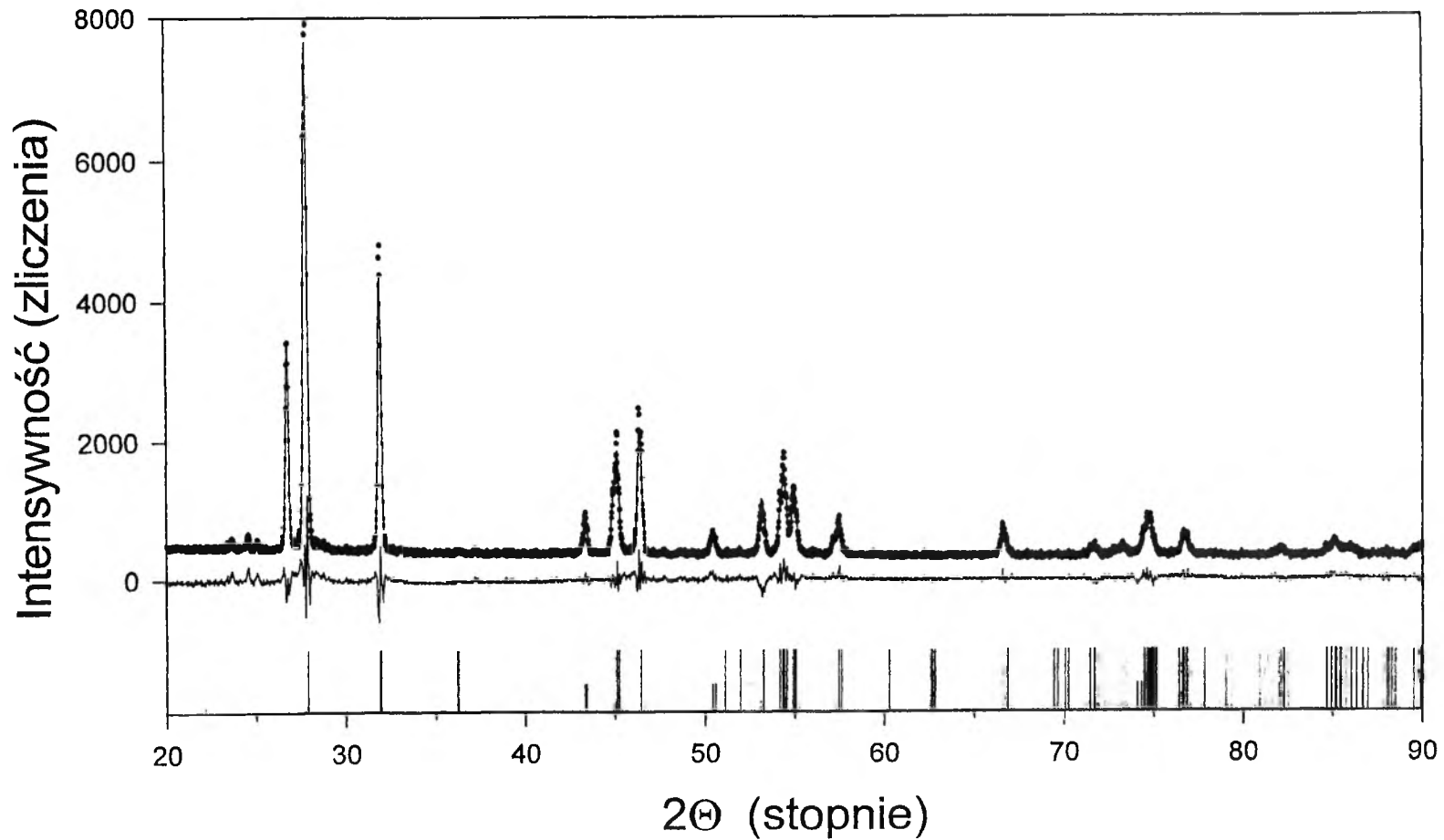


Rys. 7. Porównanie kilku wybranych zakresów widm rentgenowskich próbek A, B, A^h i B^h. Uwaga: dla większej przejrzystości prezentowane widma poddano procedurze eliminowania promieniowania CuK_{α2}

$c = 4,025 \text{ \AA}$, $\alpha = 90,14^\circ$, $\beta = 124,05^\circ$, $\gamma = 90,18^\circ$. Może ona być przekształcona w komórkę równoważną przez zastosowanie następującej macierzy przekształcenia:

$$\begin{Bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 1 \end{Bmatrix}.$$

Uzyskana nowa komórka elementarna okazuje się pokrewna elementarnej komórce fluorytu z parametrami sieci $a \approx b \approx 4 \text{ \AA}$, $c \approx 5,6 \text{ \AA}$, $\alpha \approx \beta \approx \gamma \approx 90^\circ$. Tę właśnie komórkę przyjęto do dalszego toku ukladania metodą Rietvelda, stosując program FullProf [6] w grupie przestrzennej $P\bar{1}$. Na rys. 8 przedstawiono otrzymany eksperymentalnie i obliczony rentgenogram proszkowy, a uzyskane parametry strukturalne zebrano w tab. 2. Próby opisu struktury w grupie przestrzennej $P\bar{1}$ nie prowadziły do lepszej zgodności, potwierdzając tym samym słuszność wyboru symetrii $P\bar{1}$. Dodatkowo prze-



Rys. 8. Wyniki udokładnienia Rietvelda trójskośnej formy $\text{BiLa}_2\text{O}_{4.5+x}$ (próbka B^h). Kropki odzwierciedlają dane eksperymentalne, linia ciągła – dane obliczone. W dolnej części rysunku przedstawiono diagram różnicowy oraz położenia pików. Kilka krótkich odcinków reprezentuje piki pochodzące od miedzianego uchwyty próbki

Tabela 2. Końcowe wyniki udokładnienia struktury metodą Rietvelda dla trójskośnego $\text{BiLa}_2\text{O}_{4,5+\delta}$ (próbka B^b). Grupa przestrzenna $P\bar{1}$; $a = 3,920(1) \text{ \AA}$, $b = 4,023(1) \text{ \AA}$, $c = 5,628(1) \text{ \AA}$. $\alpha = 87,63(1)^\circ$, $\beta = 90,29(1)^\circ$, $\gamma = 90,09(1)^\circ$.

Atom	Pozycja Wyckoffa	x	y	z	$B(\text{Å}^2)$	Wskaźnik wypełnienia
La(1)	1(a)	0	0	0	1,0	0,667
Bi(1)	1(a)	0	0	0	1,0	0,333
La(2)	1(h)	0,5	0,5	0,5	1,0	0,667
Bi(2)	1(h)	0,5	0,5	0,5	1,0	0,333
O(1)	2(i)	0,07(1)	0,35(1)	0,24(1)	1,5	0,779(6)
O(2)	2(i)	0,50(2)	0,01(2)	0,77(1)	1,5	0,779(6)

$R_p = 6,57\%$, $R_{wp} = 8,53\%$, $R_{\text{Bragg}} = 8,51\%$, $R_{\text{exp}} = 4,50\%$

Długość wiązania: La/Bi(1)—O 2,04, 2,30, 2,34 2,85 Å (wszystkie $\times 2$)
La/Bi(2)—O 2,44, 2,48, 2,54 2,66 Å (wszystkie $\times 2$)

prowadzono standardową procedurę indeksowania wszystkich zarejestrowanych i dobrze rozdzielonych pików formy trójskośnej, uzyskując następujące parametry sieci: $a = 3,921(1) \text{ \AA}$, $b = 4,024(1) \text{ \AA}$, $c = 5,623(1) \text{ \AA}$, $\alpha = 87,62(1)^\circ$, $\beta = 90,32(1)^\circ$, $\gamma = 90,09(1)^\circ$. Pełne dane przedstawiono w tab. 3.

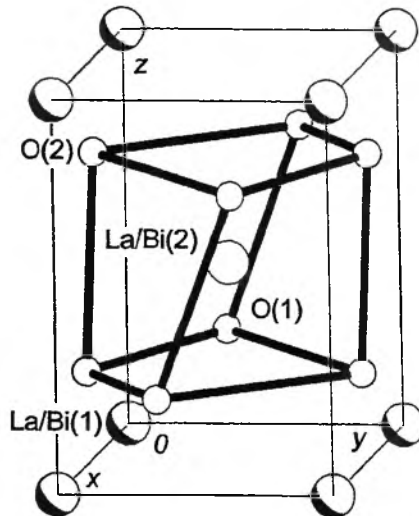
Tabela 3. Dane proszkowe trójskośnego $\text{BiLa}_2\text{O}_{4,5+\delta}$, $a = 3,921(1) \text{ \AA}$, $b = 4,024(1) \text{ \AA}$, $c = 5,623(1) \text{ \AA}$, $\alpha = 87,62(1)^\circ$, $\beta = 90,32(1)^\circ$, $\gamma = 90,09(1)^\circ$.

d_{obt}	d_{obs}	$2\theta_{\text{obs}}$	$I_{\text{wzgl}}(\%)$	hkl
—	3,7506	23,703	4,2	*
—	3,6105	24,637	4,8	*
—	3,5385	25,146	3,5	*
3,3354	3,3353	26,706	38,6	0 1 1
3,2238	3,2227	27,657	74,6	1 0 -1
3,2069	3,2072	27,793	100,0	1 0 1
2,8089	2,8072	31,852	56,6	1 -1 0, 0 0 2
2,0198	2,0188	44,859	12,5	1 -1 -2
2,0101	2,0102	45,062	23,1	1 1 2, 0 2 0
1,9606	1,9599	46,286	27,6	1 1 -2, 2 0 0
1,9543	1,9551	46,405	23,1	1 -1 2
1,7251	1,7250	53,044	9,0	0 1 3, 1 -2 -1
1,7208	1,7209	53,181	8,4	1 2 1
1,6935	1,6929	54,132	12,2	1 0 -3
1,6869	1,6875	54,318	19,0	2 1 1, 1 2 -1
1,6743	1,6744	54,777	9,7	2 1 -1
1,6712	1,6711	54,896	12,9	2 -1 1, 0 1 -3
1,6119	1,6116	57,104	3,9	2 0 -2
1,6035	1,6029	57,443	7,7	2 0 2, 0 2 -2
1,4045	1,4043	66,529	5,8	0 0 4, 2 -2 0

d_{obl}	d_{obs}	$2\theta_{\text{obs}}$	$I_{\text{wzgl.}}(\%)$	hkl
1,3201	1,3200	71,403	1,9	1-2-3
1,3159	1,3159	71,658	2,6	1 2 3, 0 3 1
1,2988	1,2992	72,728	2,3	2-1-3
1,2914	1,2919	73,204	2,3	2 1 3, 0 3-1
1,2731	1,2736	74,426	5,1	1-1-4, 2-2 2
1,2715	1,2717	74,562	7,7	3 0 1, 1 2-3
1,2686	1,2687	74,766	7,7	1-3 0, 1 1 4
1,2425	1,2428	76,600	5,5	2 2-2 3 1 0
1,2399	1,2396	76,838	4,5	1-1 4, 2-2 2
1,1744	1,1743	81,984	1,9	0 2 4, 1-3-2
1,1719	1,1721	82,171	1,9	1 3 2
1,1448	1,1445	84,600	1,9	2 0-4, 3-1-2
1,1395	1,1393	85,076	3,2	3 1 2, 1 3-2
1,1331	1,1331	85,654	1,9	3 1-2
1,1295	1,1297	85,976	2,3	0 2-4, 3-1 2
1,0939	1,0939	89,526	1,9	2-3-1, 0 1 5
1,0913	1,0909	89,832	2,3	2 3 1

Uwaga: Dla komórki o podanych wskaźnikach (hkl), wartość liczbową Smith/Snydera $F_{20} = 22,87$ (0,011, 81), $F_{34} = 21,99$ (0,011, 144); refleksy oznaczone * są spowodowane istnieniem nadstruktury.

Trójskośna postać $\text{BiLa}_2\text{O}_{4,5+\delta}$ ma zniekształconą strukturę krystaliczną typu fluorytu (rys. 9). Podobnie jak w formie romboedrycznej i jednoskośnej, pozycje atomowe metalu w tej strukturze są również statystycznie obsadzone jonami Bi i La. Bardzo słabe ślady nadstruktury, obserwowane jako nie-



Rys. 9. Struktura krystaliczna formy trójskośnej $\text{BiLa}_2\text{O}_{4,5+\delta}$ (pokazano wielościan koordynacyjny La/Bi(2)-O)

zindeksowane piki w diagramie dyfrakcyjnym (tab. 3), wskazują na istnienie słabego efektu uporządkowania. Niska symetria omawianej fazy, zauważalne zniekształcenie komórki elementarnej oraz znaczne przesunięcia atomów tlenu powodują pewne zmiany w odległościach La(Bi)—O. W wyniku tego forma trójskośna zawiera dwa typy poliedrów MeO_8 z wyraźnie różniącymi się długościami wiązań (zob. tab. 2). Należy zauważyć, że w pracach [2] i [3] formy romboedryczną i jednoskośną charakteryzuje się jako mające tylko jeden typ poliedru MeO_8 z dużym deficytem tlenu.

WNIOSKI

Najistotniejsze dane dotyczące fazy BiLa_2O_7 , są następujące:

1. Faza ta jest połączeniem zmiennego składu, o zakresie jednorodności zdefiniowanym stosunkiem Bi/La zmieniającym się w przedziale $0,5 \leq \text{Bi/La} < 0,6$ ($66,6 \leq \% \text{ at. La} < 62,5$). Prowadzi to do ogólnego wzoru $\text{Bi}_{1+x}\text{La}_{2-x}\text{O}_7$, gdzie $0 \leq x < 1/8$.

2. Zawartość tlenu w tym połączeniu okazuje się zmienna i zależy od średniej wartościowości jonów Bi (\bar{V}_{Bi}). Pozwala to na bardziej precyzyjne ujęcie podanego w punkcie 1 wzoru, a mianowicie: $\text{Bi}_{1+x}\text{La}_{2-x}\text{O}_{3-1,5x+(1+x)/2 \cdot \bar{V}_{\text{Bi}}}$; gdzie $0 \leq x < 1,8$, a $3 \leq \bar{V}_{\text{Bi}} \leq 5$.

3. W warunkach odpowiedniej temperatury i ciśnienia tlenu, całkowita zawartość tlenu może w zasadzie osiągnąć poziom 5,625 lub przynajmniej 5,5 (zależnie od stosunku Bi/La) i pod warunkiem, że $\bar{V}_{\text{Bi}} = 5$. Nasze badania próbek o Bi/La = 0,5 ($x = 0$) w 750°C i pod ciśnieniem tlenu 400 barów, pozwoliły osiągnąć globalny indeks tlenowy 5,17 przy $\bar{V}_{\text{Bi}} = 4,34$.

4. W przedziale jednorodności podanym w punkcie 1., faza ta może istnieć w trzech ściśle związanych ze sobą formach strukturalnych, a mianowicie: romboedrycznej (grupa przestrzenna $R3m$) (2), jednoskośnej (grupa przestrzenna $C2/m$) [3] i trójskośnej (grupa przestrzenna $P\bar{1}$).

5. Wzajemne relacje między dwoma pierwszymi formami są takie, że forma jednoskośna powstaje nieodwracalnie z formy romboedrycznej w trakcie ogrzewania tej ostatniej w obecności powietrza w temperaturze 900°C i powyżej tej temperatury. Proces przemiany polega prawdopodobnie na aktywowanym termicznie przeporzadkowaniu obsady pozycji przez jony Bi i La w strukturze. Stwierdzono, że w danej temperaturze najbardziej efektywnie przemiana ta przebiega przy stechiometrii 1 : 2 (66,6% at. La). Próbki formy romboedrycznej z większą zawartością Bi mają mniejszą skłonność do ulegania przemianie i wymagają wyższej temperatury lub dłuższego wygrzewania do jej pełnego przebiegu.

6. W warunkach ciśnienia parcjalnego tlenu panującego w powietrzu, średnia wartościowość jonów Bi w formie jednoskośnej nigdy nie przekracza

(+3), podczas gdy w formie romboedrycznej (nie hartowanej) może zmieniać się w szerszym przedziale $3 \leq \bar{V}_{\text{Bi}} < 3,5$.

7. Forma trójskośna powstaje z jednoskośnej w trakcie jej utleniania w umiarkowanych warunkach (750°C , 400 barów O_2). Procesowi utlenienia towarzyszy znaczny wzrost efektywnej wartościowości jonów bizmutu $\bar{V}_{\text{Bi}} \geq +4$. Ten w pełni odwracalny proces przypuszczalnie polega na dalszym uporządkowaniu struktury (prawdopodobnie podsieci tlenu) powodowanym wiązaniem dodatkowego tlenu. Forma romboedryczna jest w tych warunkach również podatna na utlenianie i uzewnętrznia to porównywalnym wzrostem średniego stopnia utlenienia jonów Bi. Jej utlenianie jednakże nie wydaje się wywoływać zauważalnej przemiany strukturalnej.

8. W 300°C i pod normalnym ciśnieniem tlenu postać jednoskośna nie wiąże dodatkowych ilości tlenu. Forma romboedryczna ulega w tych warunkach utlenieniu z $\bar{V}_{\text{Bi}} \approx 3,5$, tak jak w obecności powietrza.

9. Obydwie formy utlenione są stabilne do temperatury ok. $300\text{--}350^\circ\text{C}$. Powyżej tej temperatury uwalniają tlen, przy czym szybkość tego procesu osiąga maksimum w ok. 400°C . Końcowymi produktami rozkładu są odpowiednie struktury wyjściowe.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] R. Horyń, M. Wołczyr, A. Wojakowski, *J. Sol. State Chem.*, 1995, **116**, 68.
- [2] M. Wołczyr, L. Kępiński, R. Horyń, *ibid.*, 1995, **116**, 72.
- [3] X. L. Chen, W. Eysel, J. Q. Li, *ibid.*, 1996, **124**, 300.
- [4] R. Horyń, Z. Bukowski, M. Wołczyr, *ibid.*, 1996, **122**, 321.
- [5] C. Michel, V. Caignaert, B. Raveau, *ibid.*, 1991, **90**, 296.
- [6] J. Rodriguez-Carvajal, *FULLPROF: A Program for Rietveld Refinement and Pattern Matching Analysis*, Abstracts of the Satellite Meeting on Powder Diffraction of the X Congress of the IUCr., Toulouse, France, 1990, s. 127.

**STRUKTURA KRYSTALICZNA I PRZEMIANY
FAZOWE W KRYSZTAŁACH PRZEWODNIKA
PROTONOWEGO $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$**

**THE CRYSTAL STRUCTURE AND PHASE
TRANSITIONS OF PROTONIC CONDUCTORS
 $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$**

Adam Pietraszko

*Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN,
ul. Okólna 2, 50-950 Wrocław*

Abstract

Wstęp

Analiza strukturalna i dyskusja wyników

Piśmiennictwo cytowane

ABSTRACT

A review is given of the crystals structures of $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ in all 6 phases. The structures of triammonium hydrogen selenate were determined by using X-ray method. Data were collected on Kuma-Diffraction KM-4 four-circle automatic diffractometer. The paper presents a detailed study of crystal structure of $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ at several temperature points, which is essential for understanding the nature and mechanism of phase transitions in $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ crystals. Positions of hydrogen atoms were taken from difference maps. In different phases the hydrogen bonds are arranged in different way. In phases I and II there are two-dimensional networks of H-bonds resulting in superionic conductivity. A correlation between the migration of protons in the crystal structure and the anisotropy of ionic conductivity is discussed. The dimerization of hydrogen bonds and the switching of $\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ dimers in phases III–IV in connection with the ferroic properties of these phases are described.

WSTĘP

Przemianom fazowym w ferroelektrykach lub ferroelastykach w punkcie przejścia towarzyszą zmiany struktury i symetrii, które zaliczamy do typowych przemian strukturalnych. Krystalograficzna analiza strukturalna na podstawie rentgenowskich lub neutronowych metod dyfrakcyjnych dostarcza podstawowych informacji o mechanizmie takich przemian. Oznaczenie zmian konfiguracji atomów w komórce sieciowej pozwala lepiej zrozumieć wpływ temperatury, ciśnienia i pola elektrycznego na własności fizyczne kryształów, zwłaszcza gdy własności te, jak np. polaryzacja spontaniczna czy przewodnictwo elektryczne spowodowane migracją jonów, powiązane są bezpośrednio ze zmianami struktury.

Kryształy, w których zjawisko ferroelektryczności czy przewodnictwa jonowego związane jest z wiązaniem wodorowym lub transportem protonu, należą od wielu lat do bardzo intensywnie badanych. W niniejszej pracy przedstawiono mechanizm sukcesywnych przemian fazowych kryształu $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ na podstawie struktur krystalicznych oznaczonych w kilku punktach temperaturowych obejmujących różne fazy polimorficzne.

W kryształach $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ (w skrócie TAHSe) faza ferroelektryczna została znaleziona przez K. Gesi'ego poniżej 181 K [1, 2]. Wysokie przewodnictwo protonowe zostało zaobserwowane przez Baranowa i współpracowników powyżej 305 K [3].

Kryształy TAHSe należą do rodziny związków chemicznych o ogólnym wzorze $\text{Me}_3\text{H}(\text{XO}_4)_2$, gdzie $\text{Me} = \text{NH}_4, \text{Rb}, \text{K}, \text{Cs}$, a $\text{X} = \text{Se}, \text{S}$. Generalnie, kwaśne siarczany i seleniany o składzie: $\text{MeHXO}_4, \text{Me}_3\text{H}(\text{XO}_4)_2$ oraz $\text{Me}_4\text{LiH}_3(\text{XO}_4)_4$ budzą duże zainteresowanie ze względu na występowanie w szerokim zakresie temperatur sukcesywnych ferroicznych przemian fazowych. W wyższych temperaturach są to przejścia superjonowe.

Przewodniki superjonowe są materiałami, w których transport jonów charakteryzuje się przewodnictwem elektrycznym wyższym niż $\sigma = 10^{-4} - 10^{-3}$ ($\Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$). Kryształy TAHSe i podobne należą do przewodników jonowych, w których nośnikiem ładunku są protony. Wysoka migracja wynika z takich własności protonu, jak: mały ładunek, brak orbit elektronowych, mała masa oraz tendencja do oddziaływań specyficznych. Migracja skorelowana jest z dynamiką najbliższego otoczenia protonu. Transport protonu lub innych jonów może występować w kryształach, w których występuje nadmiar pozycji nie obsadzonych przez dany jon, oddzielonych od siebie niskimi barierami energetycznymi, oraz istnieje droga transportu jonu w sieci.

Przemiany strukturalne, towarzyszące przejściom z fazy normalnej do superjonowej, wiążą się najczęściej ze zmianą symetrii, która prowadzi do zwielokrotnienia pozycji zajmowanych z niepełnym obsadzeniem przez jony – noś-

Tabela 1. Wartości przewodnictwa σ ($\Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$) wybranych kryształów z $\text{Me} = \text{NH}_4$ [4]

Formuła	T_c [K]	σ faza normalna	σ faza superjonowa
NH_4HSeO_4	412	10^{-1}	10^1
$(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_3$	378	10^{-5}	6×10^{-1}
$(\text{NH}_4)_4\text{H}_2(\text{SeO}_4)_2$	305	10^{-4}	1×10^{-2}
$(\text{NH}_4)_4\text{LiH}_3(\text{SeO}_4)_4$	268	10^{-4}	8×10^{-3}

niki ładunku. Znane są również superjonowe przemiany fazowe zachodzące bez zmiany symetrii. Takie izostrukuralne przejścia zaobserwowano np. w kryształach $\text{Me}_4\text{LiH}_3(\text{XO}_4)_4$ [5]. Znajomość zmiany symetrii i rozkładu atomów przed i po przejściu fazowym pozwala na poznanie mechanizmu przewodnictwa jonowego.

W fazie superjonowej możemy mówić o „stopieniu” podsieci protonów w strukturze kryształów lub inaczej o pełnym nieuporządkowaniu atomów wodoru obsadzających statystycznie tylko niektóre spośród możliwych położeń w kryształach. Podczas schładzania kryształu struktura nieuporządkowana w fazie superjonowej przechodzi zwykle w niższych temperaturach w kolejne fazy uporządkowane. Zmienia się przy tym charakter oddziaływania protonu z otoczeniem, a w strukturze pojawiają się silne wiązania wodorowe typu $\text{O}_{\text{akceptor}} \cdots \text{H} - \text{O}_{\text{donor}}$. Zjawiska te, zachodzące w kryształach TAHSe , będą przedmiotem dyskusji w następnych rozdziałach.

ANALIZA STRUKTURALNA I Dyskusja Wyników

W zakresie temperatur 80–400 K znaleziono dotychczas 5 przemian fazowych w kryształach TAHSe (tab. 2). Symetria poszczególnych faz wyrażona została za pomocą niekonwencjonalnych symboli grup przestrzennych po to,

Tabela 2. Diagram fazowy kryształu $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$

Faza	VI	V	IV	III	II	I
Grupa przestrzenna	Aa	Aa	$A2/a$	$C\bar{1}$	$R\bar{3}$	$R\bar{3}m$
Temperatura przemiany	\uparrow	\uparrow	\uparrow	\uparrow	\uparrow	\uparrow
Rodzaj przemiany	?	101 K	181 K	275 K	302 K	328 K
		ferroelektr.	paraelektr.	ferroelast.	fazy superjonowe	

aby zachować odpowiednie relacje między komórkami sieciowymi [6]. Ze względu na częste przypadki występowania pseudosymetrii związanej z wielką deformacją komórki sieciowej jest to szczególnie wygodne przy opisywaniu zmian symetrii zachodzących w wyniku przemian fazowych. Powyżej $T_s = 302$ K istnieją dwie superjonowe fazy (I i II) należące do układu romboedrycznego (opisane we współrzędnych heksagonalnych). Charakter przewodnictwa protonowego w obu fazach wykazuje silną anizotropię. Przewodnictwo σ w płaszczyźnie prostopadłej do osi trójkratnej jest około dwa rzędy wyższe niż równoległe do tej osi [7].

Dielektryczne i dylatometyczne badania przeprowadzone dla kryształów TAHSe [9], a także dla TADSe (z podstawieniem deuteru na miejsce wodoru) potwierdziły istnienie 4 przejść fazowych i wykazały duży efekt izotopowy [8]. Temperatura $T_c = 181$ K przemiany ferro-paraelektrycznej w TAHSe wzrosła w TADSe do 215 K. Tak duży efekt izotopowy wskazuje na znaczącą rolę wiązania wodorowego w mechanizmie pojawienia się spontanicznej polaryzacji. Dylatometyczne pomiary potwierdziły nieciągły charakter przejść z fazy II do III i z fazy III do IV. W obu wypadkach stwierdzono dużą histerezę temperaturową. Przemiana z fazy V (ferroelektrycznej) do fazy VI, zachodząca w temperaturze $T_c = 101$ K, została stwierdzona na podstawie obserwacji anomalii krzywych ESR i zależności temperaturowej stałych dielektrycznych [10].

Pierwsze dane strukturalne, dotyczące fazy I, zostały podane w pracy Merinova [11], który stwierdził izostrukturalność fazy I w TAHSe z fazami superjonowymi kryształów $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_3$ oraz $\text{Cs}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_3$. Struktura oznaczona została bez położenia wodorów. Rentgenograficzne pomiary strukturalne wykonane przez nasz zespół dla wszystkich faz polimorficznych kryształów TAHSe zostały zestawione w tab. 3.

Rys. 1 pokazuje transformację komórki sieciowej fazy superjonowej o symetrii romboedrycznej, ale opisywanej za pomocą komórki heksagonalnej, do fazy normalnej o symetrii trójskośnej i komórce pseudojednoskośnej. Deformacja trójskośna komórki sieciowej jest nieznaczna i we wcześniejszych pracach nie była zauważona. Na rys. 1 zaznaczono sieć komórek ortoheksagonalną, która pozwala na opisanie kryształów trygonalnych i heksagonalnych w układzie prostokątnym.

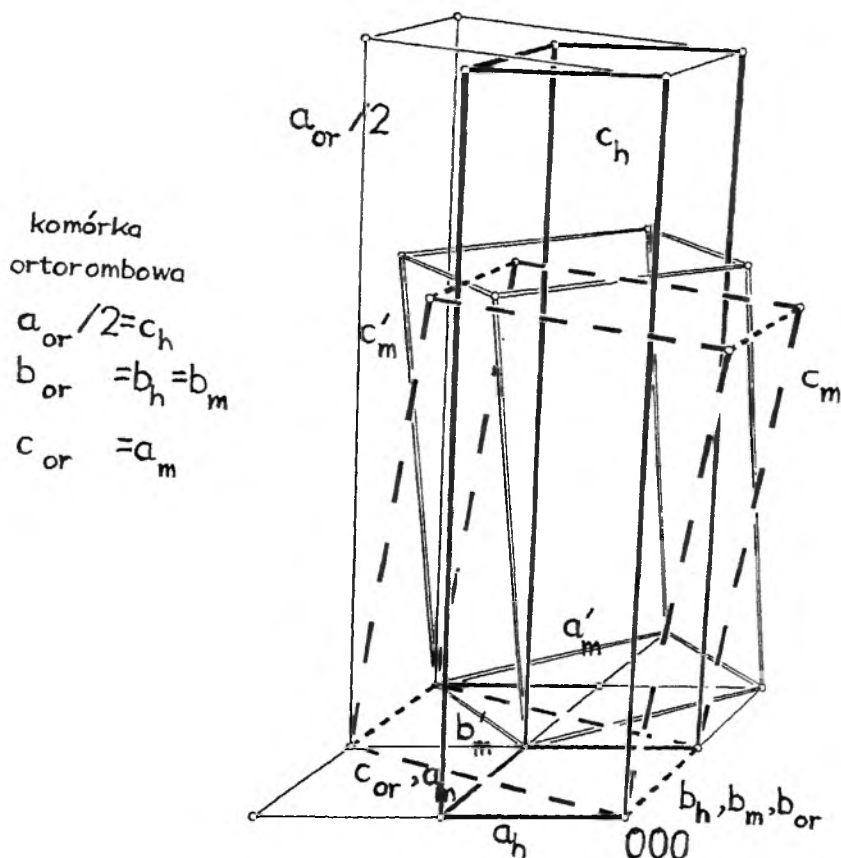
Oznaczenie struktur przeprowadzono na podstawie rentgenowskich pomiarów strukturalnych wykonanych na automatycznym dyfraktometrze KM-4 firmy Kuma Diffraction, wyposażonym w przystawki nisko- i wysokotemperaturowe (stabilność temp. $\pm 0,2$ K), wykorzystując monokrystaliczne próbki kryształów TAHSe otrzymane w Instytucie Fizyki Molekularnej PAN. Kryształy TAHSe, hodowane w temperaturze 285 K, rosły w fazie III (trójskośnej). Udokładnienie struktury prowadzono przy użyciu programów Shelx-90 i Shelxl-93 [20].

Tabela 3. Dane krystalograficzne dotyczące oznaczeń struktury kryształów TAHSe

Faza	Temp. [K]	Parametry sieci a, b, c [Å] objętość V [Å ³]		α, β, γ [°]	λ -prom. X liczba refl. wszystkich i niezależnych	R-[%] czynnik zgodności	Symetria	Dane literaturowe
I	365	6,095(1)	90		Mo(K $_{\alpha 1,2}$), 2176, 241	3,46	$R\bar{3}m$	wyniki nie opubl.
		6,095(1)	90					
		22,735(3)	120					
		$V = 731,43$						
	355	6,090(1)	90		Mo(K $_{\alpha 1,2}$), 2176, 241	3,36	$R\bar{3}m$	[12]
		6,090(1)	90					
		22,759(3)	120					
		$V = 731,0$						
II	310	6,069(1)	90		Mo(K $_{\alpha 1,2}$), 2156, 397	3,26	$R\bar{3}$	[12]
		6,069(1)	90					
		22,904(5)	120					
		$V = 729,47$						
III	295	15,810(3)	90,79		Mo(K $_{\alpha 1,2}$), 8319, 3168	2,83	$C\bar{1}$	[13]
		6,052(1)	102,31					
		10,482(2)	89,13					
		$V = 979,76$						
IV	200	15,825(3)	90,00		Cu(K $_{\alpha 1,2}$), 2338, 954	2,66	$A2/a$	[14]
		6,011(1)	103,99					
		10,440(2)	90,00					
		$V = 963,6$						
V	140	15,800(3)	90,00		Mo(K $_{\alpha 1,2}$), 3795, 2339	3,95	Aa	[15]
		5,993(1)	103,99					
		10,446(2)	90,00					
		$V = 959,8$						
VI	95	15,792(3)	90,00		Mo(K $_{\alpha 1,2}$), 4169, 1888	3,63	Aa	[15]
		5,984(1)	103,87					
		10,431(2)	90,00					
		$V = 957,0$						

Dane, dotyczące oznaczonych przez nas położeń atomów dla wszystkich faz, opublikowane zostały w pracach [12–15]. Położenia atomów wodoru oznaczono na podstawie pików obserwowanych na różnicowych mapach gęstości elektronowej, a następnie uściślano w kolejnych etapach udokładnienia struktury. Tab. 4. zawiera wybrane odległości międzyatomowe tetraedrów SeO₄ i długości wiązań wodorowych między nimi dla wszystkich faz strukturalnych.

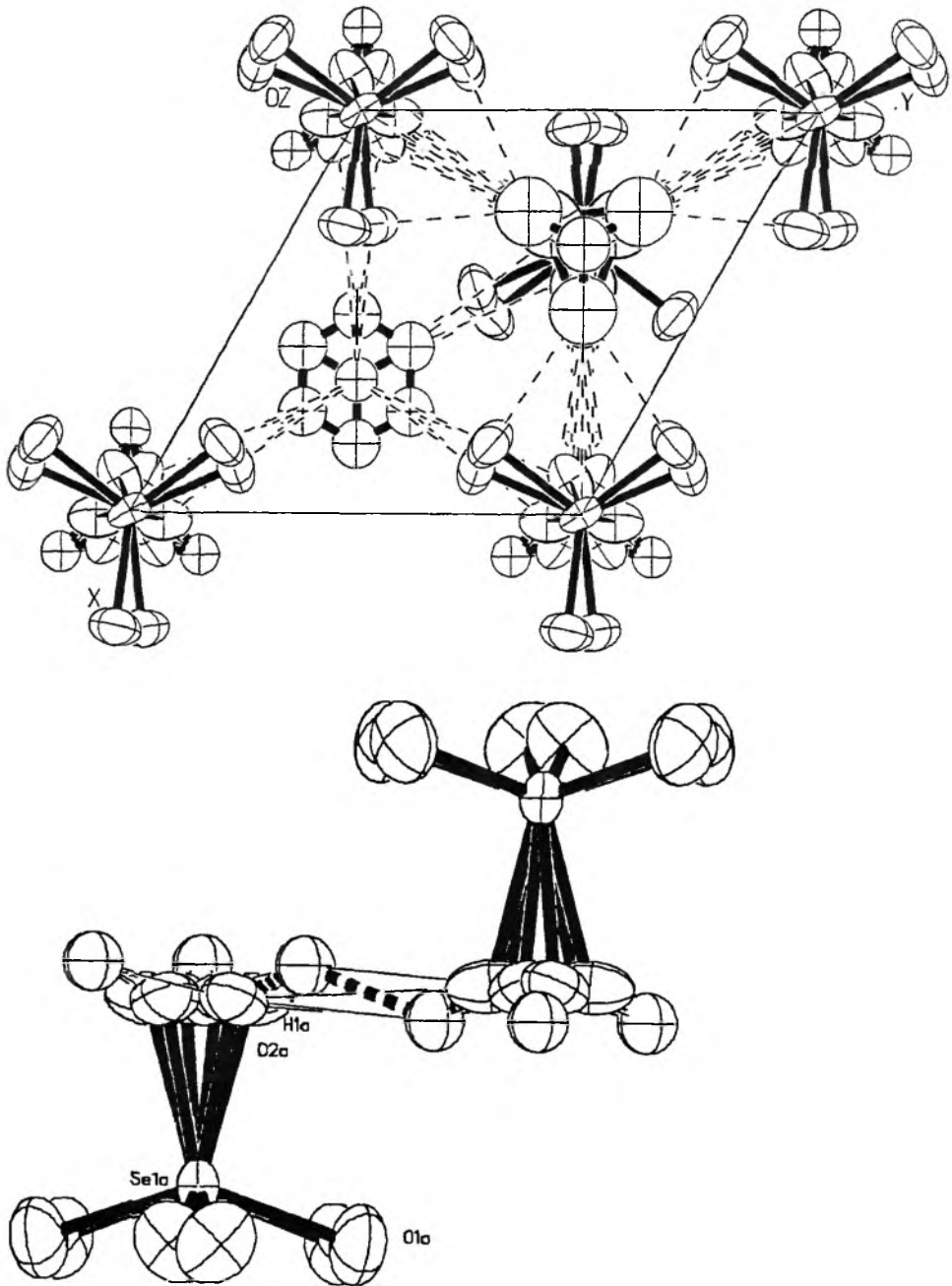
Jak widać na rys. 2, w fazie I (powyżej 328 K) atom wierzchołkowy O2 tetraedru SeO₄ wykazuje dynamiczne nieuporządkowanie, obsadzając z prawdopodobieństwem 1/6 sześć symetrycznie równoważnych pozycji odchylonych nieznacznie od osi trójrotnej i wykonuje silne ruchy libracyjne. Libracja ta wzrasta przy podgrzaniu kryształu z 355 K do 365 K.



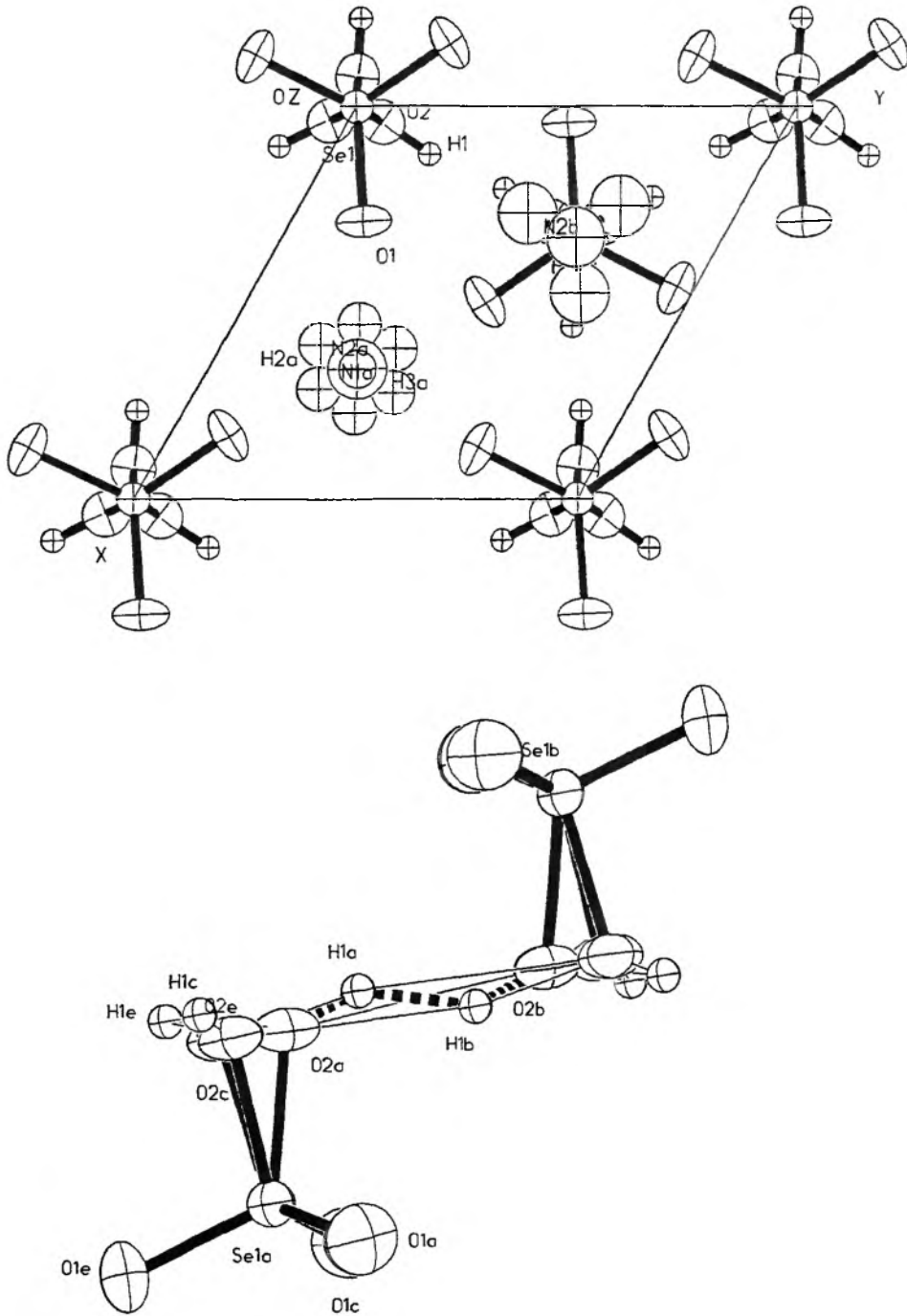
Rys. 1. Transformacja komórek elementarnych przy przejściach fazowych w TAHSe (heksagonalna a_h, b_h, c_h – faza I i II, trójskośna a_m, c_m, b_m – faza III, jednoskośna a'_m, b'_m, c'_m – faza IV, V i VI)

Tabela 4. Podstawowe odległości międzycząsteczkowe [\AA] dimerów $\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ w kryształach TAHSe (*średnie odległości dla wszystkich atomów azotu)

Faza	VI dwa niezależne tetraedry SeO_4	V dwa niezależne tetraedry SeO_4	IV	III dwa niezależne tetraedry SeO_4	II	I 355 K	I 365 K
Se—O1	1,601 1,629	1,601 1,627	1,624	1,676 1,674	1,610	1,611	1,605
—O2	1,610 1,646	1,626 1,631	1,674	1,625 1,629	1,687	1,705	1,695
—O3	1,651 1,636	1,638 1,656	1,642	1,621 1,622	1,687	1,705	1,695
—O4	1,659 1,709	1,642 1,710	1,621	1,624 1,626	1,687	1,705	1,695
O(D)—O(A)	2,553	2,553	2,504	2,541 2,528	2,696	2,673	2,703
D—H	0,87	0,83	1,165	0,990 0,827	0,823	0,733	0,646
H···A	1,760	1,930	1,386	1,581 1,720	1,913	2,014	2,105
D—M[deg]	150	149	158,0	162,2 165,5	158,5	149,9	154,7
H—H'	—	—	0,423	0,706 0,953	1,186	1,429	1,547
N···H—O*	2,850	2,865	2,859	2,90	3,1	—	—
N···H*	0,80	0,84	0,79	0,96	1,03	—	—



Rys. 2a. Faza I (superjonowa), rzut struktury na płaszczyznę *a-b*, obok projekcja wiązania O—H—O między tetraedrami SeO₄



Rys. 2b. Faza II (superjonowa), rzut struktury na płaszczyznę a - b , obok projekcja O—H—O

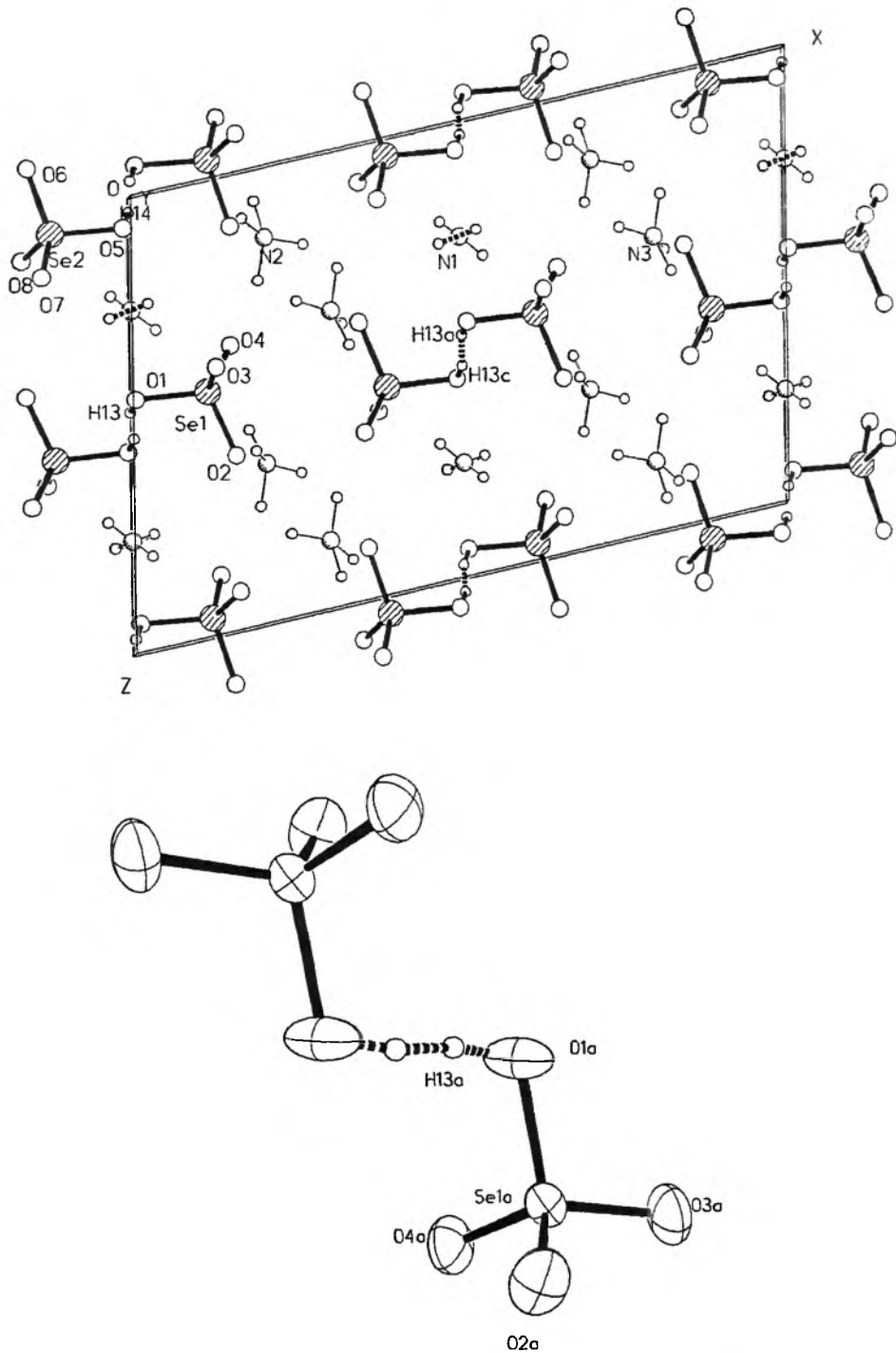
W efekcie tych drgań, w temperaturze 365 K rozmywają się dwa bliskie położenia atomów O1 (w podstawie tetraedru SeO_4), obsadzone statystycznie po obu stronach płaszczyzny zwierciadlanej, a widoczne w temperaturze 355 K.

Każdy atom wierzchołkowy O2 łączy się poprzez wiązania wodorowe w płaszczyźnie *a-b* z trzema atomami O2' najbliższych tetraedrów SeO_4 . Wiązanie wodorowe O2—H—O2' jest wiązaniem z podwójną jamą potencjału (znaleziono dwa symetryczne położenia atomu wodoru, obsadzone statystycznie). W związku z rozszczepieniem atomu O2 na sześć symetrycznie równoważnych położeń można oczekiwać także dodatkowego rozszczepienia położeń atomów wodoru, co w konsekwencji prowadziłoby do modelu wiązania z poczwórną jamą potencjału. Niestety, w związku ze słabym rozpraszaniem promieniowania X przez wodór, nie stwierdzono takiego efektu i przyjęto model z symetrycznym dwujamowym potencjałem. Długość wiązania O—H—O dla fazy I wynosiła około 2,700 Å (zob. tab. 4). Z przyjętego modelu wynika, że w płaszczyźnie *a-b* istnieje dwuwymiarowa sieć wiązań wodorowych, w której atomy wodoru są dynamicznie nieuporządkowane, obsadzając każdą pozycję z prawdopodobieństwem 1/6.

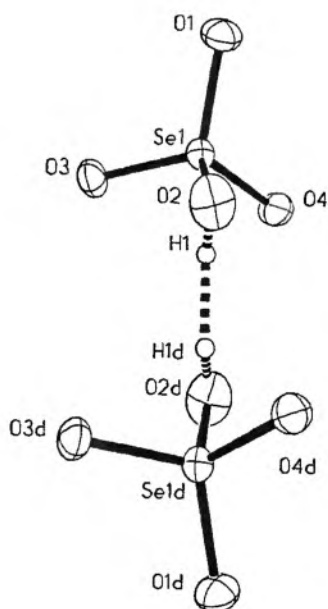
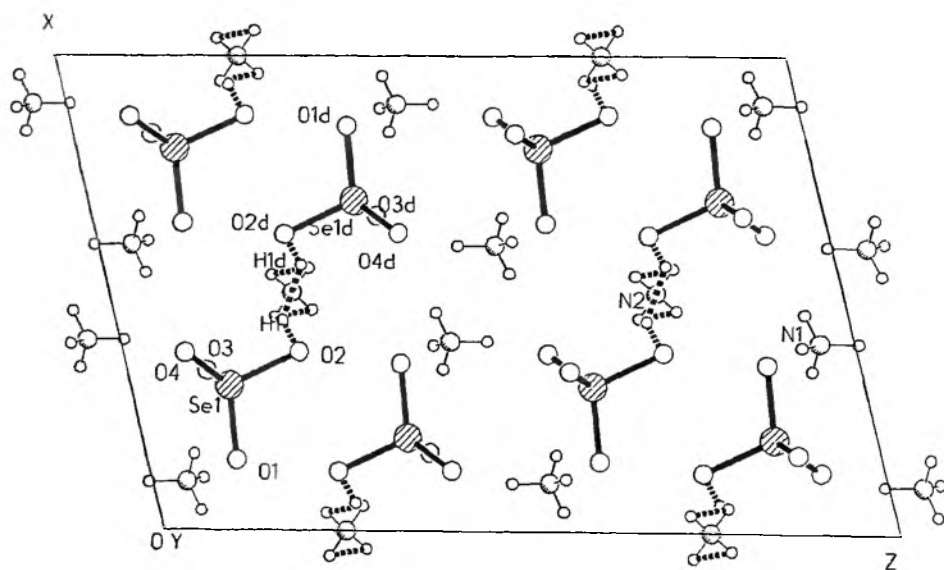
W fazie II (poniżej 328 K) następuje uporządkowanie atomów O1 z jednoczesnym obrotem tetraedru SeO_4 o około 4° wokół osi trójrotnej z pozycji symetrycznej względem istniejącej w fazie I płaszczyzny *m*, która w związku z obniżeniem symetrii zanika w punkcie przemiany I-II. Atomy wierzchołkowe O2 są nieuporządkowane dynamicznie w trzech położeniach. Długość wiązania wodorowego jest podobna jak w fazie I, współczynnik obsadzenia możliwych położeń pozostaje 1/6.

Nadmiar pozycji w stosunku do ilości atomów wodoru oraz duża libracja tetraedru SeO_4 w płaszczyźnie *a-b* powodują wysokie przewodnictwo elektryczne w płaszczyźnie prostopadłej do osi trójrotnej. Natomiast migracja protonu wzdłuż osi *c*, prostopadle do dwuwymiarowych sieci wiązań wodorowych, jest znacznie utrudniona.

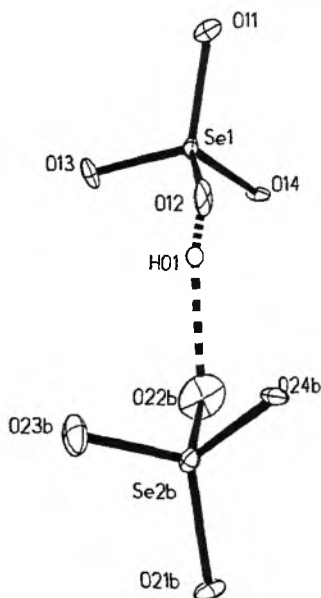
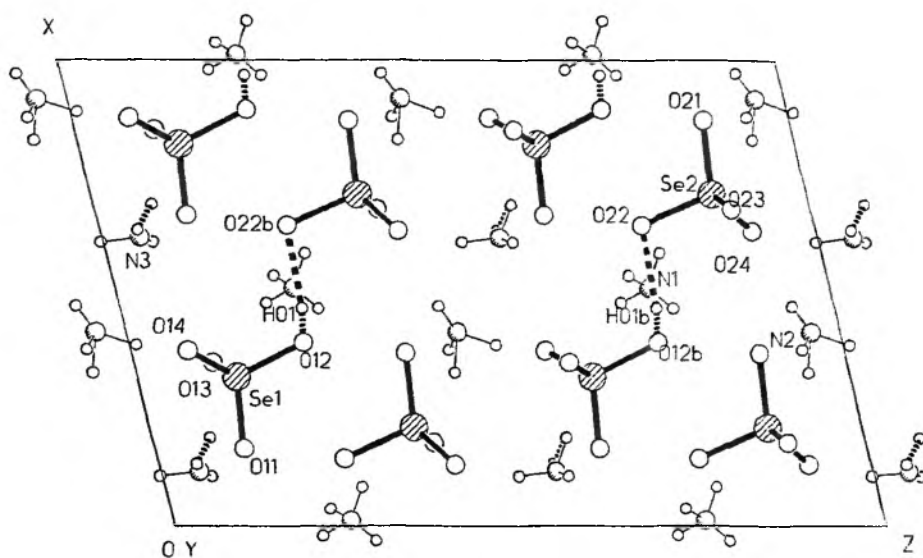
Skokowe obniżenie przewodnictwa protonowego poniżej $T_s = 305$ K jest skutkiem zerwania dwuwymiarowej sieci wiązań wodorowych i utworzenia dimerów $\text{H}(\text{SeO}_4)_2$. Proces dimeryzacji związany jest z drastycznym obniżeniem symetrii $R\bar{3}m$ do symetrii $C\bar{1}$ oraz z utworzeniem silnych wiązań wodorowych o długości 2,54 (Å) wiążących tetraedry SeO_4 w dimerze. Rys. 3 przedstawia rzut struktury wzdłuż osi pseudodwukrotnej oraz projekcję izolowanego dimeru $\text{H}(\text{SeO}_4)_2$. Nieciągła przemiana z dużą histerezą temperaturową należy do typu porządek-nieporządek. Atomy tlenu ulegają całkowitemu uporządkowaniu. Atomy wodoru w dimerze pozostają nieuporządkowane, ponieważ wiązanie wodorowe pozostaje nadal wiązaniem z podwójną jamą potencjału i wodory obsadzają dwie pozycje symetryczne względem środka symetrii. Struktura krystalograficzna należy do układu trójskośnego z grupą przestrzenną $C\bar{1}$. Wcześniejsze [3, 11] prace przyjmowały symetrię jednoskośną $C2/c$. Deformacja trójskośna została potwierdzona na podstawie pomiarów parametrów sieci



Rys. 3a. Faza III (ferroelastyczna), rzut struktury na płaszczyznę a_m - c_m , projekcja dimeru wzdłuż osi c_m



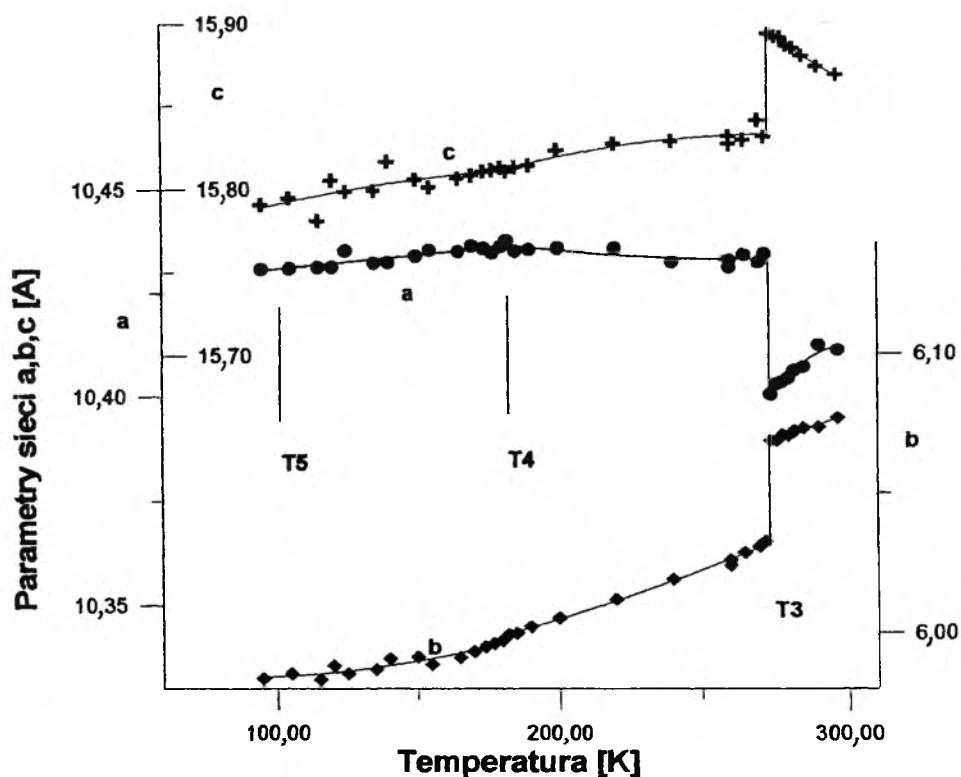
Rys. 3b. Faza IV (paraelektryczna), rzut struktury na płaszczyznę a_m - c_m , projekcja dimeru wzdłuż osi c_m



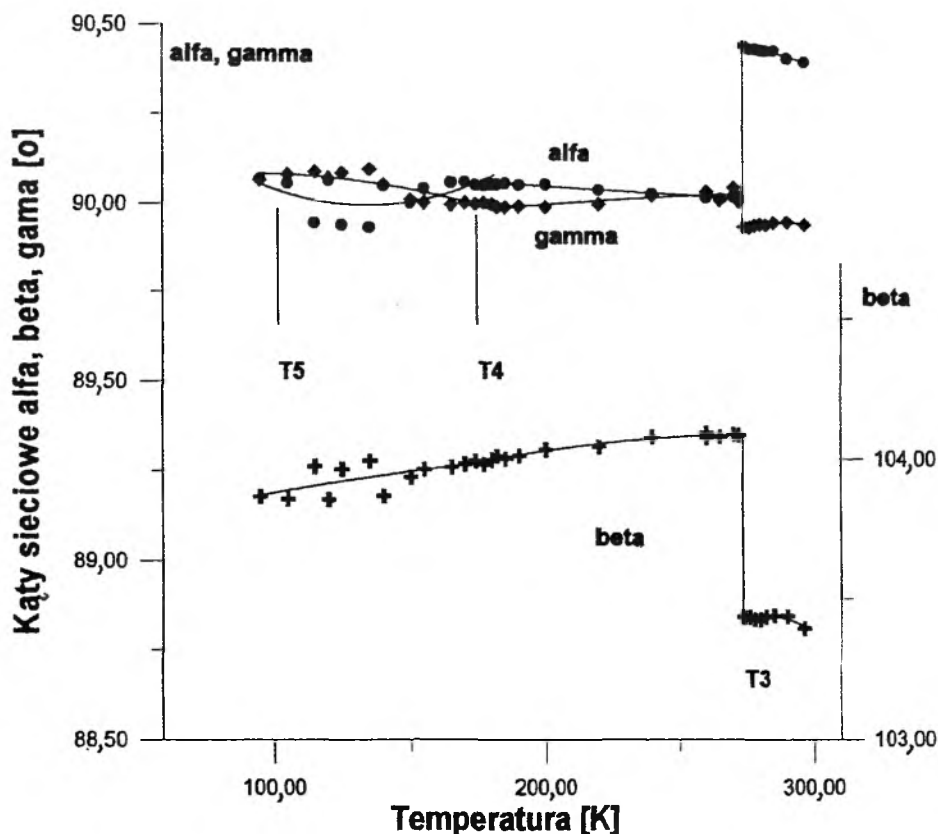
Rys. 3c. Faza V (ferroelektryczna), rzut struktury na płaszczyznę a_m - c_m , projekcja dimeru wzdłuż osi c_m

kilkunastu próbek (zob. rys. 4a i 4b) oraz w procesie udokładnienia struktury, gdzie dla symetrii $C\bar{1}$ uzyskano $R = 2,6$, a dla $C2/c$ $R = 5,6$. Pomiary ESR wykazały również istnienie dwu niezależnych symetrycznie grup SeO_4 w fazie III [9]. Schłodzenie kryształu z fazy romboedrycznej do trójskośnej prowadzi do zbliżnięcia kryształu po przemianie i utworzenia struktury domenowej z granicami domen powiązanych z romboedryczną symetrią fazy II. Kryształ TAHSe w fazie III wykazuje własności ferroelastyczne [9].

Kolejna przemiana w $T = 275$ K wiąże się z procesem przeorientowania tetraedrów SeO_4 i przełączenia dimeryzacji. W procesie przełączenia dimeryzacji zmienia się kierunek wiązań wodorowych. Zmiana kierunku wiązań skorelowana jest z pseudoromboedrycznym uporządkowaniem atomów w strukturze. W trakcie nieciągłej przemiany (por. rys. 4a, 4b) z fazy III do IV zmienia się kierunek osi pseudodwukrotnej w fazie III. Tworzy się nowa oś dwukrotna (faza IV ma symetrię jednoskośną) obrócona względem poprzedniej o 60° (zob. rys. 1). Jest to jedna z trzech możliwych orientacji takiej komórki jednoskośnej w symetrii romboedrycznej. Opisane zmiany w strukturze prowadzą do zmiany systemu wiązań wodorowych i utworzenia nowych dimerów $\text{H}(\text{SeO}_4)_2$. Podob-



Rys. 4a. Zależności temperaturowe parametrów sieci a , b , c w fazach III, IV, V i VI



Rys. 4b. Zależności temperaturowe kątów sieciowych w fazach III, IV, V i VI

ny proces przełączenia dimeryzacji został opisany dla kryształu $\text{Cs}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ [16]. Struktura fazy IV jest centrosymetryczna, opisana grupą $A2/a$, z dynamicznym nieuporządkowaniem protonów w dimerze (rys. 3b).

W kolejnym ciągłym przejściu do fazy V (rys. 4a, 4b), w $T = 181$ K, zanika środek symetrii i pojawia się spontaniczna polaryzacja w płaszczyźnie prostopadłej do osi dwukrotnej z maksimum wzdłuż osi c_m . Atomy wodoru w dimerze $\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ są teraz w pełni uporządkowane i zlokalizowane przy tlenie O12 (rys. 3c). Spontaniczna polaryzacja wzdłuż osi c skorelowana jest z momentem dipolowym wynikającym z wzajemnych przesunięć atomów SeO_4 i azotu spowodowanych zmianą charakteru wiązań wodorowych $\text{O}-\text{H}-\text{O}'$ oraz $\text{O}-\text{H}-\text{N}$. Niezależnie od nas, podobne wyniki opublikowane zostały w pracy T. Fukami [17]. W fazie VI wiązania $\text{O}-\text{H}-\text{N}$ ulegają skróceniu i mogą być odpowiedzialne za obserwowane anomalie w punkcie $T_c = 101$ K.

PODSUMOWANIE

Zmiany, zachodzące w rozkładzie atomów przy kolejnych przemianach fazowych, pozwalają wyjaśnić możliwość występowania w kryształach TAHSe superjonowego przewodnictwa, ferroelastyczności i ferroelektryczności. Oznaczenie struktur krystalicznych umożliwiło scharakteryzowanie transformacji strukturalnych w kryształach TAHSe (zob. tab. 5).

Tabela 5. Charakter przemian fazowych w TAHSe

Faza	Zmiana symetrii w przemianie	Rodzaj przemiany	Charakter przemiany
I do II	$R\bar{3}m$ do $R\bar{3}$	ciągła	porządek-nieporządek, wzrost uporządkowania grup SeO_4
II do III	$R\bar{3}$ do $C\bar{1}$	nieciągła	przesunięciowy, pełny porządek, proces dimeryzacji grup SeO_4
III do IV	$C\bar{1}$ do $A2/a$	nieciągła	zmiana centrowania sieci, przełączenie dimerów $H(SeO_4)_2$
IV do V	$A2/a$ do Aa	ciągła	ferroelektryczny
V do VI	Aa	ciągła	izostrukturalny

Krystalograficzna analiza strukturalna daje jednak tylko statyczny opis struktury kryształu i pozwala wyznaczać zmiany w geometrycznym rozkładzie atomów w elementarnej komórce sieciowej, zachodzące podczas kolejnych transformacji struktury. Takie zjawiska, jak przewodnictwo protonowe, do pełnego opisu mechanizmu migracji protonów wymagają dodatkowych informacji o zjawiskach dynamicznych zachodzących w kryształach. Mimo opisanych problemów, oznaczenie struktur krystalicznych TAHSe w fazie I i II wskazuje na mechanizm migracji protonów. Istnienie nadmiaru możliwych położenia w dwuwymiarowej sieci wiązań wodorowych w płaszczyźnie $a-b$ w stosunku do liczby protonów w strukturze umożliwia ruch protonów poprzez przeskok z pozycji do pozycji związane z silnymi drganiem rotacyjnymi tetraedrów SeO_4 . W związku ze słabym rozpraszaniem promieniowania rentgenowskiego przez atomy wodoru dokładniejsze badania będą jednak wymagały zastosowania pomiarów neutronograficznych. Wymaga też wyjaśnienia podana w pracy Melzera [18] informacja o istnieniu dodatkowej fazy pomiędzy fazą I a II w zakresie 337–357 K. Przemiana z fazy superjonowej (II) do fazy normalnej (III) wiąże się z procesem utworzenia izolowanych dimerów $H(SeO_4)_2$. Transformacja jest typu porządek-nieporządek, zanika nieuporządkowanie tetraedrów SeO_4 , a pojawiają się silne wiązania wodorowe w dimerach $H(SeO_4)_2$, oraz słabe wiązania między grupami NH_4 i tetraedrami SeO_4 . Transformacja powiązana jest również z deformacją tetraedrów SeO_4 i ich dynamiką [19].

Kolejne transformacje typu porządek-porządek związane są z procesem przełączania dimeryzacji. Zmiana kierunku wiązań wodorowych O—H—O i utworzenie w strukturze innych konfiguracji dimerów być może skorelowane jest z wielkością kationu. Dla podobnych związków z atomami Cs lub grupami NH_4 przełączanie dimeryzacji zostało zaobserwowane, natomiast w związkach z atomami rubidu i potasu taki proces nie występuje. W tab. 6 podsumowano charakter wiązań wodorowych w kryształach TAHSe .

Tabela 6. Wiązania wodorowe O—H—O w TAHSe

Faza	Symetria wiązania O—H—O	Typ potencjału wiązania O—H—O	Wymiar sieci wiązań O—H—O	Stopień obsadzenia pozycji H
I	2/m	dwujamowy symetryczny potencjał	2D w płaszczyźnie <i>a-b</i>	1/6
II	$\bar{1}$	dwujamowy symetryczny potencjał	2D w płaszczyźnie <i>a-b</i>	1/6
III	$\bar{1}$	dwujamowy symetryczny potencjał	0D	1/2
IV	2	dwujamowy symetryczny potencjał	0D	1/2
V	1	dwujamowy asymetryczny potencjał	0D	1-x
VI	1	dwujamowy asymetryczny potencjał	0D	1

W związkach typu $\text{Me}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ ferroelektryczność występuje tylko w kryształach z grupą amonową NH_4 . W kwaśnym selenianie cezu, rubidu i potasu w niższych temperaturach pojawiają się tylko uporządkowania typu ferroelastycznego lub antyferroelektrycznego. Ten fakt wskazuje na rolę wiązań O—H—N w pojawieniu się efektu ferroelektrycznego.

Dziękuję p. prof. K. Łukaszewiczowi za dyskusję i pomoc przy opracowywaniu publikacji.

Praca finansowana częściowo z grantu KBN 7T08A 02709.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] K. Gesi, J. Phys. Soc. Japan, 1977, **42**, 1785.
- [2] K. Gesi, J. Phys. Soc. Japan, 1977, **43**, 1949.
- [3] A. J. Baranov, J. P. Makarova, L. A. Muradian, Kristallografia, 1987, **32**, 1387.
- [4] B. Hilczer, A. Pawłowski, M. Płomska, A. Pietraszko, Przewodniki szybkich jonów, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, 1995, z 8, 7-17.

-
- [5] A. Haznar, A. Pietraszko, *Acta Cryst. B* (wysłane do druku).
- [6] K. Łukaszewicz, *Acta Cryst.*, 1992, **C48**, 1740.
- [7] A. Pawłowski, C. Pawlaczyk, B. Hilczer, *Solid State Ionics*, 1990, **56**, 2070.
- [8] T. Kishimoto, T. Osaka, M. Komukae, Y. Makita, *J. Phys. Soc. Japan*, 1987, **56**, 2070.
- [9] T. Osaka, Y. Makita, K. Gesi, *ibid.*, 1987, **46**, 577.
- [10] M. Augustyniak, S. Hoffmann, J. Goslar, W. Hilczer, J. Wolak, *Ferroelectrics Letters*, 1993, **15**, 69.
- [11] B. W. Merinov, M. Antipin, A. Baranov, L. A. Shuvalov, T. Struckov, *Kristallografia*, 1991, **36**, 872.
- [12] K. Łukaszewicz, A. Pietraszko, M. Augustyniak, *Acta Cryst.* 1993, **C49**, 430.
- [13] A. Pietraszko, K. Łukaszewicz, M. Augustyniak, *ibid.*, 1992, **C48**, 2069.
- [14] A. Pietraszko, K. Łukaszewicz, *Bull. Pol. Acad. Sci. ser. Chim.*, 1993, **41**, 154.
- [15] K. Łukaszewicz, A. Pietraszko, M. Augustyniak, *Ferroelectrics*, 1995, **172**, 307.
- [16] M. Ichikawa, T. Gustafsson, I. Olovsson, *J. Mol. Struct.*, 1994, **321**, 21.
- [17] T. Fukami, K. Nakasone, F. Furukava, *Phys. Stat. Sol. (a)*, 1996, **153**, 319.
- [18] R. Melzer, *Solid State Ionics*, 1996, **83**, 275.
- [19] B. W. Merinov, L. A. Shuvalov, *Kristallografia*, 1994, **39**, 469.
- [20] M. Sheldrik, *Acta Cryst.*, 1990, **A46**, 1949.

**OTRZYMYWANIE KRYSZTAŁÓW
PNIKTYDKÓW URANU O SKŁADZIE U_3X_4
ORAZ MAGNETYCZNA ANIZOTROPIA
ICH OPORU ELEKTRYCZNEGO**

**CRYSTAL GROWTH AND MAGNETIC
ANISOTROPY OF RESISTIVITY OF U_3X_4
PNICTIDES**

Piotr Wiśniewski, Zygmunt Henkie

*Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN,
ul. Okólna 2, 50-950 Wrocław*

Abstract

Wprowadzenie

1. Zmodyfikowana metoda Van Arkela
2. Metoda krystalizacji z odparowywanych roztworów stopionych metali
3. Struktura krystaliczna i magnetyczna pniktydków uranu typu U_3X_4
4. Gigantyczna anizotropia magnetyczna oporu elektrycznego pniktydków U_3X_4

Piśmiennictwo cytowane

ABSTRACT

We have reviewed methods applied for growing single crystals of cubic U_3X_4 pnictides: the chemical vapor transport method (U_3P_4 , U_3As_4), the modified Van Arkel method (U_3Sb_4) and the newly invented molten-metal-solution-evaporation method (U_3Bi_4). The complex magnetic structures of the uranium 3:4 compounds, non-collinear in U_3P_4 and U_3As_4 , and collinear in U_3Sb_4 and U_3Bi_4 , are discussed from the point of view of their non-ferromagnetic components. It is shown that the non-ferromagnetic components are not essential factors in the origin of giant magnetic anisotropies of electron transport properties of these compounds.

WPROWADZENIE

Badania pniktydków uranu o składzie U_3X_4 zostały rozpoczęte przez założyciela INTiBS PAN, profesora Włodzimierza Trzebiatowskiego i jego współpracowników przed ponad trzydziestu laty [1, 2]. Własności ferromagnetyczne tych związków poniżej temperatur $T_c = 138$ K (U_3P_4 [1]), 198 K (U_3As_4 [3]), 146 K (U_3Sb_4 [3]), 108 K (U_3Bi_4 [4]) stwierdzono na podstawie badań magnetycznych przeprowadzonych na próbkach proszkowych. Otrzymanie monokryształów U_3P_4 i U_3As_4 [5] i wykrycie gigantycznej anizotropii magnetokrystalicznej tych związków krystalizujących w strukturze kubicznej typu Th_3P_4 (grupa przestrzenna $I\bar{4}3d$) [6–8] wzmogło zainteresowanie pniktydkami U_3X_4 . Związane jest to również z pojawieniem się możliwości prowadzenia coraz bardziej zaawansowanych badań eksperymentalnych i teoretycznych.

Pniktydki U_3X_4 okazały się prawdziwym wyzwaniem naukowym w dziedzinie magnetyzmu. Z jednej strony ich własności magnetyczne dobrze opisuje fenomenologiczny model hamiltonianu spinowego Przystawy [9–13], co przemawia za zlokalizowanym charakterem elektronów $5f$ uranu, odpowiedzialnych za magnetyzm tych związków. Z drugiej strony jednak, spektroskopia optyczna [38] i badania efektu de Haasa van Alphen [14, 15, 39] wskazały na obecność silnej hybrydyzacji elektronów $5f$ uranu z elektronami pasmowymi tych związków. Wykryto liczne płyty powierzchni Fermiego w U_3P_4 (5 płytów) i w U_3As_4 (3 płyty) charakteryzujące się masami efektywnymi od 5,5 do 30 razy większymi od masy elektronu swobodnego. Dlatego też model elektronów wędrownych Sandratskiego i Küblera [16, 17], choć okazał się mniej owocny w przewidywaniu realizowanych w tych związkach struktur magnetycznych, pozwolił na obliczenie z zasad pierwszych wartości momentów magnetycznych w tych związkach, które są bliskie wartościom obserwowanym.

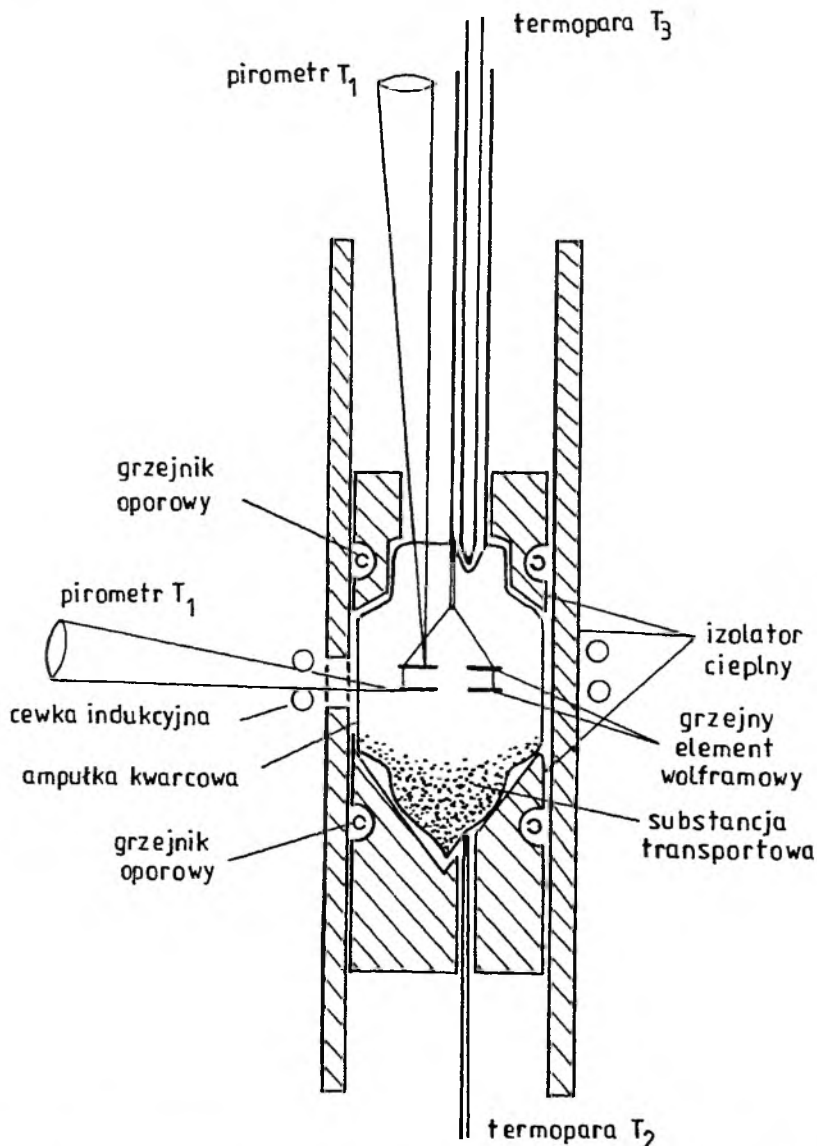
Niniejsza praca przedstawia jeden z wątków badań tych związków. Wiedzie on do wskazania źródeł ich gigantycznej anizotropii magnetycznej oporu elektrycznego. Na początku przedstawione zostaną dwie metody otrzymywania monokryształów związków chemicznych opracowane niedawno w Instytucie im. W. Trzebiatowskiego (rozdz. 1 i 2) i zastosowane do otrzymywania kryształów U_3Sb_4 i U_3Bi_4 . Wyniki badań struktury magnetycznej tych dwu związków przedstawione zostaną w rozdz. 3, a pochodzenie ich gigantycznego magnetooporu przedyskutowane zostanie w rozdz. 4.

1. ZMODYFIKOWANA METODA VAN ARKELA

Kryształy U_3P_4 i U_3As_4 otrzymywano konwencjonalną metodą transportu chemicznego w fazie gazowej [5]. Procesy przeprowadzano w zamkniętych ampułach kwarcowych, w których substrat polikrystaliczny reagował z jodem

w strefie chłodniejszej ($\approx 850^\circ\text{C}$) i narastał w postaci monokryształów na ściankach ampuly w strefie o temperaturze wyższej o około 150°C . Otrzymano kryształy o rozmiarach do 7 mm i o stosunku oporu resztkowego $RRR = \rho(300\text{ K})/\rho(4,2\text{ K})$ rzędu 500.

Metoda ta zawiodła w wypadku U_3Sb_4 i U_3Bi_4 z powodu zbyt intensywnej reakcji uranu z atmosfery gazowej z gorącymi ściankami ampuly kwarcowej. W wypadku U_3Sb_4 skuteczna okazała się opisana dalej zmodyfikowana



Rys. 1. Schemat układu do wzrostu kryształów zmodyfikowaną metodą Van Arkela

metoda Van Arkela [18]. Oryginalnie metodę Van Arkela wykorzystywano do otrzymywania czystych metali [19]. Węgiel metalu umieszczano na dnie ogrzewanej ampuly. Dzięki transportowi chemicznemu w fazie gazowej na drucie bądź taśmie wolframowej lub molibdenowej rozgrzanej przepływającym przez nią prądem narastał czysty metal. Nasza modyfikacja polega głównie na tym, że transportowany jest związek chemiczny i jego kryształy narastają na elemencie wolframowym ogrzewanym za pomocą pieca indukcyjnego. Schemat układu przedstawiony jest na rys. 1.

W metodzie tej substratem jest proszek lub drobne ziarna uprzednio zsyntezowanego związku chemicznego. Jest on zamknięty z odczynnikiem transportującym w ampule kwarcowej, w której podwieszony jest pierścień wykonany z drutu lub z blachy wolframowej, tzw. susceptor.

Najniższą temperaturę, T_2 , ma dno ampulki. Temperatura ta decyduje o prężności równowagowej fazy gazowej składającej się z lotnych produktów reakcji związku chemicznego z zamkniętym z nim odczynnikiem chemicznym. Odczynnik ten powinien być tak dobrany, aby wspomniana reakcja była reakcją egzotermiczną. W tym procesie możliwy jest tylko jeden kierunek transportu – z dna ampuly na podgrzewany indukcyjnie do temperatury T_1 susceptor wolframowy. Ma on najwyższą temperaturę w układzie. Górna część ampuly ma temperaturę T_3 .

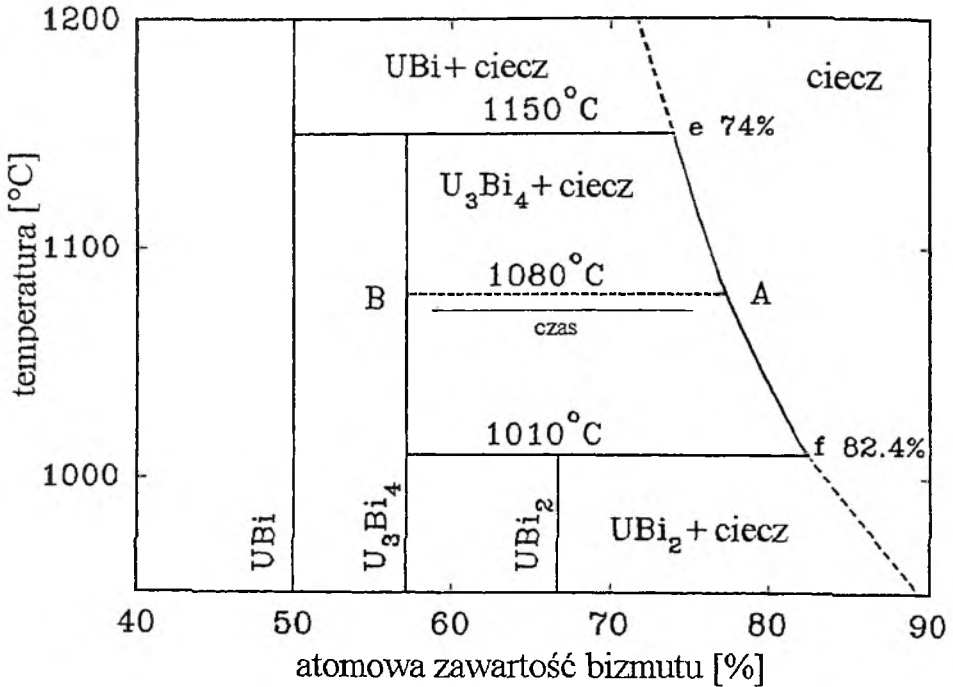
Kryształy U_3Sb_4 o rozmiarach maksymalnych do 4,5 mm i RRR między 3 a 6 uzyskano dla temperatur T_1 , T_2 , i T_3 odpowiednio równych 1400, 700 i 750 °C na pierścieniu z drutu wolframowego, prowadząc proces przez około 50 godzin i używając jodu jako odczynnika transportującego. Warto zaznaczyć, że przy otrzymywaniu kryształów U_3P_4 i U_3As_4 opisaną wcześniej konwencjonalną metodą transportu chemicznego w fazie gazowej proces trwa około 1000 godzin. Tak znaczne skrócenie czasu trwania procesu w metodzie Van Arkela oraz stosunkowo niska temperatura ścianek ampuly umożliwia otrzymanie kryształów U_3Sb_4 , chociaż nie eliminuje to całkiem pasożytniczej reakcji ze ściankami ampuly kwarcowej. Pogarsza to przezroczystość ścianek ampuly w miarę trwania procesu, co pogarsza możliwość stabilizacji temperatury susceptora i pogarsza jakość kryształów.

2. METODA KRYSTALIZACJI Z ODPAROWYWANYCH ROZTWORÓW STOPIONYCH METALI

Opisana metoda Van Arkela nie zapewnia dostatecznego zabezpieczenia U_3Bi_4 przed pasożytniczą reakcją ze ściankami ampuly kwarcowej. W tym wypadku skuteczna okazała się nowa, opracowana przez nas, metoda otrzymywania kryształów z odparowywanych roztworów stopionych metali [20]. Metoda ta jest ważną modyfikacją powszechnie znanej konwencjonalnej metody wysokotemperaturowej krystalizacji z metalicznego roztworu, która polega na

powolnym ochładzaniu wysokotemperaturowego metalicznego roztworu krystalizowanego związku chemicznego. Po zakończeniu procesu otrzymuje się kryształy tego związku w metalicznej matrycy. Tytułem przykładu można podać kryształy USb_2 i UBi_2 otrzymane tą metodą [21, 22].

Przypadek U_3Bi_4 jest inny. Rys. 2 pokazuje część diagramu fazowego U-Bi istotną dla przedstawienia naszej metody. Faza U_3Bi_4 współistnieje z ciekką mieszaniną, której skład podaje linia e-f ograniczona temperaturami

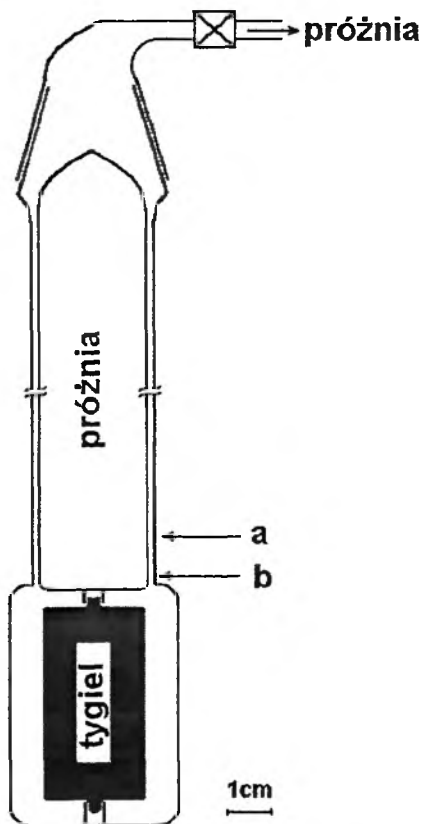


Rys. 2. Pole współistnienia fazy stałej U_3Bi_4 i roztworu ciekłego (linia e-f) na diagramie fazowym U-Bi (za [23]). Linia A-B przedstawia zależny od czasu średni skład wewnątrz tygla

1010°C i 1150°C. Z diagramu tego wynika, że jeżeli dowolny skład roztworu U-Bi określony linią e-f jest powoli ochładzany do temperatury pokojowej, to po zakończeniu procesu otrzymamy tylko kryształy UBi_2 w matrycy Bi. Dlatego w naszej metodzie zastosowaliśmy inną drogę przesycań roztworu niezbędnego do wzrostu kryształów, a mianowicie odparowywanie roztworu. Opracowaliśmy oryginalną metodę pozwalającą regulować szybkość odparowywania rozpuszczalnika w procesie wysokotemperaturowej krystalizacji z roztworu stopionych metali.

Kryształy U_3Bi_4 wyrastały w grafitowym tyglu, którego kształt przedstawiono na rys. 3a i 3b. Tygiel składa się z dwu cylindrów I i II. Cylinder I jest w dolnej części wyposażony w kołnierzyk. Zawiera on roztwór stopionych metali

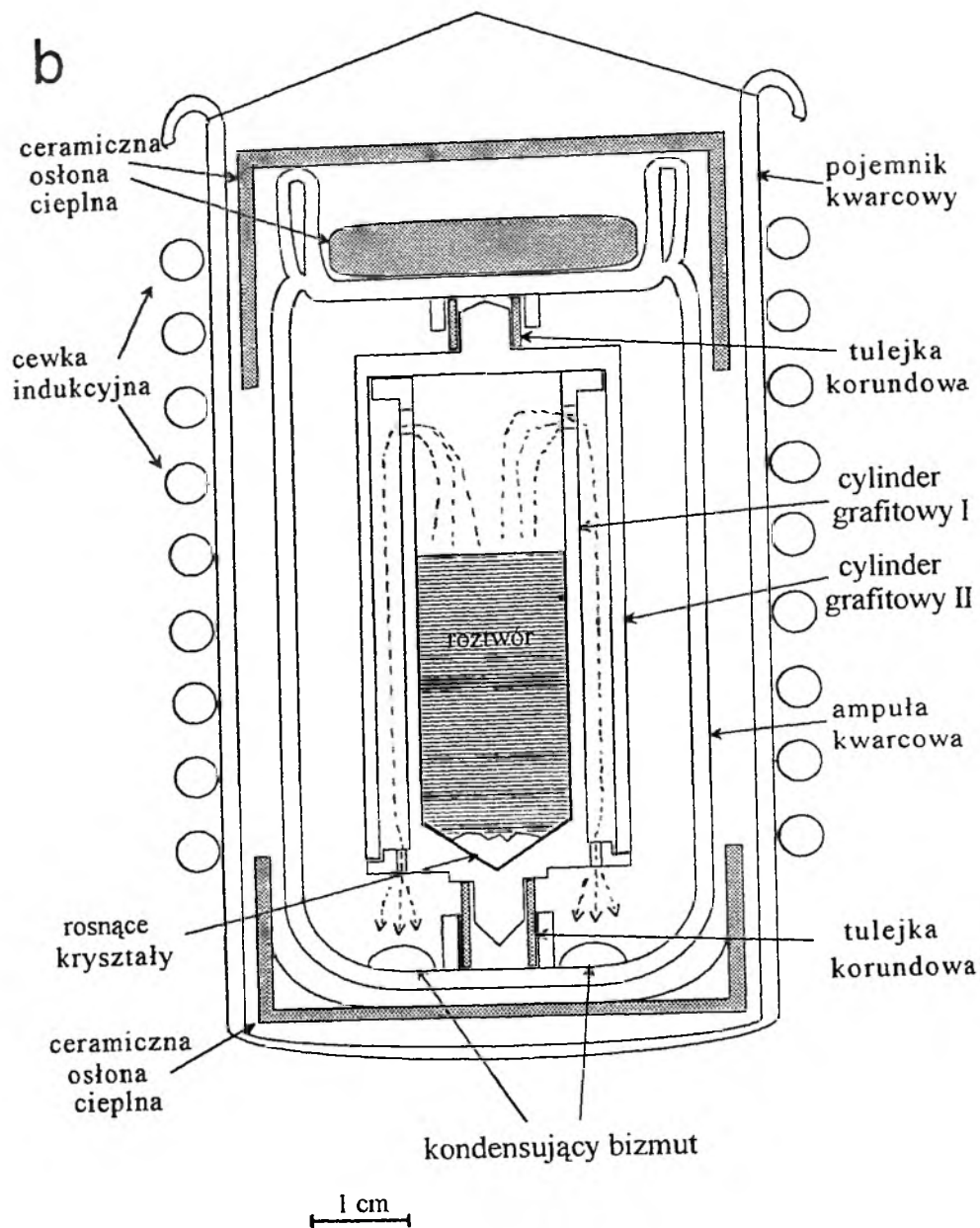
a



Rys. 3. Wzrost kryształów metodą krystalizacji z odparowywanych roztworów: a – zamykanie tygla w ampule; strzałką a oznaczono miejsce przetopienia, strzałką b oznaczono miejsce rozgrzania kwarcu dla zamknięcia szczeliny; b – pozycja tygla w czasie wzrostu kryształów

i ma kilka otworów w pobliżu górnej krawędzi i w kołnierzu. Zamykając cylinder I odwróconym do góry dnem cylindrem II wydłużamy drogę, którą muszą pokonać pary Bi wydostające się z tygla. Drogę par pokazują linie przerywane na rys. 3b. Bizmut odparowujący z roztworu w I cylindrze dyfunduje poprzez obojętny gaz wypełniający ampulę i skrapla się na dnie ampuley. Decydująca o krystalizacji U_3Bi_4 szybkość odparowywania bizmutu zależy od ciśnienia gazu w ampule i od powierzchni przekroju otworów na drodze dyfuzji bizmutu. Parametry te można określić w próbnym procesie, w sposób szczegółowo opisany w pracy [20].

Innym ważnym parametrem procesu jest temperatura ścianek ampuley. Powinna ona zapewnić prężność par bizmutu w ampule, P_{Bi}^V (śc), większą od



prężności równowagowej Bi nad U_3Bi_4 , $P_{Bi}^{3:4}(1080^\circ C)$, a mniejszą od prężności parcjalnej Bi nad roztworem stopionych metali, P_{Bi}^M :

$$P_{Bi}^M > F_{Bi}^V(\acute{s}c) > P_{Bi}^{3:4}(1080^\circ C). \quad (1)$$

Ścianki ampuły są ogrzewane dzięki promieniowaniu tygla i przewodnictwu gazu obojętnego. W naszym przypadku zależność (1) została spełniona,

gdy przy rozmiarach ampuly przedstawionych na rys. 3b użyto He jako gazu obojętnego (dobre przewodnictwo cieplne). Sposób przygotowania grafitowego tygla i właściwego zamknięcia ampuly opisano szczegółowo w pracy [20].

Kryształy U_3Bi_4 palą się wybuchowo w powietrzu i wszelkie operacje z nimi muszą być wykonywane w atmosferze wolnej od tlenu i pary wodnej. Dlatego wszystkie prace zostały wykonane w boksie w atmosferze czystego helu. Wykryształizowany produkt, po oszlifowaniu zewnętrznej powierzchni, został przebadany za pomocą mikros sondy termoelektrycznej i mikroskopu optycznego. Badania te wykazały jednakową siłę termoelektryczną całego produktu. Jest on porowaty z wyraźnymi granicami ziaren (rzędu 1 mm) w górnej części i lity bez wyraźnych granic ziaren w dolnej części. Po połupaniu dolnej części na kawałki o wielkości ok. 20 mm³, dwa z nich zamknięto hermetycznie w kapsułach aluminiowych i przeprowadzono na nich badania neutronograficzne. Stwierdzono, że są to pojedyncze kryształy o stechiometrii U_3Bi_4 , parametrze sieci $9,38 \pm 0,02 \text{ \AA}$ i mozaikowości mniejszej od $0,06^\circ$.

3. STRUKTURA KRYSTALICZNA I MAGNETYCZNA PNIKTYDKÓW URANU TYPU U_3X_4

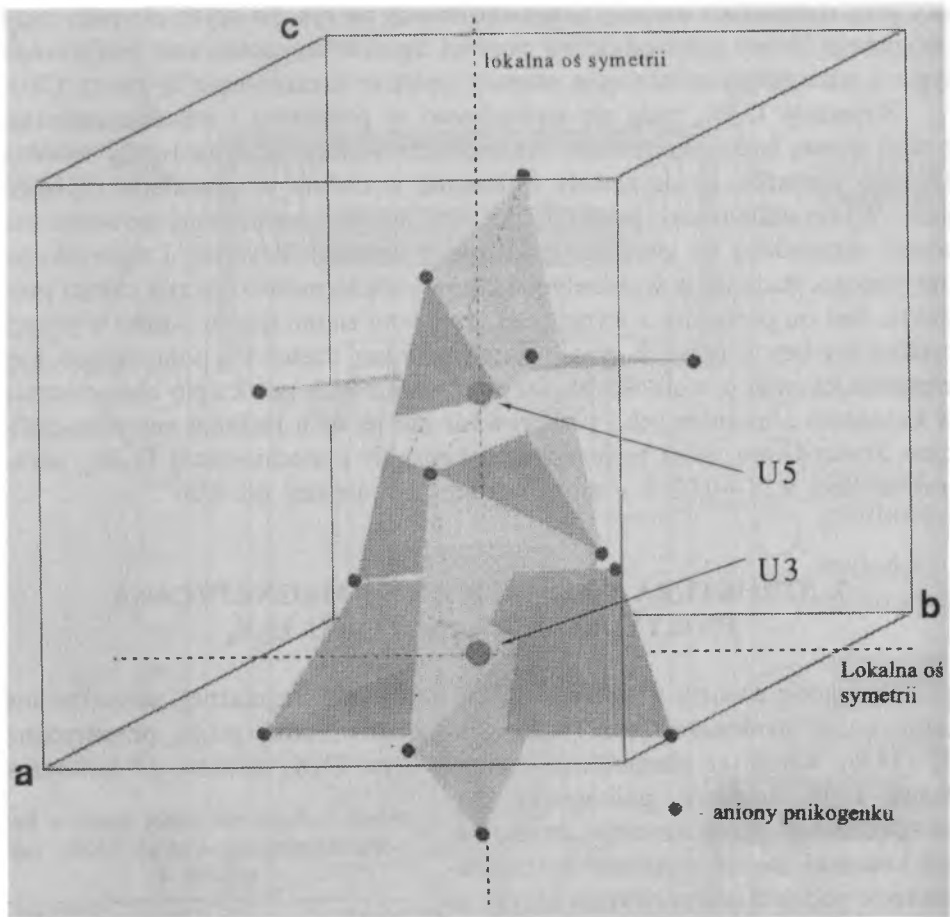
Wszystkie związki z tej rodziny krystalizują w regularnej, przestrzennie centrowanej strukturze typu Th_3P_4 o symetrii opisanej grupą przestrzenną T_h^h ($I\bar{4}3d$). Komórka elementarna związku typu U_3X_4 zawiera 12 kationów uranu i 16 anionów pnikogenku. Po uwzględnieniu przestrzennego centrowania komórki można wyróżnić w strukturze sześć podsieci uranu równoważnych ze względu na symetrię.

Każdy kation sąsiaduje z ośmioma najbliższymi anionami, które są wierzchołkami oktawertykonu (sześcianu) o symetrii punktowej S_4 . Oś $\bar{4}$ każdego oktawertykonu jest równoległa do jednej z głównych osi krystalograficznych. Każdy oktawertykon można podzielić na dwa przynikające się czworościany: jeden wydłużony, a drugi spłaszczony wzdłuż osi $\bar{4}$ (zostało to przedstawione na rys. 4 dla dwóch przykładowych kationów uranu).

Te osobliwości symetrii w związkach typu U_3X_4 zostały w pełni uwzględnione w fenomenologicznym modelu spinowym stworzonym i rozwijanym przez Przystawę i Oleksego [9, 24]. Model ten opisuje anizotropowe oddziaływanie wymienne między najbliższymi sąsiadami, oddziaływanie z zewnętrznym polem magnetycznym oraz lokalnie anizotropowe pole krystaliczne.

Tabela 1. Położenia jonów uranu w komórce elementarnej oraz ich lokalne osie symetrii $\bar{4}$

Jon uranu	x	y	z	Lokalna oś symetrii
U1	3/8	0	1/4	[100]
U2	1/8	0	3/4	[100]
U3	1/4	3/8	0	[010]
U4	3/4	1/8	0	[010]
U5	0	1/4	3/8	[001]
U6	0	3/4	1/8	[001]



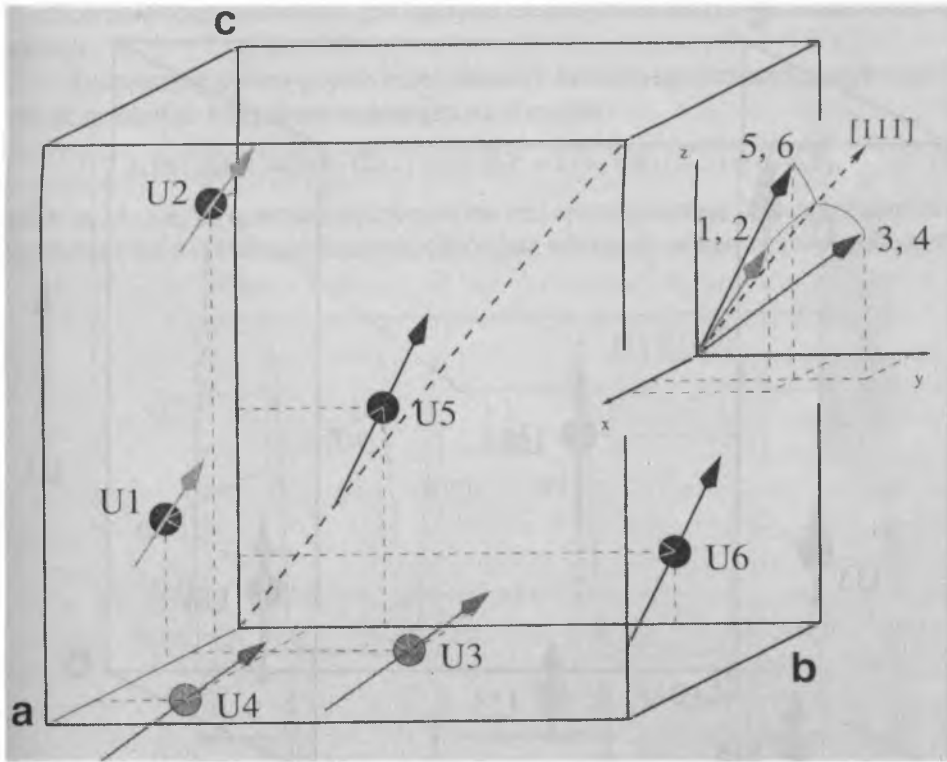
Rys. 4. Ułożenie anionów pnikogenków w sąsiedztwie dwóch kationów uranu: U3 i U5, mających wzajemnie prostopadłe osie lokalnej symetrii

Analiza tego modelu w przybliżeniu średniego pola wykazała [9], że taki układ spinów zlokalizowanych na kationach uranu może porządkować się magnetycznie, a możliwe typy uporządkowania są między innymi następujące:

– Niewspółliniowa struktura magnetyczna typu *C*, o trzech podsieciach i wypadkowym namagnesowaniu wzdłuż osi krystalograficznej typu [111]:

$$\begin{aligned} \mu_1 = \mu_{U1} = \mu_{U2} = (v, w, w), \quad \mu_2 = \mu_{U3} = \mu_{U4} = (w, v, w), \\ \mu_3 = \mu_{U5} = \mu_{U6} = (w, w, v). \end{aligned} \quad (2)$$

Struktura magnetyczna typu *C* została odkryta w U_3P_4 i U_3As_4 [25]. W strukturze tej długości wektorów momentów magnetycznych μ_i wszystkich



Rys. 5. Niewspółliniowa struktura magnetyczna typu C o wypadkowym namagnesowaniu wzdłuż osi krystalograficznej typu [111]

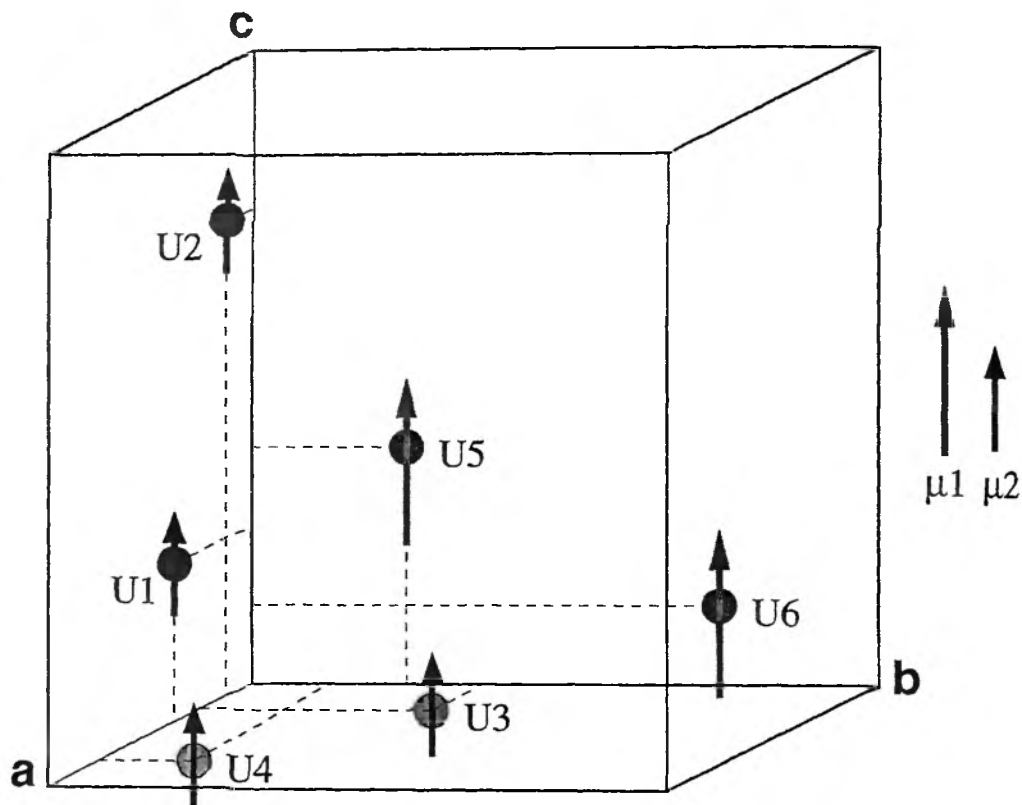
jonów uranu są w danym związku takie same. Leżąc w płaszczyznach typu $\{110\}$ wektory te przyjmują pozycje pomiędzy krawędziami sześcianu a jego główną przekątną i tworzą z nią kąt α . Wartości $\mu_i(\alpha)$ są równe $1,89 \mu_B$ (25°) i $1,42 \mu_B$ (13°) odpowiednio dla U_3P_4 i U_3As_4 [25].

– Współliniowa struktura magnetyczna typu L, o dwu podsieciach i wszystkich momentach równoległych do osi krystalograficznej typu [001]:

$$\mu_1 = \mu_{U5} = \mu_{U6} = (0, 0, v), \quad \mu_2 = \mu_{U1} = \mu_{U2} = \mu_{U3} = \mu_{U4} = (0, 0, w). \quad (3)$$

Taki typ uporządkowania został zaproponowany dla U_3Sb_4 i U_3Bi_4 po analizie wyników badań magnetyzacji U_3Sb_4 w ramach modelu Przystawy [10].

Wykonane ostatnio badania dyfrakcji neutronów na monokryształach U_3Sb_4 i U_3Bi_4 [12] potwierdziły, że związki mają strukturę magnetyczną typu L, a wartości momentów μ_1 i μ_2 są równe $2,14$ i $1,66 \mu_B$ oraz $2,11$ i $1,81 \mu_B$, odpowiednio dla U_3Sb_4 oraz U_3Bi_4 . Badania wykonano przy reaktorze Or-



Rys. 6. Wspólniowa struktura magnetyczna typu L , o dwóch różnych podsięciach i wypadkowym namagnesowaniu wzdłuż osi krystalograficznej typu $[001]$

phée w Laboratorium Léon Brillouin, CE-Saclay we Francji, na czteroosiowym dyfraktometrze 6T2 i na dwuosowym dyfraktometrze na spolaryzowane neutrony 5C1.

4. GIGANTYCZNA ANIZOTROPIA MAGNETYCZNA OPORU ELEKTRYCZNEGO PNIKTYDKÓW U_3X_4

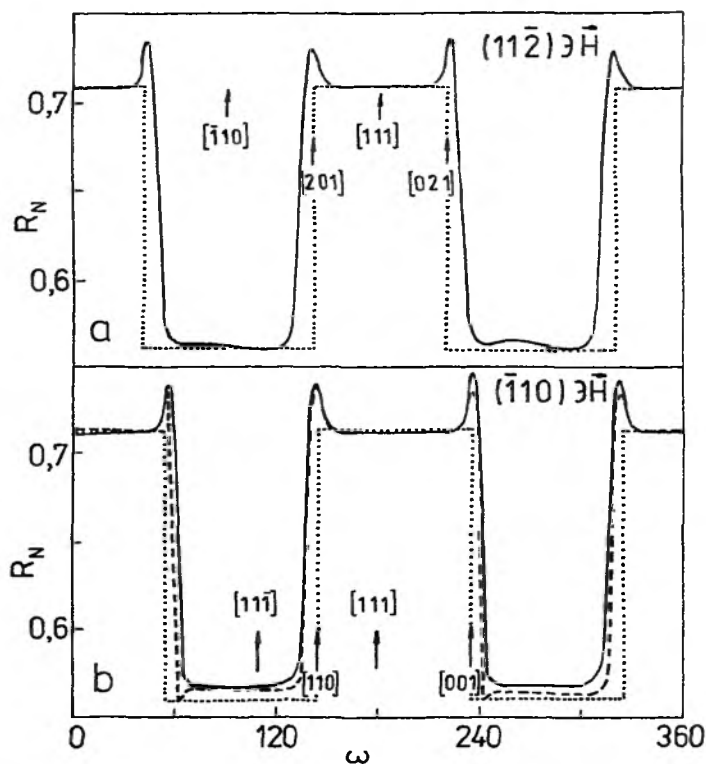
Badania wpływu pola magnetycznego na opór elektryczny monokryształów U_3As_4 [26–28] mierzony konwencjonalnie wzdłuż kierunku $[111]$ pokazały, że opór ulega nasyceniu w polu podłużnym nie przekraczającym 0,1 T i w polu poprzecznym nie przekraczającym 0,4 T. Próbki te obracane w polu o stałym natężeniu wykazują natomiast skokowe zmiany oporu, gdy kierunek pola magnetycznego jest zbliżony do kierunków krystalograficznych równo odległych od najbliższych łatwych magnetycznie kierunków typu $[111]$.

Zachowanie to zilustrowane jest danymi eksperymentalnymi przedstawionymi na rys. 7.

Anizotropię oporu pojedynczej domeny kubicznego ferromagnetyka można przedstawić [29] fenomenologiczną formułą:

$$\rho_a(\alpha_i, \beta_i) = a_0 + a_1(\sum_{i=1,2,3} \alpha_i \beta_i)^2 + 2(a_2 - a_1) \sum_{i \neq j} \alpha_i \beta_i \alpha_j \beta_j, \quad (4)$$

gdzie α_1, α_2 i α_3 są cosinusami kierunkowymi spontanicznego namagnesowania względem osi krystalograficznych. Opór jest mierzony w kierunku określonym



Rys. 7. Zależność oporu U_3As_4 , mierzonego w stałej temperaturze wzdłuż kierunku $[111]$, od kąta między próbką a kierunkiem pola magnetycznego o stałej indukcji $B = 0,69$ T. Pole magnetyczne obracano: a – w płaszczyźnie $(11\bar{2})$, b – w płaszczyźnie $(\bar{1}10)$. Liniami ciągłymi i przerywanymi przedstawiono dane uzyskane na różnych próbkach. Liniami kropkowanymi przedstawiono opór obliczony według równ. (5)

cosinusami kierunkowymi β_1, β_2 i β_3 , natomiast a_0, a_1 i a_2 są stałymi anizotropii.

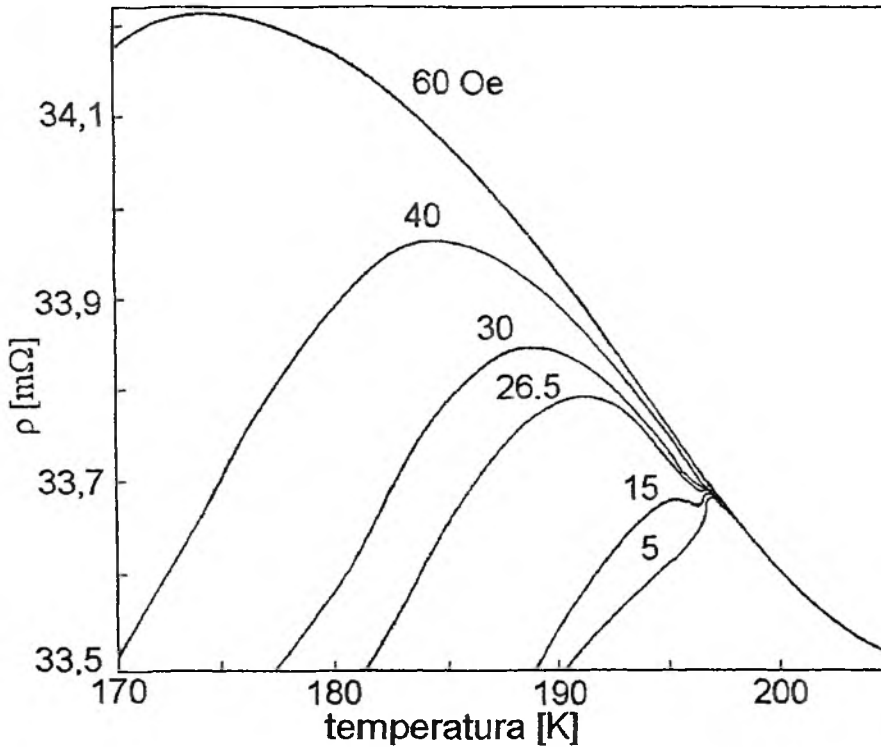
Krzywe kropkowane na rys. 7 przedstawiają tę zależność wyznaczoną dla stałych anizotropii $a_0 + \frac{1}{3}a_1 = 0,600$ oraz $a_2 = 0,166$ (w temp. 78 K) wyrażonych w jednostkach znormalizowanego oporu: $\rho/\rho(T_c, B = 0)$ [28]. Cosinusy

kierunkowe magnetyzacji obliczono przy założeniu, że pole magnetyczne zastosowane w tym eksperymencie nie jest zdolne do wychylenia spontanicznej magnetyzacji z kierunku osi łatwej magnetycznie (tu jest to kierunek [111]). Powoduje ono jednak wzrost objętości tej domeny, której kierunek magnetyzacji (jeden z ośmiu kierunków [111]) jest najbliższy kierunkowi pola magnetycznego, aż osiągnie ona 100% objętości próbki. Oznacza to, że w rozważanym zakresie pól magnetycznych mamy do czynienia jedynie z procesami zmiany objętości jednych domen kosztem objętości innych domen bez wychylania magnetyzacji z ich łatwych kierunków. Jest to zgodne z rezultatami badań magnetycznych, które wskazują, że nawet pola magnetyczne rzędu 2 T nie powodują zauważalnego eksperymentalnie odchylenia spontanicznego momentu magnetycznego z osi magnetycznie łatwej [6]. Dzieje się tak dzięki niskiej energii potrzebnej do przesuwu ścianek domenowych i gigantycznej anizotropii magnetycznej.

Wielkość anizotropii oporu wyliczona została z danych przedstawionych na rys. 7 według formuły $GAMR = 2(\rho^{\parallel} - \rho^{\perp})/(\rho^{\parallel} + \rho^{\perp})$, gdzie ρ^{\parallel} jest oporem w polu podłużnym, a ρ^{\perp} oporem w polu poprzecznym. $GAMR$ jest gigantyczną anizotropią magnetyczną oporu, w tym wypadku równą 22%. $GAMR$ byłaby jeszcze większa, gdyby możliwe było ustawienie spontanicznego momentu magnetycznego w kierunku prostopadłym do osi [111] (równoległej do kierunku prądu). Nawet tak zmierzona $GAMR$ jest o jeden rząd większa niż obserwowana dla niklu [30]. Tak więc obserwowana dla U_3As_4 magnetyczna anizotropia oporu jest źródłem tak wielkiego magnetooporu, jaki charakterystyczny jest dla warstwowych struktur magnetycznych [31] lub też dla takich systemów magnetycznych, jak $Ce(Fe_{0,93}Ru_{0,07})$ [32], gdzie jego źródłem są przemiany metamagnetyczne i gdzie jest on zwany gigantycznym magnetooporem. Dlatego też określamy terminem *gigantyczna* obserwowaną przez nas anizotropię magnetyczną oporu U_3As_4 i jest naturalne, że interesujemy się jej pochodzeniem.

Badania zależności temperaturowych oporu U_3As_4 pokazały, że rozległe maksimum pojawia się poniżej temperatury uporządkowania, gdy opór wzdłuż łatwego kierunku magnetycznego, [111], jest mierzony w podłużnym polu magnetycznym, ρ^{\parallel} , [27]. Maksimum takie nie pojawiło się, gdy opór mierzony był w polu poprzecznym, ρ^{\perp} . Gigantyczna anizotropia magnetyczna oporu została również odkryta w U_3P_4 [28].

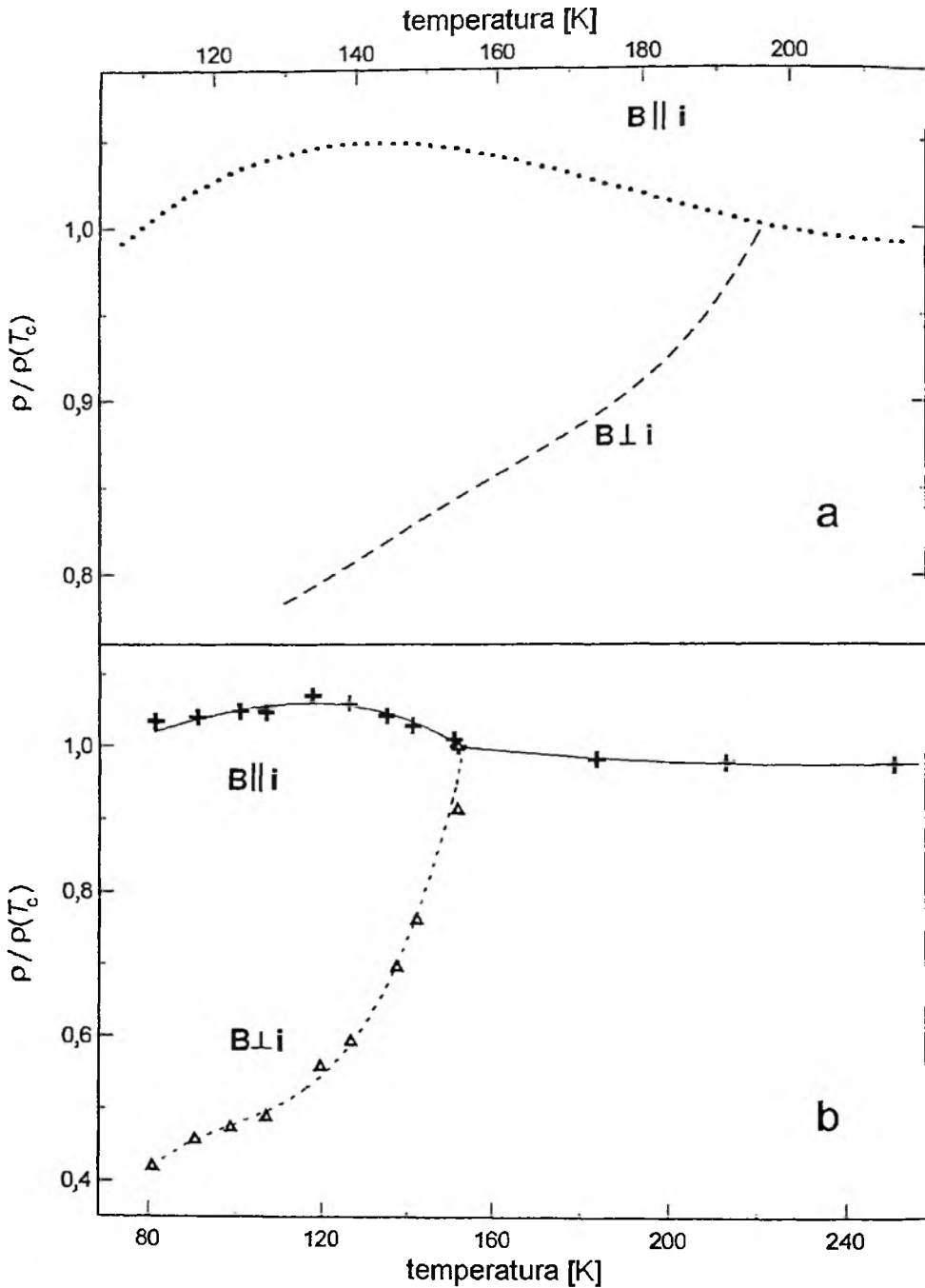
Anizotropia ta była początkowo przypisywana antyferromagnetycznej składowej w niewspółliniowej strukturze magnetycznej przewidywanej dla U_3As_4 i U_3P_4 . Wniosek taki wynikał z podobieństwa maksimum oporu obserwowanego dla tych związków i maksimum pojawiającego się w antyferromagnetykach, jak np. UP_2 , USb_2 [33, 34], a zyskał dodatkowe uzasadnienie po odkryciu, początkowo hipotetycznych, niewspółliniowych struktur magnetycznych zarówno w U_3As_4 , jak i w U_3P_4 [25].



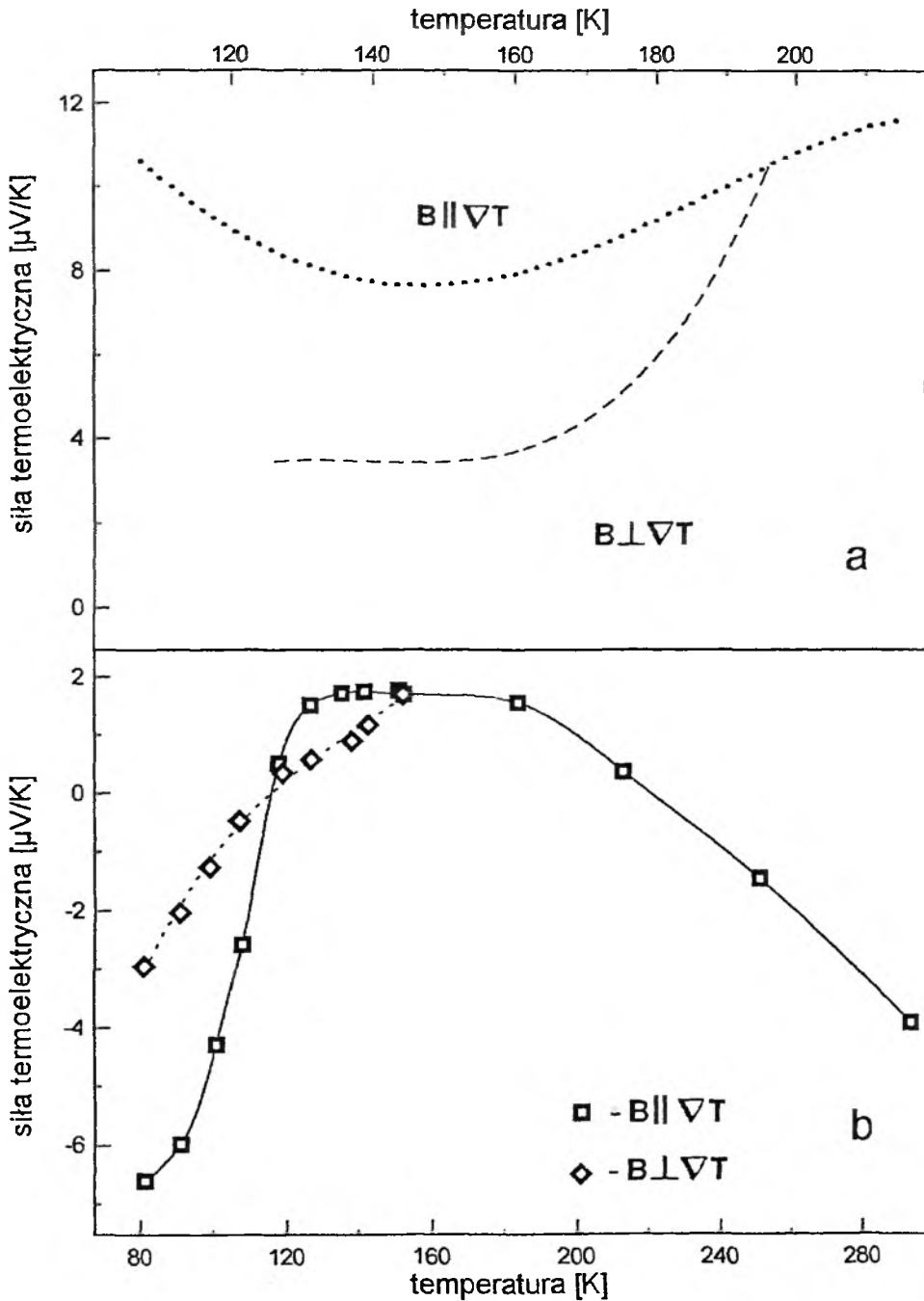
Rys. 8. Maksimum oporu elektrycznego w U_3As_4 mierzonego w kierunku krystalograficznym [111] przy różnych wartościach indukcji zewnętrznego pola magnetycznego, równoległego [27]

U_3Sb_4 i U_3Bi_4 mają struktury magnetyczne współliniowe, co stwarza możliwość weryfikacji hipotezy o antyferromagnetycznym pochodzeniu anizotropii oporu. Tu, ze względu na mniejszą różnicę między momentami magnetycznymi jonów uranu z różnych podsieci magnetycznych, lepszym obiektem do badań jest U_3Bi_4 . Jednak z powodu wielkiej wrażliwości bizmutku na tlen i wilgoć nie udało się zbadać jego magnetooporu. Udało się to natomiast w wypadku U_3Sb_4 , ale wiarygodne wyniki można było uzyskać tylko na próbkach polikrystalicznych, których przygotowanie do badań magnetooporu i siły termoelektrycznej jest dużo łatwiejsze i znacznie mniej czasochłonne niż przygotowanie krystalograficznie zorientowanych próbek monokrystalicznych. Wyniki te porównano z uzyskanymi w identyczny sposób wynikami dla polikrystalicznych próbek U_3As_4 .

Na kolejnych rysunkach 9 i 10 przedstawiono rezultaty badań oporu i siły termoelektrycznej w polu podłużnym i poprzecznym polikrystalicznych próbek U_3As_4 i U_3Sb_4 . Polikrystaliczną próbkę U_3As_4 zbadano w celach porównawczych. Różnice wielkości obserwowanej anizotropii dla U_3As_4 i U_3Sb_4 są tak wydatne, że chociaż wyniki te uzyskano na próbkach polikrystalicznych, ich



Rys. 9. Temperaturowa zależność oporu elektrycznego polikrystalicznych próbek; a – U_3As_4 w podłużnym i poprzecznym polu magnetycznym o indukcji 0,69 T; b – U_3Sb_4 w podłużnym i poprzecznym polu magnetycznym o indukcji 0,85 T



Rys. 10. Temperaturowa zależność siły termoelektrycznej polikrystalicznych próbek; a – U_3As_4 w podłużnym polu magnetycznym o indukcji 0,08 T i w poprzecznym polu magnetycznym o indukcji 0,69 T; b – U_3Sb_4 w podłużnym i poprzecznym polu magnetycznym o indukcji 0,85 T

interpretacja może być w pełni wiarygodna. Szczególną uwagę chcemy zwrócić na to, że w przedstawionym zakresie temperatur *GAMR* rośnie wraz z obniżaniem temperatury i w temperaturze $T = \frac{2}{3}T_c$ wynosi 28% i 75% odpowiednio dla U_3As_4 i U_3Sb_4 . A zatem *GAMR* dla U_3Sb_4 jest ponad dwa i pół raza większa od *GAMR* dla U_3As_4 . Przedstawione na rys. 10 dane siły termoelektrycznej również wskazują na jej ogromną magnetyczną anizotropię, którą przez analogię do anizotropii oporu oznaczamy *GAST*. Niezwykle ważną okolicznością, pomocną w interpretacji uzyskanych wyników, wydaje się obecność równoczesnej inwersji znaków siły termoelektrycznej U_3Sb_4 zarówno w polu podłużnym, jak i poprzecznym.

Aby przedyskutować związek obserwowanej magnetycznej anizotropii własności transportowych pniktydków U_3X_4 z ich strukturami magnetycznymi, chcemy podkreślić tu pewne cechy tych struktur. Przedstawimy niewspółliniową strukturę *C* za pomocą rzutów momentów indywidualnych jonów uranu na oś [111] i na prostopadłą do niej płaszczyznę (111). Wówczas strukturę *C* możemy traktować jako złożenie struktury ferro- i antyferromagnetycznej. Strukturę ferromagnetyczną tworzą równoległe do kierunku [111] składowe momenty równe $1,7 \mu_B$ w U_3As_4 . Strukturę antyferromagnetyczną tworzą składowe równoległe do płaszczyzny (111), których wartość w U_3As_4 jest równa $0,8 \mu_B$. Kąt między tymi składowymi w płaszczyźnie (111) wynosi 120° i kompensują się one wzajemnie. Jednakże antyferromagnetyczne uporządkowanie składowych momentów magnetycznych zachowuje krystalochemiczną periodyczność struktury magnetycznej: rozmiary magnetycznej i niemagnetycznej strefy Brillouina są więc takie same.

A zatem struktura *C* nie może generować efektów oczekiwanych dla nowych granic superstrefy magnetycznej. Możemy natomiast oczekiwać typowego dla ferromagnetycznej anizotropii efektu mniejszego oporu elektrycznego mierzonego poprzecznie do momentu magnetycznego, niż gdy mierzy się go wzdłuż momentu magnetycznego [30]. Antyferromagnetyczne uporządkowanie może ten efekt wzmocnić, jako że elektron poruszający się w płaszczyźnie równoległej do składowych momentu magnetycznego poddany jest działaniu zmiennego pola magnetycznego tych momentów. Oczekujemy więc od ferromagnetycznej składowej struktury magnetycznej zwiększenia oporu wzdłuż osi [111] i zmniejszenia go w płaszczyźnie (111). Dla antyferromagnetycznej składowej struktury oczekujemy efektu odwrotnego.

Przedstawione na rys. 9 dane oporu elektrycznego U_3As_4 w polu magnetycznym podłużnym i poprzecznym wskazują jednoznacznie, że efekt anizotropii magnetycznej oporu elektrycznego pochodzący od ferromagnetycznej składowej struktury magnetycznej jest wyraźnie dominujący.

Z kolei strukturę *L* możemy przedstawić jako złożenie dwu współliniowych struktur ferromagnetycznych, jednej zbudowanej z jednakowych momentów magnetycznych wszystkich jonów uranu równoległych do osi sześcianu, dla U_3Sb_4 równych $1,66 \mu_B$, i drugiej powiększającej o $0,48 \mu_B$ momenty

jednej trzeciej jonów uranu U_3Sb_4 należących do tej samej podsięci. W świetle przedstawionej dyskusji oczekujemy, że obie te podsięci będą wzajemnie wzmacniać, a nie osłabiać oczekiwane efekty anizotropii własności transportowych. Jeżeli zaniedbamy nie znane nam, ale możliwe różnice struktury elektronowej U_3As_4 i U_3Sb_4 , to na podstawie *GAMR* większej dla U_3Sb_4 , a widocznej na rys. 9, możemy stwierdzić, że wprawdzie główne składowe ferromagnetyczne struktur obu związków mają dominujący wpływ na obserwowaną *GAMR*, ale nie możemy wykluczyć moderującego ten efekt wpływu dodatkowych składowych obu struktur.

Pomimo tego, że spinowy model Przystawy i Oleksego doskonale opisuje magnetyzację i magnetyczne struktury w U_3As_4 [11, 25, 35] i w U_3Sb_4 [9, 10, 12], to zarówno zależność temperaturowa oporu tych związków w stałym polu magnetycznym, jak i obserwowane nasycanie się oporu w rosnącym polu magnetycznym, są niezgodne z teoretycznie przewidzianym wpływem pola magnetycznego na fluktuacje zlokalizowanego momentu magnetycznego [36]. Istnieje natomiast bardzo wiele przesłanek przemawiających za zastosowaniem modelu wędrujących elektronów do wyjaśnienia obecności *GAMR* w tej grupie związków. Poczynając od podejścia Sandratskiego i Küblera [16, 17], efektów hybrydyzacji przewidzianych dla tych związków przez Kasuyę [37], a obserwowanych w eksperymentach spektroskopii optycznej [38] i efektu de Haasa van Alphen na U_3P_4 i U_3As_4 [14, 15, 39], a na badaniach magnetooporu U_3As_4 w wysokich polach i niskich temperaturach kończąc [40].

Wyniki ostatniego z wymienionych tu eksperymentów wykazały, że zachowanie się magnetooporu U_3As_4 odpowiedzialne są spinowo spolaryzowane pasma dziurowe i elektronowe, i że polaryzacja tych pasm zmienia się przy przejściu od struktury *C*, występującej w polach mniejszych od 19,5 T, do struktury *L* w polach większych. Założenie obecności podobnego typu elementu w strukturze pasmowej U_3Sb_4 jest niezbędne do wyjaśnienia pokazanej na rys. 10 inwersji znaku siły termoelektrycznej i temperaturowej zależności *GAST* poniżej T_c . Tak więc wydaje się, że naszkicowane poniżej pasmowe podejście najlepiej wyjaśni przyczyny gigantycznej anizotropii własności transportowych omawianej grupy związków.

Smit [41] był pierwszym, który zauważył, że oddziaływania spinowo-orbitalne mogą być źródłem *GAMR*. Od tego czasu na tej bazie konstruowane są coraz bardziej skomplikowane modele opisujące *GAMR* w ramach dwupasmowego modelu s-d (por. [42]). W tym podejściu jedno z najprostszych wyrażeń do opisu *GAMR* proponują Campbell, Fert i Jaoul [43]:

$$GAMR \equiv \frac{\rho^{\parallel}(B) - \rho^{\perp}(B)}{\bar{\rho}(B)} \Big|_{B \rightarrow 0} = \gamma \left(\frac{\rho^{\downarrow}}{\rho^{\uparrow}} - 1 \right), \quad (5)$$

gdzie γ oznacza sprzężenie spinowo-orbitalne, które podwyższa hybrydyzację stanów elektronowych o różnej orientacji spinów, natomiast ρ^{\uparrow} i ρ^{\downarrow} są opor-

nościami dwu spinowych podsystemów. Bardziej rygorystyczny, bezparametrowy, teoretyczny opis *GAMR* przedstawiony przez Banharta i Eberta [42] potwierdził generalne założenie, że to oddziaływania spinowo-orbitalne prowadzą do powstania *GAMR* głównie dzięki hybrydyzacji pomiędzy stanami o różnej orientacji spinowej.

Podziękowanie

Praca wykonana częściowo za fundusze przyznane przez Komitet Badań Naukowych w ramach grantu nr KBN-2 P302 173 06.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] W. Trzebiatowski, R. Troć, Bull. Acad. Pol. Sci., Ser. Sci. Chim., 1963, **11**, 661.
- [2] W. Trzebiatowski, [w:] *Magnetismus*, VEB, Leipzig 1967, s. 88.
- [3] W. Trzebiatowski, A. Sępichowska, A. Zygmunt, Bull. Acad. Pol. Sci., Ser. Sci. Chim., 1964, **12**, 687.
- [4] W. Trzebiatowski, A. Zygmunt, *ibid.*, 1966, **14**, 495.
- [5] Z. Henkie, Roczniki Chem., 1968, **42**, 363.
- [6] K. P. Belov, Z. Henkie, A. S. Dmitrievskii, R. Z. Levitin, W. Trzebiatowski, Zh. Eksp. Teor. Fiz., 1973, **64**, 1351.
- [7] W. Trzebiatowski, Z. Henkie, K. P. Belov, A. S. Dmitrievskii, R. Z. Levitin, Y. F. Popov, *ibid.*, 1971, **61**, 1522.
- [8] C. F. Buhner, J. Phys. Chem. Solids, 1969, **30**, 1273.
- [9] Z. Henkie, R. Maślanka, C. Oleksy, J. Przystawa, F. R. de Boer, J. J. M. Franse, J. Magn. Magn. Mat., 1987, **68**, 54.
- [10] R. Maślanka, Z. Henkie, J. J. M. Franse, R. Verhoev, C. Oleksy, J. Przystawa, Physica B, 1989, **159**, 181.
- [11] K. Bakker, P. Wiśniewski, Z. Henkie, J. J. M. Franse, C. Oleksy, J. Magn. Magn. Mat., 1995, **140–144**, 1427.
- [12] A. Gukasov, P. Wiśniewski, Z. Henkie, J. Phys.: Cond. Matt., 1996, **8**, 10589.
- [13] C. Oleksy, J. Przystawa, Journal of Physical Studies, 1997, **1**, 1.
- [14] Y. Inada, H. Aono, N. Takeda, N. Sato, A. Sawada, M. Suzuki, T. Suzuki, T. Komatsubara, Physica B, 1993, **186–188**, 761.
- [15] Y. Inada, H. Aono, A. Ishiguro, N. Sato, A. Sawada, T. Komatsubara, D. Kaczorowski, R. Troć, *ibid.*, 1994, **194–196**, 1173.
- [16] L. M. Sandratskii, J. Kübler, Phys. Rev. Lett., 1995, **75**, 946.
- [17] L. M. Sandratskii, J. Kübler, Physica B, 1996, **217**, 167; informacja prywatna.
- [18] Z. Henkie, P. J. Markowski, J. Cryst. Growth, 1977, **43**, 303.
- [19] A. E. Van Arkel, Metallwirtschaft 1934, **13**, 405; Physica 1924, **3**, 76.
- [20] Z. Henkie, P. Wiśniewski, A. Gukasov, J. Cryst. Growth 1997, **172**, 459.
- [21] Z. Henkie, A. Misiuk, Kristal und Technik, 1979, **14**, 539.
- [22] Z. Henkie, [w:] *6th International Symp. High-Purity Materials in Science and Technology – Supplement*, red. A. Drescher, Dresden 1985, s. 105.
- [23] P. Chiotti, V. V. Akhachinskij, J. Ansara, [w:] *The Actinide Binary Alloys*, red. V. Medvedev, M. H. Raud, E. F. Westrum, Jr., F. L. Oetting, part 5, International Atomic Energy Agency, Vienna 1981, s. 368.

- [24] C. Oleksy, *Acta Phys. Polon. A*, 1984, **66**, 665.
- [25] P. Burllet, J. Rossat-Mignod, R. Troć, Z. Henkie, *Solid State Commun.*, 1981, **39**, 74.
- [26] Z. Henkie, J. Klamut, *Phys. Stat. Sol. (a)*, 1973, **20**, K 69.
- [27] Z. Henkie, *J. Klamut Physical B*, 1977, **86–88**, 991.
- [28] Z. Henkie, *ibid.*, 1980, **102**, 329.
- [29] J. P. Jan, [w:] *Solid State Physics*, vol. 5, red. F. Seitz, D. Turnbull, 1957, s. 1.
- [30] J. G. Fakidov, N. P. Grazhdankina, *Dokl. Akad. Nauk* 1950, **76**, 847.
- [31] A. Fert, P. Grünberg, A. Barthélémy, F. Petroff, W. Zinn, *J. Magn. Magn. Mat.* 1995, **140–144**, 1.
- [32] H. P. Kunkel, X. Z. Zhou, P. A. Stampe, J. A. Cowen, G. Williams, *Phys. Rev. B*, 1996, **53**, 15099.
- [33] Z. Henkie, W. Trzebiatowski, *Phys. Stat. Sol.*, 1969, **35**, 827.
- [34] Z. Henkie, R. Maślanka, P. Wiśniewski, R. Fabrowski, P. J. Markowski, J. J. M. Franse, M. van Sprang, *J. Alloys Comp.*, 1992, **181**, 267.
- [35] R. Troć, J. Sznajd, P. Novotný, T. Mydlarz, *J. Magn. Magn. Mat.*, 1981, **23**, 129.
- [36] H. Yamada, S. Takada, *Progr. Theor. Phys.*, 1972, **48**, 1828. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 1973, **34**, 51; *Progr. Theor. Phys.* 1973, **49**, 1401.
- [37] K. Tagekahara, A. Yanase, T. Kasuya [w:] *Crystalline Electric Fields and f-electron Magnetism*, red. R. P. Guertin, W. Suski, Z. Żolnierek, Plenum Press, New York 1982, s. 533.
- [38] J. S. Schoenes, M. Küng, R. Hauert, Z. Henkie, *Solid State Commun.* 1983, **47**, 23.
- [39] Z. Henkie, W. R. Johanson, A. J. Arko, G. W. Crabtree, C. Bazan, *Phys. Rev. B*, 1983, **28**, 4198.
- [40] K. Bakker, P. Wiśniewski, Z. Henkie, J. J. M. Franse, *Acta Phys. Polon. A*, 1994, **85**, 245.
- [41] J. Smit, *Physica*, 1951, **16**, 612.
- [42] J. Banhart, H. Ebert, *Europhys. Lett.*, 1995, **32**, 517.
- [43] I. A. Campbell, A. Fert, O. Jaoul, *J. Phys. C*, 1970, **3**, S95.

REGULAMIN DLA AUTORÓW

„Wiadomości Chemiczne” publikują artykuły referatowe, nie oryginalne prace doświadczalne, dotyczące wszystkich dziedzin chemii i nie drukowane przedtem w innych czasopismach. Artykuły wydrukowane w „Wiadomościach Chemicznych” nie mogą być bez zgody Redakcji drukowane w innych czasopismach. Treść artykułów powinna odpowiadać stanowi wiedzy w chwili pisania artykułu. Piśmiennictwo cytowane powinno uwzględniać najnowsze prace krajowe i zagraniczne z dziedziny, której dotyczy artykuł.

Maszynopisy (wydruki komputerowe) należy nadsyłać do Redakcji w **dwóch egzemplarzach**: oryginał i kopia lub kserokopia pisana jednostronnie, z zachowaniem podwójnej interlinii i marginesu szerokości 5 cm z lewej strony; pierwszy wiersz akapitu należy zaznaczyć wcięciem na 5 uderzeń w klawisz.

Pod tytułem polskim należy umieścić tytuł w języku angielskim, adres autora oraz obszerne streszczenie w języku angielskim (do 2 stron maszynopisu z cytowaniem piśmiennictwa i odsyłaczami do tabel i rysunków w tekście).

Artykuły należy opracowywać zwięźle i nie zamieszczać szczegółów, odsyłając czytelnika do piśmiennictwa oryginalnego. Maszynopis nie powinien przekraczać 25 stron, wraz z tabelami i wykazem piśmiennictwa, lub 100 stron, jeśli jest monografią przeznaczoną do druku w „Bibliotece Wiadomości Chemicznych”. W wypadku prac wykonywanych za pomocą komputera, proszę zwrócić szczególną uwagę na jakość wydruku i czytelność wzorów. Jeśli nie będą wyraźne, to artykuł **nie będzie przyjęty do Wydawnictwa**. Redakcja prosi – jeżeli to możliwe – o dołączenie dyskietki z tekstem pracy wraz z informacją o używanym edytorze (i jego wersji). Redakcja zapewnia zwrot dyskietki.

Rysunki (mogą być kolorowe) należy nadsyłać w dwóch egzemplarzach (oryginały i kopie lub kserokopie). Oryginały rysunków muszą mieć taką formę graficzną, by nadawały się do reprodukcji. Na odwrotnej stronie należy podać ołówkiem nazwisko autora i numer rysunku i ten sam numer zaznaczyć w odpowiednim miejscu maszynopisu. Na osobnym arkuszu dołączyć podpisy pod rysunkami. **Wzory chemiczne i schematy reakcji chemicznych, których nie można w prosty sposób napisać na maszynie**, powinny być wpisane ręcznie, w odpowiednich miejscach tekstu. Niezależnie od tego **do pracy należy dołączyć jeden komplet wzorów i schematów narysowanych oddzielnie w formie nadającej się do reprodukcji**.

Tabele należy ponumerować cyframi arabskimi oraz podać ich tytuł.

Piśmiennictwo zestawia się w kolejności cytowania w tekście: powinno ono zawierać kolejno inicjały imion i nazwisko, skrót tytułu czasopisma zgodny z przyjętymi normami, rok wydania, tom podkreślony i numer pierwszej strony cytowanej pracy. Wykaz skrótów ważniejszych czasopism chemicznych jest podany w „Wiadomościach Chemicznych”, 1989, 43, 979. Jeśli część piśmiennictwa zebrana jest w monografiach lub innych wydawnictwach, nie należy podawać szczegółowo wykazu tego piśmiennictwa, lecz cytować odnośne wydawnictwo.

O przyjęciu pracy do druku decyduje Komitet Redakcyjny. **Maszynopisy nie odpowiadające podanym warunkom nie będą przez Komitet rozpatrywane**. Artykuły nie zakwalifikowane do druku Redakcja zwraca, zachowując kopię maszynopisu. Autorzy przeprowadzają jedynie korektę tekstu. Po zakwalifikowaniu pracy do druku nie będą uwzględniane żadne poprawki rysunków.

Honoraria za wydrukowane prace są wypłacane wyłącznie tym Autorom, których artykuły zostały zamówione przez Redakcję. Autorzy wydrukowanych prac otrzymują bezpłatnie 20 nadbitek.

WYBRANE DANE O INSTYTUCIE

Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych im. W. Trzebiatowskiego
we Wrocławiu

Adres: ul. Okólna 2
50-950 WROCLAW 2
skr. poczt. 937

Telefony:
Centrala: (48-71) 343 50 21
(48-71) 44 32 06
(48-71) 44 32 00
Dyrektor: (48-71) 44 64 84
Fax: (48-71) 44 10 29
Telex: 0712 777 int pl
E-mail: intibs@highscreen.int.pan.wroc.pl
intibs@apollo.int.pan.wroc.pl
Internet: <http://www.int.pan.wroc.pl>

KIEROWNICTWO INSTYTUTU

Dyrektor Instytutu – prof. dr hab. **Józef Sznajd**
Zastępca Dyrektora ds. Naukowych – prof. dr hab. **Maria Suszyńska**
Zastępca Dyrektora ds. Administracyjnych – mgr **Teresa Matuszczak**
Główny Księgowy – mgr **Zdzisława Borkowska**
Pełnomocnik Dyrektora ds. Technicznych i Aparatury – dr **Sławomir Macalik**
Pełnomocnik Dyrektora ds. Upowszechniania Nauki – dr **Marek Wołczyr**

ZAKŁADY NAUKOWE INSTYTUTU I ICH KIEROWNICY

Zakład Przewodnictwa Ciepłego i Kriokryształów (doc. dr hab. A. Jeżowski)
Zakład Kriotermometrii (dr. A. Lipiński)
Zakład Badań Nadprzewodników (prof. dr hab. J. Klamut)
Zakład Fizykochemii Nadprzewodników (prof. dr hab. A. Zygmunt)
Zakład Materiałów Specjalnych (prof. dr hab. R. Horyń)
Zakład Badań Magnetycznych (prof. dr hab. R. Troć)
Zakład Magnetycznego Rezonansu Jądrowego (doc. dr hab. O. Żogał)
Zakład Wodorków Metali (prof. dr hab. H. Drulis)
Zakład Transportu Elektronowego (prof. dr hab. Z. Henkie)
Zakład Krystalografii (doc. dr hab. A. Pietraszko)
Zakład Dyfraktometrii Proszkowej (doc. dr hab. R. Kubiak)
Zakład Realnej Struktury Kryształów (prof. dr hab. M. Suszyńska)
Zakład Spektroskopii Molekularnej (doc. dr hab. J. Baran)
Zakład Spektroskopii Ciała Stałego (prof. dr hab. J. Hanuza)
Zakład Spektroskopii Stanów Wzbudzonych (prof. dr hab. W. Stręk)
Zakład Spektroskopii Materiałów Laserowych (doc. dr hab. W. Ryba-Romanowski)
Zakład Katalizy (prof. dr hab. J. Wrzyszczyk)
Zakład Fizyki i Chemii Powierzchni (dr J. Jabłoński)
Zakład Kriochemii Radiacyjnej (prof. dr hab. J. Kaleciński)
Zakład Teorii Metali (prof. dr hab. H. Stachowiak)
Zakład Teorii Magnetyków i Przejść Fazowych (prof. dr hab. J. Sznajd)
Zakład Teorii Nadprzewodnictwa i Nadciekłości (doc. dr hab. T. Kopeć)

WYBRANE KONFERENCJE I SZKOŁY ZORGANIZOWANE PRZEZ INSTYTUT

- Doroczne ogólnopolskie Konwersatoria Krystalograficzne zapoczątkowane w 1956 r.
- Ogólnopolskie Szkoły Krystalograficzne (dawniej – Rentgenografii Strukturalnej).
- Międzynarodowe spotkania w dziedzinie strukturalnie wrażliwych właściwości dielektryków organizowane przez kilkanaście lat pod kierunkiem prof. J. Z. Damma.
- VI Międzynarodowa Konferencja Fizyki i Techniki Niskich Temperatur – Wrocław (1967). Pierwsza konferencja organizowana przez Instytut.
- II Międzynarodowa Konferencja Struktury Elektronowej Aktywności – Wrocław (1976).
- XI Międzynarodowy Kongres Krystalograficzny – Warszawa (1978). Wyrazem międzynarodowego uznania dla krystalografów wrocławskich było powierzenie im organizacji części naukowej tej imprezy.
- *Phase Transitions and Critical Phenomena* (10 szkół zorganizowanych od 1978 r.).
- *Middle European Cooperation in Statistical Physics (MECO)* (doroczne konferencje, Instytut organizował je w latach: 1978 – Boszkowo i 1988 – Karpacz).
- III Międzynarodowa Konferencja Pola Krystalicznego w Materialach 5f-elektronowych – Wrocław (1982).
- Konferencja Naukowa z okazji 100 rocznicy skroplenia tlenu przez Z. Wróblewskiego i K. Olszewskiego, Kraków–Wrocław (1983).
- Międzynarodowa Konferencja *Hydrogen in metals* (1983).
- Zjazd Polskiego Towarzystwa Badań Radiacyjnych – Wrocław (1983).
- *International Conference on Rare Earth Spectroscopy* – Wrocław (1984).
- X Europejska Konferencja Krystalograficzna – Wrocław (1986).
- Ogólnopolskie Seminarium nt. Nadprzewodnictwa Wysokotemperaturowego (odbywa się co roku w różnych ośrodkach kraju, także we Wrocławiu).
- Francusko-Polskie Dni Katalizy – Wrocław (1988).
- *International School on Excited States of Transition Elements* (Książ – 1988, Karpacz – 1991 i Kudowa – 1994).
- *International Congress of Magnetism* – Warszawa (1994).
- *National Conference on Molecular Spectroscopy* (with international participation) (1991, 1993, 1995).
- I Polsko-Amerykańska Konferencja nt. Nadprzewodnictwa Wysokotemperaturowego – Jamrozowa Polana koło Dusznik (1995).
- 26^{ème} Journées des Actinides (Wrocław, 1996).

NAJWAŻNIEJSZE KSIĄŻKI NAPISANE PRZEZ PRACOWNIKÓW INSTYTUTU

- B. Staliński, *Magnetochemia*, PWN, 1996.
- W. Romanowski, *Metale w stanie wysokiej dyspersji*, PWN, 1979, oraz wydania: niemieckie (1982) i angielskie (1987).
- J. Klamut, K. Durczewski, J. Sznajd, *Wstęp do fizyki przejść fazowych*, Ossolineum, 1978.
- M. Suszyńska, *Wybrane zagadnienia z fizyki defektów sieciowych*, Ossolineum, 1990.
- J. Mulać, Z. Gajek, *Efektywny potencjał pola krystalicznego*, Ossolineum, 1992.
- J. Klamut, J. Z. Damm (eds.), *Physics and Chemistry of Solids. Select Topics* (1, 2, 3), Ossolineum, 1987.
- R. Troć, W. Suski, *Landolt-Börnstein Handbook of Magnetic Properties of Actinide Elements and Their Compounds*, Springer-Verlag, 1991, 1993.
- A. Jeżowski, J. Klamut, *Thermal Conductivity of High-Temperature Superconductors*, ed. A. Nerlikar, Nova Sci. Publ., 1990.
- J. Rafałowicz, *History of Cryogenics in Poland*, ed R. G. Scurlock, Clarendon Press 1992.
- E. Gałdecka, *X-ray Diffraction Methods of Lattice Parameters Measurements: Single Crystals*, [w:] *International Tables for Crystallography*, Kluwer, 1992.
- H. Stachowiak, A. Rubaszek, *Electron-Positron Interaction in Jellium and Real Metallic Systems*, [w:] *Positron at Metallic Surfaces*, Trans. Tech. Publ., 1993.

**DO CZYTELNIKÓW
„WIADOMOŚCI CHEMICZNYCH”**

Redakcja miesięcznika PTCh „Wiadomości Chemiczne” zawiadamia, że wysokość prenumeraty rocznej „Wiadomości Chemicznych” za 1997 r. ustaliliśmy na 48 zł dla instytucji i nie zrzeszonych prenumeratorów indywidualnych oraz 24 zł dla bibliotek szkół średnich i podstawowych. Należność za prenumeratę prosimy przekazywać na konto:

Bank Przemysłowo-Handlowy S.A.
I Oddział we Wrocławiu
pl. Powstańców Śl. 9, 53-316 Wrocław
Redakcja „Wiadomości Chemicznych”
Nr 10601679-060280-27000-520101

Prenumerata „Wiadomości Chemicznych” dla członków PTCh, połączona z opłatą składek członkowskich, jest znacznie niższa i przedstawia się następująco:

- prenumerata „Wiadomości Chemicznych” na rok 1997 wraz ze składką członkowską, w ramach której dostarczany jest „Orbital”, wynosi 32 zł (składka – 25 zł, prenumerata – 7 zł);
- emeryci oraz nauczyciele szkół średnich i podstawowych płacą 19,50 zł (składka – 12,50 zł, prenumerata – 7 zł);
- dla studentów, członków PTCh, składka wraz z prenumeratą „Wiadomości Chemicznych” wynosi 15 zł (składka – 8 zł, prenumerata – 7 zł).

Członkowie PTCh, którzy zechcą zaprenumerować „Wiadomości Chemiczne” na podanych tu warunkach, proszeni są o wnoszenie opłat na konto:

PTCh Warszawa, ul. Freta 16
BG IV O/Warszawa, nr 10401019-6594-132

Redakcja „Wiadomości Chemicznych”

SPIS TREŚCI

Paweł E. TOMASZEWSKI: 30-lecie Instytutu Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych Polskiej Akademii Nauk	435
Roman S. INGARDEN: Moja przygoda z niskimi temperaturami	443
Kazimierz ŁUKASZEWICZ: Pradzieje i geneza Instytutu	451
Jan KLAMUT: Średniowiecze Instytutu	461
Józef SZNAJD: Dzień dzisiejszy Instytutu	477
Henryk DRULIS: Przejścia metal-izolator lub metal-półprzewodnik w wodorkach lantanowców	491
Mirosław ZAWADZKI: Tlenki i wodorotlenki glinu o strukturze nanometrycznej	499
Krzysztof HERMANOWICZ: Własności spektroskopowe jonu $\text{Cr}(\text{CN})_6^{3-}$ domieszkowanego w solach prostych	511
Roman HORYŃ, Marek WOŁCYRZ, Zbigniew BUKOWSKI: Przemiany strukturalne w $\text{BiLa}_2\text{O}_{4,5+\delta}$	533
Adam PIETRASZKO: Struktura krystaliczna i przemiany fazowe w kryształach przewodnika protonowego $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$	553
Piotr WIŚNIEWSKI, Zygmunt HENKIE: Otrzymywanie kryształów pniktydków uranu o składzie U_3X_4 oraz magnetyczna anizotropia ich oporu elektrycznego	571

W NASTĘPNYM ZESZYCIE UKAŻĄ SIĘ:

- Zbigniew Paweł ZAGÓRSKI: Radon
- Szczepan ROSZAK, Henryk CHOJNACKI: Efekty relatywistyczne w układach atomowych i molekularnych
- Stanisław MISZTAŁ, Maria H. PALUCHOWSKA: Receptory serotoninowe typu 5-HT₃
- Krzyszyna BOGDANOWICZ-SZWED, Małgorzata KRASODOMSKA, Wojciech KRASODOMSKI: Reakcje domino w syntezie organicznej
- Czesław WAWRZEŃCZYK: Czynniki antyjuwenilne
- Wiesław ŻYRNICKI, Jolanta BORKOWSKA-BURNECKA: Analiza pierwiastków śladowych w próbkach biologicznych – wybrane problemy
- A. VOELKEL, J. FALL: Parametr rozpuszczalności – wyznaczenie i zastosowanie
- Felieton naukowy**
- Ignacy Z. SIEMION: Notatki chaotyczne. XV. O Jakubie Natansonie
- Kronika**
- Nowe wydawnictwa
- Listy do Redakcji