WIADOMOŚCI *chemiczne* 2014, **68**, 5-6
PL ISSN 0043-5104

KRYSTALOGRAFIA WYSOKICH CIŚNIEŃ, CZYLI JAK ZOBACZYĆ STRUKTURĘ MATERII… GŁĘBIEJ

HIGH-PRESSURE CRYSTALLOGRAPHY: HOW TO SEE THE STRUCTURE OF MATERIALS… DEEPER

Anna Olejniczak, Kamil Dziubek, Damian Paliwoda, Witold Zieliński, Marcin Podsiadło, Andrzej Katrusiak*

Wydział Chemii
Uniwersytet im. Adama Mickiewicza
ul. Umultowska 89b, 61-614 Poznań
**e-mail: katran@amu.edu.pl*

Abstract
Wprowadzenie
1. Komora diamentowa i kalibracja ciśnienia
2. Polimorfizm wysokociśnieniowy
3. Wysokociśnieniowe solwaty
4. Polimorfizm pierwiastków chemicznych (alotropia)
5. Materiały supertwarde
6. Biopolimery w wysokim ciśnieniu
7. Materiały porowate i zeolity
Podsumowanie
Piśmiennictwo cytowane

Prof. Andrzej Katrusiak jest kierownikiem Zakładu Chemii Materiałów na Wydziale Chemii UAM i wokół tematu chemii materiałów skupia swoje zainteresowania. Specjalizuje się w zagadnieniach termodynamiki chemicznej, przemianach fazowych, wpływie wysokiego ciśnienia na strukturę materiałów, zastosowań wysokiego ciśnienia w analizie kryształów, dyfraktometrii, polimorfizmu, wysokociśnieniowych reakcji i solwatacji, oddziaływań międzycząsteczkowych i jonowych w kryształach, zmianie właściwości elastycznych materiałów pod wpływem ciśnienia i temperatury. Interesują go szczególnie struktury z elementami bistabilnymi. Od lat intensywnie rozbudowuje laboratorium wysokociśnieniowe – powstaje tu oryginalny sprzęt i oprogramowanie komputerowe do prowadzenia wysokociśnieniowych pomiarów dyfraktometrycznych. A. Katrusiak opublikował około 400 prac naukowych i współredagował 2 książki; wypromował 11-stu doktorów i 46-ciu magistrów. Obecnie jest członkiem Advisory Board czasopisma CrystEngComm i został nominowany na przewodniczącego Komisji Wysokich Ciśnień przy Międzynarodowej Unii Krystalograficznej.

Dr Kamil Dziubek jest pracownikiem Wydziału Chemii UAM w Poznaniu. Interesuje się wysokociśnieniową syntezą oraz badaniami strukturalnymi i spektroskopowymi materiałów funkcjonalnych. Jest konsultantem Komisji Wysokiego Ciśnienia Międzynarodowej Unii Krystalograficznej i członkiem rady Europejskiego Zrzeszenia Krystalograficznego. W latach 2014-2017 jako laureat programu Mobilność Plus Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego będzie stażystą w Europejskim Laboratorium Spektroskopii Nieliniowej LENS we Florencji, gdzie zamierza zająć się syntezą wielofunkcyjnych nanokompozytów hybrydowych typu zeolit/polimer.

Dr Anna Olejniczak jest adiunktem na Wydziale Chemii UAM w Poznaniu. Pracę magisterską oraz doktorską wykonywała w Zakładzie Chemii Materiałów, gdzie obecnie kontynuuje swoje badania. Jej zainteresowania obejmują syntezę nowych materiałów w warunkach ekstremalnych, w szczególności badania ferroelektryków oraz relaksorów organicznych oraz ich potencjalne zastosowanie w praktyce.

Dr Marcin Podsiadło jest adiunktem na Wydziale Chemii UAM w Poznaniu w Zakładzie Chemii Materiałów. Jego praca naukowa dotyczy chemii materiałów, a główny obszar zainteresowań to wysokociśnieniowa krystalizacja i badania strukturalne związków organicznych, które w warunkach normalnych są cieczami i gazami.

Dr inż. Damian Paliwoda – chemik, biotechnolog, absolwent Wydziału Chemicznego Politechniki Gdańskiej (2009). Pracę doktorską wykonał w Zakładzie Chemii Materiałów Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. W pracy naukowej zajmuje się syntezą nowych materiałów oraz badaniami strukturalnymi w warunkach ekstremalnych pod kierunkiem prof. dr hab. Andrzeja Katrusiaka.

Mgr Witold Zieliński ukończył studia na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. Od 2010 roku jest doktorantem programu TEAM FNP na Wydziale Chemii UAM pod kierownictwem prof. Andrzeja Katrusiaka. Jego zainteresowania naukowe obejmują krystalizację związków chemicznych w ekstremalnych warunkach wysokiego ciśnienia z wykorzystaniem komory diamentowej oraz metod dyfrakcyjnej analizy strukturalnej.

ABSTRACT

During recent decades the number of high-pressure crystallographic studies has rapidly increased. This has been possible owing to the diamond-anvil cell, a small, relatively cheap and save apparatus breaking all records of static pressure. The diamond-anvil cell is suitable for diffraction structural studies, optical and IR spectroscopy and many other types of physical measurements; it can be also applied as a microscopic chemical reaction chamber. High pressure is now often used for synthesizing super-hard materials, new polymorphs and solvates with unique properties required in high-tech applications as well as in food processing and pharmaceutical industry.

Słowa kluczowe: wysokie ciśnienie, badania dyfrakcyjne, komora diamentowa, polimorfizm
Keywords: high pressure, diffraction studies, diamond-anvil cell, polymorphism

WPROWADZENIE

W Roku Krystalografii 2014 dyfraktometryczne metody badania struktury kryształów są już rutynowym narzędziem pracowników wielu profesji, na przykład geologów, celników, budowlańców (szczególnie przy wytwarzaniu cementów) czy farmaceutów. Równocześnie dyfraktometria kryształów pozostaje jedną z najczęściej stosowanych metod analitycznych chemii, biologii i fizyki. Pozwala ona najdokładniej, z precyzją dochodzącą do 0,0001 Å (10^{-14} m), wyznaczyć średnie położenia atomów w komórce elementarnej kryształów. Z taką dokładnością można poznać budowę cząsteczek chemicznych. Dostępne są obecnie miniaturowe dyfraktometry rentgenowskie, na przykład przenośne proszkowe dyfraktometry dla geologów, pozwalające szybko identyfikować skały i minerały. Większe, stacjonarne dyfraktometry proszkowe i monokrystaliczne przeznaczone dla laboratoriów chemicznych, zazwyczaj automatycznie dokonują analizy ilościowej i jakościowej próbek, a dla monokryształów wyznaczają struktury, porównując je z zasobami baz danych, złożonymi obecnie z ponad miliona struktur kryształów.

Wkrótce po przeprowadzeniu pierwszych dyfraktometrycznych badań kryształów przez Maxa von Lauego w 1912 roku, a nieco później przez Williama Henry'ego i Williama Lawrence'a Braggów, podjęto badania dyfraktometryczne w zmiennej temperaturze. Natomiast badania wysokociśnieniowe okazały się znacznie trudniejsze i pierwsze próby wykonania dyfraktometrycznych badań proszkowych w Berkeley (USA) i monokrystalicznych w Moskwie (Rosja) nie były zachęcające ze względu na wysokie koszty i niską precyzję. W celu prowadzenia badań dyfraktometrycznych budowano różnego typu komory wysokociśnieniowe, ale ich grube ściany znacznie obniżały dokładność pomiarów. Nawet zastosowanie do konstrukcji komór słabo absorbującego promieniowanie rentgenowskie berylu (^{4}Be) nie dało dobrych wyników. Przeprowadzona w 1950 roku próba zastosowania cylindra diamentowego wykonanego z wydrążonego brylantu zakończyła się jego pęknięciem. Przełom nastąpił w roku 1958, kiedy po raz pierwszy zastosowano do badań dyfraktometrycznych komory diamentowe, w których próbkę ściskano pomiędzy dwoma zeszlifowanymi koletami[1] brylantów oraz w 1962 roku kiedy między kolety wstawiono płaską uszczelkę wykonaną z bardzo twardego metalu (Rys. 1). W otworze tej uszczelki, zamkniętym z obu stron koletami diamentów, umieszczano próbkę zanurzoną w cieczy. Ściskając tak powstałą komorę kowadłami diamentowymi można uzyskać w warunkach laboratoryjnych bardzo wysokie wartości ciśnienia, wynoszące obecnie ponad 500 GPa, czyli znacznie wyższe niż w centrum Ziemi (364 GPa)[2].

1 Kolet – ostry koniec brylantu, zeszlifowany w kowadłach komór ciśnieniowych do średnicy około 0,5 mm.

2 GPa = 10^{6} Pa; Pa – skrót od paskala – jednostki ciśnienia w układzie jednostek SI, Pa = Nm^{-2}; nazwę tej jednostki nadano na cześć jednego z pionierów badań ciśnieniowych, którym był Blaise Pascal (1623–1662); Pa = 10^{-5} bar = 760 mmHg (760 Torr); czyli ciśnienie atmosferyczne to około 0,1 MPa = 1000 hPa, (1 hPa = 100 Pa).

Powszechnie wiadomo, że warunki życia na powierzchni Ziemi są unikatowe w skali wszechświata. Panujące wokół nas ciśnienie około 0,1 MPa jest znacznie wyższe niż ciśnienie w przestrzeni kosmicznej, a znacznie niższe niż w głębi planet i gwiazd. Dlatego większość zjawisk i praw zostało poznanych i sformułowanych dla specyficznych warunków panujących na powierzchni Ziemi. Natomiast wiele znanych minerałów powstało w bardzo wysokiej temperaturze i ciśnieniu wnętrza Ziemi, lub wnętrz innych ciał niebieskich. Ogólnie znanym przykładem minerału powstającego w wysokim ciśnieniu jest diament, jedna z odmian alotropowych węgla do dziś pozostająca najtwardszą znaną substancją. Diament ilustruje niezwykłe właściwości materiałów syntetyzowanych w wysokim ciśnieniu oraz potencjał naukowy i technologiczny drzemiący w badaniach wysokociśnieniowych. Innym przykładem substancji powstających w wysokim ciśnieniu są hydraty metanu, zalegające w pokładach pod ziemią i na dnach oceanów, które stanowią największe zasoby węgla na naszej planecie. Można ogólnie stwierdzić, że chemia którą dobrze znamy, to chemia tzw. warunków normalnych, oscylujących wokół temperatury 0°C i ciśnienia 1013,25 hPa (1 atm). W Rowie Mariańskim, najgłębszym miejscu oceanów na Ziemi (10910 ± 40) m p.p.m., ciśnienie wynosi 0,12 GPa (1088 atm). W głębi naszej planety temperatura wzrasta do kilku tysięcy stopni Celsjusza a ciśnienie do 364 GPa. W centrach największych planet Układu Słonecznego ciśnienie wynosi około 2500 GPa w Saturnie i 4000 GPa w Jowiszu. Słońce, gwiazda Układu Słonecznego, jest rozpaloną kulą zjonizowanego wodoru (74%), helu (25%) i innych pierwiastków (1%). Ich postać w jądrze Słońca, gdzie temperatura sięga kilkunastu milionów °C i ciśnienie szacowane na 10^7 GPa, pozostaje nieznana. Ciśnienie to umożliwia przebieg reakcji termojądrowych, będących źródłem energii słonecznej. Obecnie uważa się, że ciśnienie wewnątrz Słońca jest zbyt niskie by umożliwić reakcje jądrowe prowadzące do powstania pierwiastków cięższych niż tlen.

Naturalnym powodem badań prowadzonych w komorze ciśnieniowej jest odtwarzanie w laboratorium warunków panujących we wnętrzu Ziemi lub innych planet i gwiazd. Badania te, oprócz aspektów czysto poznawczych, mają ogromne znaczenie praktyczne, gdyż wiele minerałów, w tym ropa naftowa i gaz ziemny, powstaje i znajduje się głęboko pod powierzchnią Ziemi pod wysokim ciśnieniem, gdzie ich właściwości są odmienne niż w ciśnieniu atmosferycznym. Wyniki eksperymentów wysokociśnieniowych mają zatem istotne znaczenie w geologii, sejsmologii czy astronomii.

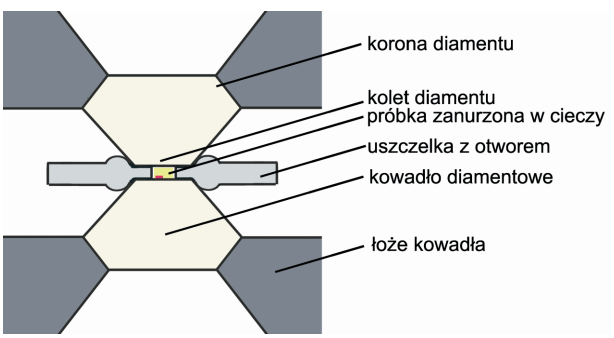
Z tych i innych względów badania wysokociśnieniowe kryształów i różnego typu materiałów i cieczy są intensywnie prowadzone w wielu ośrodkach naukowych na świecie [1, 2]. Jedną z podstawowych metod tych badań jest dyfraktometria rentgenowska i spektroskopia z użyciem komór diamentowych. Niniejszy artykuł ma w dużym skrócie przedstawić wysokociśnieniowe rentgenowskie badania dyfraktometryczne.

1. KOMORA DIAMENTOWA I KALIBRACJA CIŚNIENIA

Do końca XIX wieku badania ciśnieniowe wykonywano raczej sporadycznie, a osiągane ciśnienie nie przekraczało 1 GPa. W pierwszej połowie XX wieku Percy Williams Bridgman (ur. 21 kwietnia 1882, zm. 20 sierpnia 1961) projektował projektował komory bijące wtedy wszelkie rekordy ciśnienia. W komorze zbudowanej z węglika wolframu uzyskiwał ciśnienie rzędu kilku GPa. Za swoje dokonania w badaniach wysokociśnieniowych Bridgman otrzymał Nagrodę Nobla w 1946 roku. Do końca lat 50. XX wieku eksperymenty wysokociśnieniowe wykonywano przy użyciu wielkich i drogich pras, w których dostęp do badanej próbki był bardzo ograniczony. Urządzenia te modyfikowano i udoskonalano w kolejnych latach.

Milowym krokiem w badaniach wysokociśnieniowych było w 1950 roku zastosowanie do budowy komory najtwardszego znanego minerału, diamentu. Pod koniec lat 50. skonstruowano komorę diamentową (ang. *diamond-anvil cell*; stąd powszechnie używany skrót DAC; w języku polskim komora ta określana jest jako „kowadła diamentowe", „szczęki diamentowe" lub „imadełko diamentowe"), w której umieszczono dwa naprzeciwległe kowadła diamentowe. Diament jest najtwardszym znanym materiałem (10 w skali twardości Mohsa), w skali twardości absolutnej (wyrażonej jednostkami ciśnienia) cztery razy twardszym od korundu, którego twardość w skali Mohsa wynosi 9. W DAC wykorzystano szereg innych niezwykle cennych zalet diamentu: jest on praktycznie nierozpuszczalny, słabo absorbuje krótkie promieniowanie rentgenowskie, ma znikomą absorpcję promieniowania UV, IR i widzialnego.

Zastosowanie w 1962 roku pomiędzy koletami diamentów w komorze wysokociśnieniowej uszczelki, blaszki metalowej z niewielkim otworem, umożliwiło uzyskanie warunków hydrostatycznych ciśnienia w cieczy otaczającej próbkę (Rys. 1).



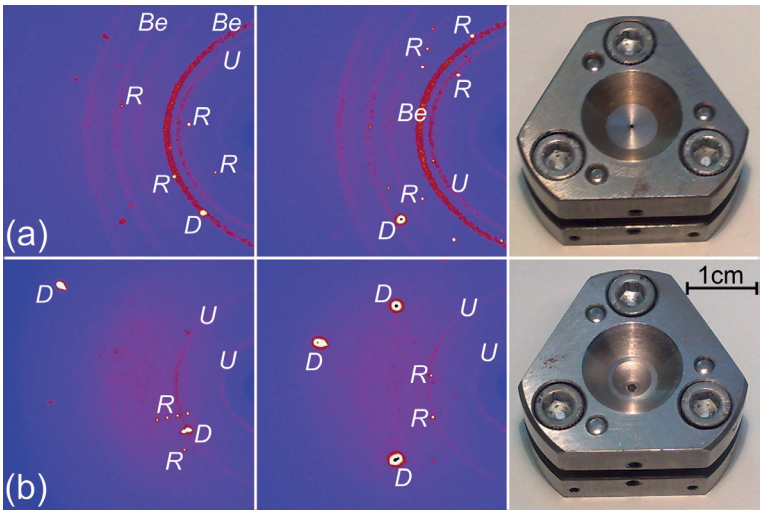
Rysunek 1. Schematyczny przekrój wysokociśnieniowej komory diamentowej: osadzone w stalowych podporach diamentowe kowadła ściskają metalową uszczelkę z otworem wypełnionym cieczą hydrostatyczną, w której zanurzony jest badany preparat i okruch rubinu (zaznaczony kolorem czerwonym) do kalibracji ciśnienia metodą spektroskopową

Figure 1. Schematic cross-section of the diamond-anvil cell: the diamond anvils, mounted on the steel supporting plates, plastically deforming the metal gasket, and compressing the hydrostatic fluid filling inside the centrally located chamber (a hole in the gasket). The fluid transmits pressure to the sample and to a piece of ruby for spectroscopic pressure calibration

Kluczowym problemem w eksperymentach wysokociśnieniowych pierwszej połowy XX wieku był pomiar ciśnienia. Początkowo ciśnienie w komorze obliczano na podstawie siły działającej na jednostkę powierzchni lub odnoszono do ściśliwości znanego standardu np. kryształów NaCl. Przełom nastąpił w 1972 roku gdy zastosowano fluorescencję rubinu do kalibracji ciśnienia. Rubin, czyli kryształu korundu Al_2O_3 z domieszką około 5% jonów Cr^{3+} zastępujących jony Al^{3+} (stąd czerwony kolor rubinu), jest mało reaktywny chemicznie. Rubin wzbudzony promieniowaniem lasera emituje silne dwie wąskie linie fluorescencyjne linie fluorescencyjne R_1 i R_2 o długości fali 694,2 i 692,8 nm. Wysokie ciśnienie powoduje ich przesunięcie, co pozwala wyznaczyć ciśnienie w komorze [3]. Pomiar przesunięcia linii R_1 i R_2 można wykonać przy użyciu spektrometru w ciągu kilku sekund.

W 1974 roku Merrill i Bassett skonstruowali najpopularniejszą do dzisiaj miniaturową komorę diamentową (Rys. 2) [4]. Głównymi elementami tej komory są przeciwległe kowadła diamentowe osadzone na stalowych dyskach, które z kolei zainstalowane są w trójkątnych obudowach dociskanych trzema śrubami. Wysokie ciśnienie w komorze jest wytwarzane poprzez przełożenie siły z dużej powierzchni styku stalowych podpór z koronami diamentów na małą powierzchnię koletów. W zależności od potrzeb eksperymentu wysokociśnieniowego, możliwe jest wykonanie wielu modyfikacji komory diamentowej: powstały komory trójkątne z użyciem 3 śrub, okrągłe czterośrubowe, oraz dwuśrubowe. Do podtrzymania kowadeł dawniej używano głównie dysków wykonanych z berylu, które stanowią dobre podparcie kowadeł w temperaturze pokojowej. Beryl słabo absorbuje krótkofalowe promieniowanie rentgenowskie – jego liniowy współczynnik absorpcji μ(Mo Kα) wynosi zaledwie 0,048 mm^{-1}. Jednak jako metal polikrystaliczny wytwarza wysokie i nierównomierne tło spowodowane dyfrakcją i rozpraszaniem promieniowania. Ponadto beryl mięknie około 480 K, uniemożliwiając zastosowanie wysokiej temperatury w trakcie pomiarów. Dyski berylowe utrudniają też wgląd do komory, a tlenki berylu są toksyczne. Z tych powodów obecnie dyski berylowe są wypierane przez dyski stalowe, które charakteryzuje dużo większa wytrzymałość termiczna, brak pierścieni dyfrakcyjnych, szeroki kąt widzenia próbki oraz nietoksyczność. Wadą takich dysków jest mniejszy kąt otwarcia komory niż w dyskach berylowych (Rys. 2) oraz wyższy koszt specjalnie szlifowanych kowadeł.

Komory diamentowe są coraz powszechniej wykorzystywane. Istnieje ich wiele konstrukcji i te najcięższe i najstabilniejsze np. typu Mao-Bell, pozwalają uzyskać ciśnienie statyczne dochodzące do 500 GPa [2]. Jednak już uzyskiwanie ciśnienia powyżej kilkudziesięciu GPa jest „karkołomne" i często skutkuje uszkodzeniem kowadeł. W 2012 roku zaprezentowano komorę z wykorzystaniem diamentowej sfery o średnicy 12–20 μm zamkniętej we wnętrzu większej komory. Według autorów taki dwustopniowy układ pozwolił uzyskać ciśnienie 640 GPa [5].



Rysunek 2. Przykładowe obrazy dyfrakcyjne zarejestrowane na dyfraktometrze rentgenowskim za pomocą detektora typu CCD. Badany kryształ umieszczony jest w komorze Merrilla-Bassetta, zaopatrzonej w dyski berylowe podtrzymujące diamenty (a). W drugiej z pokazanych komór kowadła diamentowe podparte są dyskami stalowymi (b). Na obrazach dyfrakcyjnych oznaczono: *R* – refleksy pochodzące od badanego monokryształu, *D* – refleksy z kowadeł diamentowych (znacznie intensywniejsze od refleksów próbki), *Be* – pierścienie dyfrakcyjne, charakterystyczne dla próbek proszkowych, pochodzące od dysków berylowych oraz *U* – proszkowe pierścienie dyfrakcyjne pochodzące od stalowej uszczelki umiejscowionej pomiędzy kowadłami diamentowymi

Figure 2. Examples of diffraction images recorded on an X-ray diffractometer with a CCD detector. The sample crystal is mounted in a Merrill-Bassett diamond-anvil cell equipped with beryllium discs (a) and the steel discs with conical windows (b). Specific features of the diffraction images are marked with letters: *R* – the sample crystal reflections, *D* – the diamond reflections (much stronger than those from the sample), *Be* – beryllium powder rings, *U* – steel-gasket powder rings

Wysokie ciśnienie można uzyskać wywołując w badanej próbce w wyniku wybuchu lub uderzenia pocisku falę uderzeniową. Uzyskiwane w ten sposób rekordy ciśnienia sięgają 460 GPa, jednak takie dynamiczne ściśnięcie próbki wywołuje silny adiabatyczny wzrost temperatury i jest utrzymywane tylko przez kilka nanosekund.

2. POLIMORFIZM WYSOKOCIŚNIENIOWY

Polimorfizm dotyczy głównie molekularnych i molekularno-jonowych związków organicznych [6] i określa ich występowanie w różnych odmianach krystalicznych. Natomiast różne struktury związków nieorganicznych można często traktować jako ich izomery. Otrzymanie polimorfów często wymaga przekrystalizowania substancji, ale może nastąpić w wyniku przemiany fazowej wywołanej zmianą warunków ciśnienia lub temperatury. Podczas przemiany dochodzi do zmian położenia cząsteczek, jonów lub atomów, czemu w niektórych strukturach towarzyszy zrywanie wiązań międzycząsteczkowych i tworzenie innych, nowego typu. W polimorfach cząsteczki chemiczne mogą różnić się konformacją lub formami tauto-

merycznymi. Struktura kryształów może przekształcać się pod wpływem zmiany temperatury lub/i ciśnienia. Warunki tworzenia poszczególnych odmian przedstawia graficznie diagram fazowy. Diagram fazowy wody zawiera ponad 10 odmian polimorficznych lodu. Niektóre z nich istnieją tylko w niewielkim zakresie wysokiego ciśnienia i niskiej temperatury, a niektóre pozostają (meta)stabilne również w warunkach normalnych. Diagram fazowy żelaza przedstawiony jest w dalszej części tego artykułu.

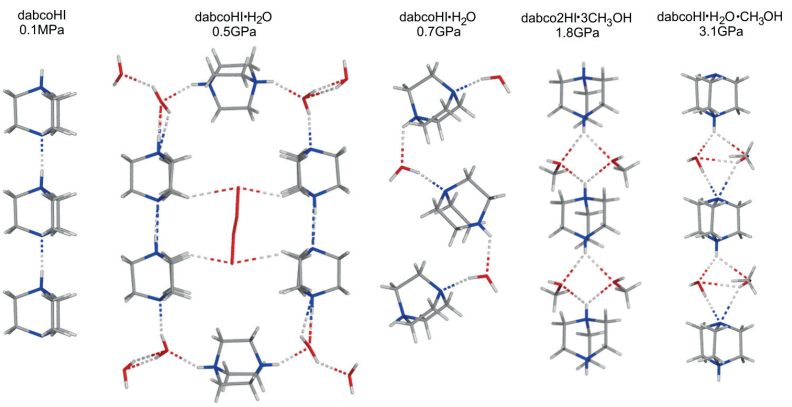
Odmiany polimorficzne często znacznie różnią się właściwościami chemicznymi (reaktywność, trwałość) i fizycznymi (temperatura topnienia, rozpuszczalność, przewodnictwo cieplne i elektryczne). Z tego względu otrzymywanie nowych form krystalicznych ma ogromne znaczenie praktyczne i dlatego tak ważne jest poznanie mechanizmów oraz zagadnień związanych ze zjawiskiem polimorfizmu, określenie warunków występowania poszczególnych faz, a w dalszej kolejności zbadanie ich właściwości.

Krystalizacja wysokociśnieniowa jest bardzo użyteczną metodą otrzymywania nowych form substancji. Niedawno w laboratorium Zakładu Chemii Materiałów UAM otrzymano nową odmianę sacharozy, czyli dobrze wszystkim znanego cukru, poddając go działaniu ciśnienia 4,8 GPa [7]. Dotychczas uważano, że cukier występuje tylko w jednej formie, a odkrycie nowej formy potwierdza znaczenie wysokiego ciśnienia. Kolejnym ciekawym przykładem są sole 1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktanu (w skrócie DABCO), w których działanie stosunkowo niewielkiego ciśnienia powoduje szereg następujących po sobie przemian, prowadzących do powstawania licznych krystalicznych faz o podobnych lub znacząco różniących się strukturach [8, 9]. Badania soli DABCO są istotne ze względu na ich właściwości ferroelektryczne.

3. WYSOKOCIŚNIENIOWE SOLWATY

Coraz większe zainteresowanie budzi wykorzystanie ciśnienia do otrzymywania kryształów wieloskładnikowych. Niektóre substancje w warunkach normalnych występują jedynie w czystej postaci, natomiast wysokie ciśnienie może wymusić krystalizację z wbudowanymi cząsteczkami innego związku, na przykład rozpuszczalnika. Kryształy zawierające w swojej sieci krystalicznej cząsteczki rozpuszczalnika to solwaty, a jeśli tym rozpuszczalnikiem jest woda – są to hydraty. Cząsteczka wody jest mała i z tego względu łatwo wypełnia luki hydrofilowe w sieci krystalicznej. Cząsteczka wody może być zarówno donorem, jak i akceptorem w wiązaniu wodorowym w związkach, które również są w stanie utworzyć takie wiązanie. Jednymi z najpowszechniejszych hydratów na Ziemi są hydraty metanu [10–12]. Ich ogromne złoża zalegają na dnie oceanów, gdzie w wysokim ciśnieniu hydrostatycznym są stabilne. Również inne gazy pod wysokim ciśnieniem występują w postaci kokryształów, czyli kryształów wieloskładnikowych, które można wykorzystać do składowania tych gazowych substancji.

Podobnie jak przemiana kryształu do nowej formy, również wbudowanie się cząsteczek rozpuszczalnika w strukturę kryształu może radykalnie zmienić chemiczne i fizyczne właściwości substancji, takie jak reaktywność chemiczna w ciele stałym lub na jego powierzchni, temperatura topnienia, rozpuszczalność czy właściwości optyczne. Zmiany te mogą być pożądane dla przewidzianych zastosowań danego solwatu. Na przykład w rolnictwie ważny jest długi czas rozpuszczania się i działania preparatów. Z kolei w farmacji szybsza rozpuszczalność leku przyspiesza jego działanie, natomiast niekiedy korzystna jest mniejsza rozpuszczalność, wydłużająca działanie leku. Ważne jest zatem poznanie mechanizmów oraz warunków tworzenia solwatów i hydratów pozwalających w sposób kontrolowany otrzymywać formy krystaliczne o pożądanych właściwościach. Innym obszarem zainteresowań jest wytwarzanie bezpiecznych i efektywnych materiałów wybuchowych. Można to osiągnąć dzięki tworzeniu kokryształów, których przykładem jest materiał złożony z HNIW (należącego do grupy nitroamin) oraz TNT (trotylu). Oba związki są materiałami wybuchowymi, jednak ich kokryształ wykazuje korzystne cechy: jest bardziej odporny na wstrząsy i tarcie, oraz ma lepsze właściwości wybuchowe niż każdy ze składników osobno [13].



Rysunek 3. Fragmenty struktur jodku 1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktanu, który w zależności od warunków ciśnienia tworzy kryształ czystego związku, kokryształ z metanolem, kokryształ z wodą oraz kokryształ trójskładnikowy, zawierający zarówno cząsteczki wody, jak i metanolu.

Figure 3. Fragments of 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane hydroiodide crystal structures: the crystal of neat compound, two hydrates, a methanol solvate and a mixed solvate with methanol and water, depending on pressure and temperature conditions.

Podobnie jak przy otrzymywaniu nowych odmian polimorficznych, tak i w przypadku solwatów i innych kokryształów bardzo pomocne jest zastosowanie wysokiego ciśnienia. Ciekawym przykładem jest tiomocznik, wykorzystywany zarówno w przemyśle farmaceutycznym jak i przemyśle tworzyw sztucznych. Substancja ta w warunkach normalnych krystalizuje z wody w czystej postaci (anhydratu), natomiast w ciśnieniu 0,6 GPa tworzy monohydrat [14]. Dalsze podwyższenie ciśnienia prowadzi do otrzymania kolejnego hydratu, w którym na trzy

cząsteczki tiomocznika przypadają dwie cząsteczki wody. Pod ciśnieniem 1,2 GPa tiomocznik ponownie krystalizuje jako anhydrat. Kolejnym interesującym przykładem są sole DABCO. Wiele z nich podczas krystalizacji z różnych rozpuszczalników w warunkach atmosferycznych tworzy kryształy w czystej postaci, jednak już niewielki wzrost ciśnienia powoduje, że cząsteczki rozpuszczalnika wbudowują się w sieć krystaliczną soli (Rys. 3) [15, 16]. Niekiedy zastosowanie wysokiego ciśnienia oraz wysokiej temperatury doprowadza do utworzenia nowego związku, który może być stabilny w warunkach normalnych [15, 17].

4. POLIMORFIZM PIERWIASTKÓW CHEMICZNYCH (ALOTROPIA)[3]

Klasycznym, podręcznikowym przykładem tego zjawiska jest polimorfizm węgla. Powszechnie znane są dwie odmiany węgla o zasadniczo odmiennych właściwościach fizycznych: grafit i diament. Już w 1772 roku Antoine Laurent Lavoisier stwierdził, że diament w wysokiej temperaturze spala się z utworzeniem dwutlenku węgla nie pozostawiając popiołu, a więc w jego skład wchodzi wyłącznie węgiel [19]. Według obecnego stanu wiedzy naturalne diamenty tworzą się w magmie, w płaszczu Ziemi na głębokości około 150–200 km, gdzie panuje temperatura sięgająca 1000 K oraz ciśnienie rzędu kilku GPa, po czym transportowane są z głębi na powierzchnię Ziemi kominami wulkanicznymi [20]. Diament jest zatem w warunkach normalnych metastabilny, jakkolwiek duża bariera energetyczna przemiany fazowej sprawia, iż jak często się mawia „diamenty są wieczne" – z punktu widzenia chemika, w warunkach normalnych nie ulegają samorzutnej transformacji do grafitu. Proces syntezy diamentu został odtworzony w warunkach laboratoryjnych po raz pierwszy w 1953 w laboratoriach ASEA przez A. Kampe i B. von Platena (którzy początkowo nie opublikowali swojego sukcesu) i w rok później w 1954 przez Howarda Tracy'ego Halla i współpracowników [21]. Od tej pory syntetyczne diamenty produkowane są na skalę przemysłową [20].

Trwałą w warunkach otoczenia, metastabilną odmianę tworzy także fosfor. Fosfor czarny, przypominający grafit i przewodzący prąd, został po raz pierwszy zsyntetyzowany przez Percy'ego Bridgmana w 1914 poprzez ogrzewanie białego fosforu w temperaturze 473 K pod ciśnieniem 1,2 GPa [22].

Nową krystaliczną fazę boru, powstającą powyżej 19 GPa, można także przechowywać w ciśnieniu atmosferycznym. Fascynuje ona swoją złożonością: tworzy częściowo jonową strukturę o budowie przypominającej NaCl, w której ikosaedry B_{12} i pary B_2 zajmują miejsce odpowiednio anionów i kationów [23].

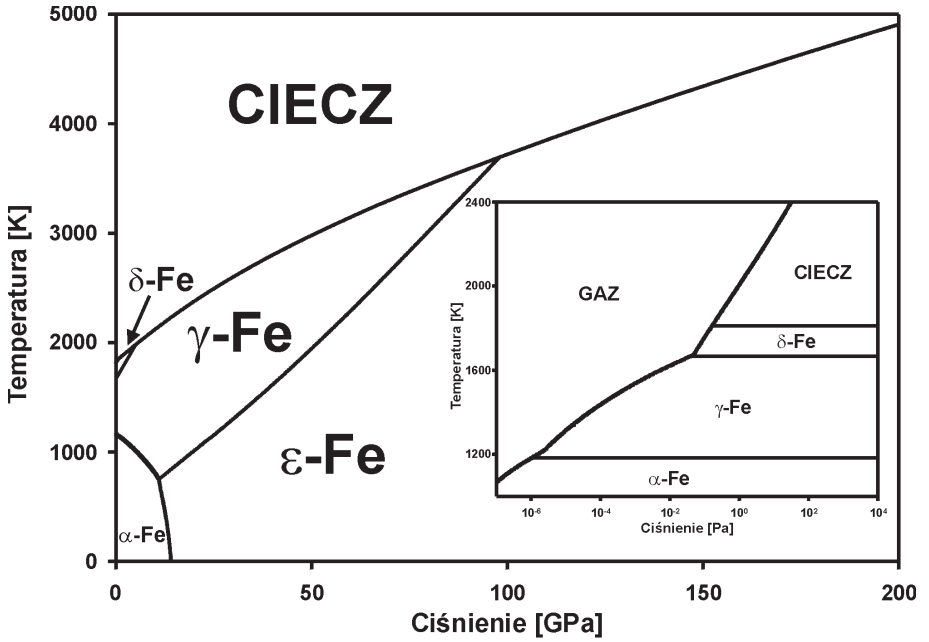
3 Termin alotropia, oznaczający zjawisko występowania odmian tego samego pierwiastka chemicznego różniących się właściwościami fizycznymi i chemicznymi, został wprowadzony przez Jönsa Jacoba Berzeliusa w 1841. Jakkolwiek wciąż stosowany w oficjalnych zaleceniach IUPAC, niektórzy uważają go za zbyteczny, mogący być zastąpiony określeniem „polimorfizm pierwiastków chemicznych" [18]

Wiele pierwiastków poddanych działaniu wysokiego ciśnienia wykazuje interesujące, zupełnie niespodziewane właściwości. Na przykład w jodzie pod ciśnieniem 21 GPa w temperaturze pokojowej zachodzi przemiana fazowa do struktury, w której zrównują się odległości wewnątrzcząsteczkowe i międzycząsteczkowe, a pierwiastek staje się metalem [24]. Tlen, znany powszechnie jako gazowy składnik powietrza, pod ciśnieniem powyżej 10 GPa staje się ciemnoczerwonym ciałem stałym zawierającym w swojej strukturze ośmioatomowe cząsteczki O_8 [25], a powyżej 96 GPa przekształca się w metal [26]. Sód, znany jako jeden z najaktywniejszych chemicznie metali, powyżej 200 GPa zamienia się w bezbarwny, przezroczysty izolator [27].

Zdarza się, że pod wysokim ciśnieniem odkrywane są nowe fazy krystaliczne o zaskakująco skomplikowanej strukturze. Atomy większości metali w warunkach normalnych upakowują się w sposób, który realizuje zasadę najgęstszego upakowania kul w przestrzeni. W 1999 roku uczeni z Uniwersytetu w Edynburgu zarejestrowali obrazy dyfrakcyjne monokryształu dla nowo odkrytej fazy krystalicznej baru powstającej pod ciśnieniem przekraczającym 12,6 GPa [28]. Uwagę zwracały refleksy satelitarne, świadczące o modulacji struktury. Rzeczywiście, kryształ ten ma strukturę niewspółmiernie modulowaną przypominającą związek inkluzyjny, w której atomy pierwiastka tworzą zarówno sieć gospodarza, jak i gościa. Późniejsze badania dowiodły, że jest to zjawisko dość powszechne i podobne wysokociśnieniowe struktury modulowane odkryto dla strontu, skandu, arsenu, antymonu i bizmutu [29].

Dzięki badaniom wysokociśnieniowym można wyznaczyć diagramy fazowe pierwiastków chemicznych (Rys. 4), pozwalające poznać ich właściwości fizykochemiczne i pomagające wyjaśnić zjawiska zachodzące w przyrodzie. Przeprowadzone niedawno pomiary doprowadziły do skorygowania dotychczasowych wartości temperatury na granicy pomiędzy wewnętrzną (stałą) a zewnętrzną (ciekłą) częścią jądra Ziemi [30].

Najintensywniej badany pod wysokim ciśnieniem jest pierwiastek najczęściej występujący we wszechświecie, czyli wodór. W 1935 roku Eugene P. Wigner wysunął hipotezę, ze pod ciśnieniem 250000 atm dwuatomowe cząsteczki wodoru dysocjują a zestalony pierwiastek ulega przemianie w metal, o strukturze złożonej z sieci protonów i uwspólnionych elektronów [31]. Z biegiem lat szacunkowe wartości ciśnienia metalizacji wodoru rosły w miarę osiąganego ciśnienia w wykonywanych pomiarach. Udowodnienie hipotezy Wignera ma nie tylko znaczenie w planetologii (przewiduje się, że metaliczny wodór jest głównym składnikiem wnętrza Jowisza), ale może mieć także zastosowanie praktyczne. Gdyby wodór udało się utrzymać w postaci metalicznej w warunkach normalnych, to uzyskano by materiał będący nadprzewodnikiem w temperaturze pokojowej, metalem o najmniejszej gęstości, mogącym służyć także jako paliwo rakietowe oraz w procesie fuzji termojądrowej [32]. Nic dziwnego, że metaliczny wodór, święty Graal wysokociśnieniowych badaczy, wzbudza ogromne emocje. Ostatnie sprzeczne doniesienia o otrzymaniu metalicznego wodoru [33, 34] stały się przedmiotem burzliwych sporów i zażartych dyskusji [35, 36].



Rysunek 4. Diagram fazowy żelaza. Literami greckimi oznaczono fazy krystaliczne; niewystępująca na wykresie faza *β* oznaczała niegdyś paramagnetyczną formę fazy *α*; obecnie nie uważa się jej za odrębną fazę. Aby pokazać miejsce, w którym na wykresie występuje gazowe żelazo, ciśnienie odwzorowano w ramce w skali logarytmicznej.

Figure 4. The phase diagram of iron. The Greek letters stand for crystalline phases, phase *β*, which is absent on this diagram, regarded as a paramagnetic form of phase *α*, is not considered currently as a separate phase. To present the region of iron in the gas phase the logarithmic scale was used in the smaller diagram.

5. MATERIAŁY SUPERTWARDE

Przed opisem materiałów określanych jako *supertwarde* należałoby zastanowić się nad kwestiami o charakterze bardziej ogólnym. Czym jest właściwie twardość i jak można ją określić? Jakie są supertwarde materiały? Czym powinny się charakteryzować materiały supertwarde i jakie są metody ich syntezy oraz zastosowanie.

Definicja twardości jest dość ogólna i dla wielu raczej intuicyjna. Przez twardość rozumie się właściwość ciał stałych charakteryzującą ich odporność na działanie sił zewnętrznych. Efektem działania tych sił może być odkształcenie, zgniecenie lub zarysowanie powierzchni. Przez lata powstało wiele metod pomiarowych oraz skal twardości materiałów, a jedną z najbardziej znanych i rozpowszechnionych jest skala stworzona dla minerałów – skala Mohsa. Minerały są w niej ułożone według wzrastającej twardości zaczynając od miejsca pierwszego, na którym plasuje się talk (należący do grupy krzemianów warstwowych) do miejsca dziesiątego zajmowanego przez diament, najtwardszy znany materiał. Z kolei dla twardych metali jedną

z metod określania stopnia ich twardości jest metoda Vickersa [37]. W tej metodzie wykorzystuje się czworoboczny ostrosłup wykonany z diamentu, który jest wgniatany w powierzchnię badanego materiału. Wartość liczbową twardości wyraża się w skali Vickersa, jako iloraz siły zastosowanej do wytworzenia odcisku i jego pola powierzchni. Zapis *300HV25/20* dla badanego materiału oznacza, że twardość wynosi 300 kilogramów-siły na milimetr kwadratowy (często przeliczana jest ona na MPa poprzez pomnożenie przez współczynnik 9,087), *HV* oznacza zastosowaną metodę pomiarową (twardość Vickersa), liczba 25 to zastosowana siła (wyrażona w kilogramach siły), natomiast ostatnia liczba oznacza czas wyrażony w sekundach przez jaki nacisk był wywierany na badaną próbkę. Innymi popularnymi skalami twardości są skale Rockwella, Brinella oraz Knoopa [38]. Zasady przeprowadzania testów twardości materiałów są znormalizowane, co ma na celu eliminacje błędów wynikających z różnej metodyki przeprowadzania badania.

Materiał klasyfikowany jest jako supertwardy, jeśli jego twardość w skali Vickersa jest wyższa niż 40 GPa. Twardość diamentu wynosi średnio 115 GPa, a grafitu to zaledwie 0,07 GPa – możemy go ścierać pisząc ołówkiem po papierze. Przykład ten doskonale ilustruje jak istotny wpływ na właściwości mają oddziaływania atomów w strukturze. Istnieje możliwość zsyntetyzowania diamentu w warunkach laboratoryjnych [39]. Tak zwane „sztuczne diamenty" nie różnią się twardością od naturalnych i może być ona kontrolowana w zakresie od 70 GPa do 150 GPa poprzez „regulowanie" ich czystości oraz wprowadzanie do struktury na przykład atomów azotu. Mogłoby się zatem wydawać, iż diament jest idealnym supertwardym materiałem. Jednak jego zastosowanie na szerszą skalę w przemyśle oraz innych dziedzinach nauki i techniki ograniczają trudna dostępność, wysoka cena, spalanie (powyżej 900 °C), tworzenie węglików żelaza (co ogranicza jego wykorzystanie do urządzeń tnących w przemyśle stalowym). Drugim z najtwardszych materiałów, o twardości wynoszącej 76 GPa, jest heterodiament (c-BC_2N) [40], otrzymywany w warunkach wysokiej temperatury (grzanie laserowe, ok. 2100 K) oraz ciśnienia (około 10 GPa). Ma on strukturę krystaliczną zbliżoną do diamentu, lecz niektóre atomy węgla są zastąpione przez azot oraz bor. Jednak otrzymywanie na skalę przemysłową tego niedawno zsyntetyzowanego materiału nadal stanowi wyzwanie dla naukowców. Trzecim najtwardszym materiałem jest azotek boru należący do układu regularnego (c-BN) [41]; jego twardość wynosi 48 GPa. Został on otrzymany w 1957 roku, a ze względu na brak reaktywności z żelazem i innymi stopami metali znalazł szersze zastosowanie w przemyśle niż diament. Czysty azotek boru jest kryształem o lekko żółtawym zabarwieniu, a do jego syntezy również niezbędna jest wysoka temperatura i ciśnienie (powyżej 1300 K i 5 GPa). Naukowcy nadal poszukują nowych supertwardych materiałów, obecnie głównie wśród azotków węgla oraz boranów takich metali jak Os, Ru i Re. Wymienione przykłady są tylko skromną częścią zbadanych substancji.

Najtwardszym stopem metali jest martenzyt. Ta struktura krystaliczna powstającą w hartowanych stopach stali Fe-C posiada twardość około 9,8 GPa. Ze względu na kruchość martenzytu stosuje się tzw. odpuszczanie. Pożądane właściwości stali

uzyskuje się dodając pierwiastki stopowe, takie jak chrom, nikiel, mangan, wolfram, miedź, molibden czy tytan. Odpuszczanie i dodatki powodują zazwyczaj spadek twardości poniżej 2 GPa.

Supertwarde materiały oprócz nadzwyczaj dużej twardości, powinny charakteryzować się obojętnością chemiczną oraz odpornością na obciążenia mechaniczne i cieplne. Synteza nowoczesnych supertwardych materiałów [42] zmierza głównie do otrzymania struktur zbliżonych do tej występującej w diamencie, lecz zmodyfikowanej o różne atomy pierwiastków, którymi najczęściej są bor oraz azot. Synteza supertwardych materiałów przebiega najczęściej z zastosowaniem wysokiej temperatury i ciśnienia, stąd też rozwój technologii pozwalających osiągać najwyższe wartości ciśnienia i temperatury coraz mniejszym kosztem oraz na coraz większą skalę jest niezwykle istotny.

6. BIOPOLIMERY POD WYSOKIM CIŚNIENIEM

Dokładnie sto lat temu Percy Bridgman zaobserwował, że w temperaturze pokojowej ciśnienie kilku tysięcy atmosfer powoduje przemianę białka jaja kurzego do postaci przypominającej ugotowanie go na twardo [43]. Od tego czasu przeprowadzono szereg wysokociśnieniowych badań biomakromolekuł – białek i kwasów nukleinowych, stosując różnorodne techniki analityczne, chociaż badań dyfrakcyjnych wykonano niewiele ze względu na niedopracowanie techniki laboratoryjnej. Pierwszy raz dyfrakcję na krysztale białka pod ciśnieniem (lizozym białka jaja kurzego w 100 MPa) zarejestrowano w roku 1986 umieszczając próbkę w komorze wykonanej z berylu, co ograniczyło zarówno zakres jak i rozdzielczość pomiaru [44, 45]. Kolejnym istotnym krokiem były pierwsze pomiary dyfrakcji białek pod wysokim ciśnieniem w komorze z kowadłami diamentowymi z użyciem promieniowania synchrotronowego [46]. Zebrane dane pozwoliły na wyznaczenie zmian parametrów sieci w funkcji ciśnienia. Pierwszego udokładnienia struktury dla kryształu białka w komorze diamentowej dokonano w roku 2001 dla pomiarów z użyciem promieniowania synchrotronowego [47]. Następnie zastąpiono dyski berylowe stalowymi podporami diamentów, udoskonalono procedurę ładowania komory, zwiększono liczbę rejestrowanych refleksów przechylając kryształ w komorze oraz umieszczając kilka kryształów w komorze jednocześnie [48]. Pozwoliło to zwiększyć kompletność i rozdzielczość danych oraz polepszyć stosunek sygnału do szumu.

Udoskonalona technika pomiarowa zwiększyła precyzję, umożliwiając badanie funkcji i struktury makromolekuł biologicznych pod wysokim ciśnieniem. Między innymi wyjaśniono mechanizm ciśnieniowej denaturacji mutanta L99A lizozymu T4. Białko to zawiera w swojej strukturze luki, ze wzrostem ciśnienia wypełniające się stopniowo wodą, która wnikając do wnętrza makromolekuły powoduje jej częściowe rozwijanie [49]. Sporym osiągnięciem było też śledzenie przemian strukturalnych zachodzących ze wzrostem ciśnienia w kompleksie makromolekularnym – kapsydzie wirusa mozaiki wspięgi chińskiej [50]. Kolejnym interesującym wyni-

kiem jest odkrycie zaskakującej trwałości nukleotydów, które pod wysokim ciśnieniem zachowują się jak sprężyny molekularne utrzymując komplementarne łączenie się w pary zasad Watsona-Cricka do 2 GPa [51]. Zdolność adaptacji kwasów nukleinowych do warunków ekstremalnych mogła odgrywać ważną rolę podczas początkowych etapów powstawania życia na Ziemi.

Warto dodać, że oprócz wysokociśnieniowych badań białek *in situ*, podczas których kryształ znajduje się w stanie równowagi termodynamicznej otoczony przez roztwór macierzysty, wysokie ciśnienia stosowane są również do przygotowywania kryształów do rutynowych dyfraktometrycznych badań białek. W metodzie ciśnieniowego chłodzenia kriogenicznego, kryształ poddawany jest ciśnieniu około 200 MPa gazowego helu i gwałtownie schładzany ciekłym azotem, a następnie w ciśnieniu atmosferycznym i w niskiej temperaturze przeprowadzany jest pomiar dyfraktometryczny [52–54]. Takie przygotowanie próbki pozytywnie wpływa na jakość monokryształów i ogranicza nieporządek w ich strukturze.

7. MATERIAŁY POROWATE I ZEOLITY

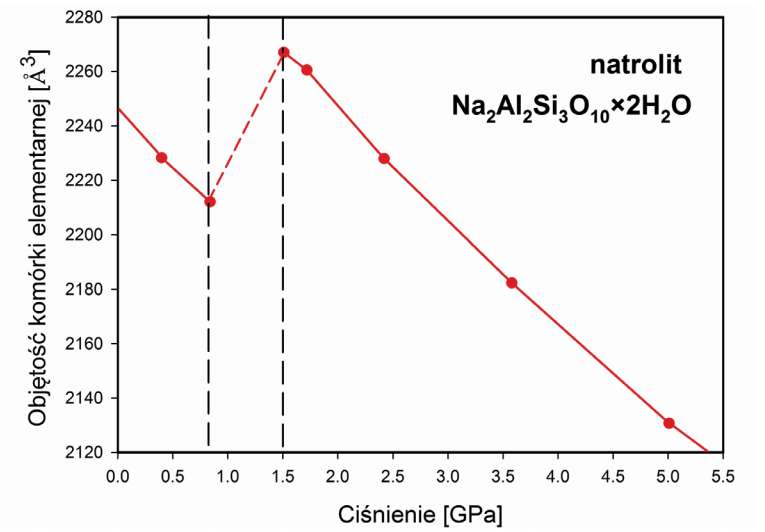
Cechą wyróżniającą materiały porowate jest obecność w ich strukturze wolnych przestrzeni i kanałów. W warunkach normalnych luki te wypełnione są zazwyczaj, zależnie od otoczenia, substancjami małocząsteczkowymi.

Zeolity, czyli glinokrzemiany pochodzenia naturalnego lub syntetycznego, stanowią klasę materiałów mikroporowatych, w których średnica porów nie przekracza 20 Å. Materiały te zbudowane są z połączonych narożami tetraedrycznych podjednostek SiO_4-AlO_4-PO_4, tworzących trójwymiarowe struktury przestrzenne zdolne do sorpcji cząsteczek wody wewnątrz porów [55]. Zeolity o wzorze ogólnym $(Li, Na, K)_x(Mg, Ca, Sr, Ba)_y[Al_{(x+2y)}Si_{n-(x+2y)}O_{2n}]\cdot mH_2O$ (gdzie m jest zazwyczaj mniejsze od n) posiadają zatem zdolność do tworzenia związków inkluzyjnych, co z kolei wykorzystywane jest na skalę przemysłową (katalizatory reakcji chemicznych, sita molekularne itp.).

Ściśliwość materiałów porowatych, zeolitów pochodzenia naturalnego oraz syntetycznych trójwymiarowych sieci polimerów koordynacyjnych (ang. Metal Organic Framework: MOF), w wielu przypadkach różni się znacznie od ściśliwości dotychczas zbadanych substancji krystalicznych, zarówno organicznych jak i nieorganicznych. Rentgenograficzne i neutronograficzne badania wysokociśnieniowe monokryształów i próbek polikrystalicznych zeolitów, umieszczonych wewnątrz komory wysokociśnieniowej DAC, dostarczają cennych informacji na temat właściwości fizykochemicznych tej klasy związków [56–60].

Ze względu na strukturę porowatą i tendencję do tworzenia związków inkluzyjnych z substancjami małocząsteczkowymi, w strukturalnych badaniach wysokociśnieniowych istotny okazał się wybór medium hydrostatycznego przenoszącego ciśnienie wewnątrz komory DAC. Zauważono, że mieszaniny substancji małocząsteczkowych, takich jak metanol, etanol i woda są zdolne do zajmowania wolnych

przestrzeni wewnątrz zeolitu. W wyniku wymuszonego ciśnieniem transportu cząsteczek cieczy, po zwiększeniu ciśnienia objętość materiału rośnie. Taką zależność zaobserwowano chociażby w natrolicie (Rys. 5), naturalnym glinokrzemianie sodu [55]. Wzrost objętości o 2,5% jest bezpośrednio związany z podwojeniem liczby cząsteczek wody w kanałach zeolitu przy zmianie ciśnienia od 0,8 do 1,5 GPa [56]. Przy zastosowaniu medium hydrostatycznego o cząsteczkach większych niż średnica porów zeolitu (oleje silikonowe, fluorinert), jego ściśliwość zależna jest od budowy struktury zeolitu.



Rysunek 5. Zmiana objętości komórki elementarnej natrolitu, $Na_2Al_2Si_3O_{10}\cdot 2H_2O$, w funkcji ciśnienia. Wzrost objętości w zakresie od 0,84 do 1,51 GPa jest wynikiem wypełniania wolnych luk zeolitu cząsteczkami wody [55]

Figure 5. The volume change of natrolite, $Na_2Al_2Si_3O_{10}\cdot 2H_2O$, as a function of pressure. The volume increase in the range from 0,84 to 1,51 GPa is due to filling the voids in zeolite being filled with water molecules [55]

Ze względu na morfologię oraz powtarzające się motywy strukturalne i skład, wyróżnia się kilka grup glinokrzemianów pochodzenia naturalnego. Są to między innymi: zeolity włókniste (natrolit, skolecyt); płytkowe (heulandyt); oraz kostkowe (gismondyt, filipsyt). Mechanizm ściskania komórki elementarnej zeolitu, związany z deformacjami w obrębie podjednostek strukturalnych, jest zatem swoisty dla danej grupy zeolitów oraz nie zależy bezpośrednio od wielkości porów. Co więcej, w warunkach hydrostatycznych i przy zastosowaniu medium stałego (bromku potasu) niektóre materiały takie jak skolecyt czy mezolit ulegają częściowej amorfizacji, potwierdzonej zmianą intensywności refleksów w proszkowych badaniach rentgenograficznych oraz zanikiem pasm w widmie Ramana [56]. Obecnie badane są wysokociśnieniowe właściwości syntetycznych zeolitów organicznych i metaloorganicznych.

PODSUMOWANIE

Przedstawione przykłady stanowią niewielki tylko zakres możliwych zastosowań dyfraktometrycznych badań wysokociśnieniowych. Co roku wykonywanych jest coraz więcej takich badań. W Polsce pierwszą wysokociśnieniowo badaną strukturę kryształu określono na przełomie lat osiemdziesiątych i dziewięćdziesiątych XX wieku, a obecnie istnieje już kilka ośrodków badawczych wyposażonych w komory diamentowe. Wielu badaczy korzysta z aparatury wysokociśnieniowej dostępnej w ośrodkach badań synchrotronowych i neutronograficznych. Stale udoskonalana jest technika badań i wzrasta dokładność wyznaczania parametrów strukturalnych. Ciekawe, czy rozwój ten spowoduje, że w przyszłości badania wysokociśnieniowe będą podobnie powszechne jak badania w funkcji temperatury. Przecież ciśnienie jest podstawowym parametrem termodynamicznym najefektywniej zmieniającym strukturę substancji!

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

[1] A. Katrusiak, P.F. McMillan, *High-Pressure Crystallography*, Kluwer, Dordrecht, 2004.
[2] A. Katrusiak, Acta Crystallogr. A, 2008, **64**, 135.
[3] G.J. Piermarini, S. Block, J.D. Barnett, R.A. Forman, J. Appl. Phys., 1975, **46**, 2774.
[4] L. Merrill, W.A. Bassett, Rev. Sci. Instrum., 1974, **45**, 290.
[5] L. Dubrovinsky, N. Dubrovinskaia, V.B. Prakapenka, A.M. Abakumv, Nature Communications, 2012, **3**, art. no. 1163.
[6] J. Bernstein, *Polymorphism of Organic Compounds*, Clarendon Press, Oxford, 2002.
[7] E. Patyk, J. Skumiel, M. Podsiadło, A. Katrusiak, Angew. Chem. Int. Ed., 2012, **51**, 2146.
[8] A. Olejniczak, A. Katrusiak, M. Szafrański, Cryst. Growth Des., 2010, **10**, 3537.
[9] A. Olejniczak, M. Anioła, M. Szafrański, A. Budzianowski, A. Katrusiak, Cryst. Growth Des., 2013, **13**, 2872.
[10] Y.A. Dyadin, E.Ya. Aladko, E.G. Larinov, Mendeleev Comm., 1997, **1**, 1.
[11] I.-M. Chou, A. Sharma, R.C. Burruss, J. Shu, H. Mao, R.J. Hemley, A.F. Grocharov, L.A. Stern, S.H. Kirby, PNAS, 2000, **97**, 13484.
[12] H. Hirai, T. Kondo, M. Hasegawa, T. Yagi, Y. Yamamoto, T. Komai, K. Nagashima, M. Sakashita, H. Fujihisa, K. Aoki, J. Phys. Chem. B, 2000, **104**, 1429.
[13] Z. Yang, H. Li, H. Huang, X. Zhou, J. Li, F. Nie, Propellants Explos. Pyrotech., 2013, **38**, 495.
[14] H. Tomkowiak, A. Olejniczak, A. Katrusiak, Cryst. Growth Des., 2013, **13**, 121.
[15] A. Olejniczak, A. Katrusiak, CrystEngComm, 2010, **12**, 2528.
[16] A. Olejniczak, A. Katrusiak, Cryst. Growth Des., 2011, **11**, 2250.
[17] A. Olejniczak, A. Katrusiak, J. Phys. Chem. B, 2008, **112**, 7183.
[18] W. B. Jensen, J. Chem. Educ., 2006, **83**, 838.
[19] A.-L. Lavoisier, *Histoire de l'Académie Royale des Sciences*, 1772, pp. 564, 591.
[20] R.M. Hazen, *The diamond makers*, Cambridge University Press, Cambridge 1999.
[21] F.P. Bundy, H.T. Hall, H.M. Strong, R.H. Wentorf Jun., Nature, 1955, **176**, 51.
[22] P.W. Bridgman, J. Am. Chem. Soc., 1914, **36**, 1344.
[23] A.R. Oganov, J. Chen, C. Gatti, Y. Ma, Y. Ma, C.W. Glass, Z. Liu, T. Yu, O.O. Kurakevych, V.L. Solozhenko, Nature, 2009, **457**, 863.
[24] K. Takemura, S. Minomura, O. Shimomura, Y. Fujii, Phys. Rev. Lett., 1980, **45**, 1881.

[25] L.F. Lundegaard, G. Weck, M.I. McMahon, S. Desgreniers, P. Loubeyre, Nature, 2006, **443**, 201.
[26] Y. Akahama, H. Kawamura, D. Häusermann, M. Hanfland, O. Shimomura, Phys. Rev. Lett., 1995, **74**, 4690.
[27] Y. Ma, M. Eremets, A.R. Oganov, Y. Xie, I. Trojan, S. Medvedev, A.O. Lyakhov, M. Valle, V. Prakapenka, Nature, 2009, **458**, 182.
[28] R.J. Nelmes, D.R. Allan, M.I. McMahon, S.A. Belmonte, Phys. Rev. Lett., 1999, **83**, 4081.
[29] M.I. McMahon, R.J. Nelmes, Chem. Soc. Rev., 2006, **35**, 943.
[30] S. Anzellini, A. Dewaele, M. Mézouar, P. Loubeyre, G. Morard, Science, 2013, **340**, 464.
[31] E. Wigner, H.B. Huntington, J. Chem. Phys., 1935, **3**, 764.
[32] W.J. Nellis, Świat Nauki, sierpień 2000, 24.
[33] M.I. Eremets, I.A. Troyan, Nature Mater., 2011, **10**, 927.
[34] R.T. Howie, C.L. Guillaume, T. Scheler, A.F. Goncharov, E. Gregoryanz, Phys. Rev. Lett., 2012, **108**, 125501.
[35] A.J. Jephcoat, Nature Mater., 2011, **10**, 904.
[36] I. Amato, Nature, 2012, **486**, 175.
[37] R.L. Smith, G.E. Sandland, Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, 1922, **I**, 623.
[38] D. Tabor, The Hardness of Metals, Oxford University Press, 2000.
[39] H. Liander, ASEA Journal, 1955, **28**, 97.
[40] V.L. Solozhenko, D. Andreaut, D. Fiuet, M. Mezouar, D.C. Rubie, Applied Physics Letters, 2001, **78**, 1385.
[41] L. Vel, G. Demazeau, J. Etourneau, Materials Science and Engineering, 1991, **B10**, 149.
[42] V. Solozhenko, E. Gregoryanz, Materials Today, 2005, **8**, 44.
[43] P.W. Bridgman, J. Biol. Chem., 1914, **19**, 511.
[44] C.E. Kundrot, F.M. Richards, J. Appl. Cryst., 1986, **19**, 208.
[45] C.E. Kundrot, F.M. Richards, J. Mol. Biol., 1987, **193**, 157.
[46] A. Katrusiak, Z. Dauter, Acta Crystallogr. D, 1996, **52**, 607.
[47] R. Fourme, R. Kahn, M. Mézouar, E. Girard, C. Hoerentrup, T. Prangé, I. Ascone, J. Synchrotron Rad., 2001, **8**, 1149.
[48] E. Girard, A.-C. Dhaussy, B. Couzinet, J.-C. Chervin, M. Mézouar, R. Kahn, I. Ascone, R. Fourme, J. Appl. Cryst., 2007, **40**, 912.
[49] M.D. Collins, G. Hummer, M.L. Quillin, B.W. Matthews, S.M. Gruner, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 2005, **102**, 16668.
[50] E. Girard, T. Prangé, A.-C. Dhaussy, E. Migianu-Griffoni, M. Lecouvey, J.-C. Chervin, M. Mézouar, R. Kahn, R. Fourme, Nucl. Acids Res., 2007, **35**, 4800.
[51] E. Girard, R. Kahn, M. Mézouar, A.-C. Dhaussy, T. Lin, J.E. Johnson, R. Fourme, Biophys. J., 2005, **88**, 3562.
[52] C.U. Kim, R. Kapfer, S.M. Gruner, Acta Crystallogr. D, 2005, **61**, 881.
[53] B. Barstow, N. Ando, C.U. Kim, S.M. Gruner, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 2008, **105**, 13362.
[54] M.D. Collins, C.U. Kim, S.M. Gruner, Annu. Rev. Biophys., 2011, **40**, 81.
[55] Y. Lee, J.A. Hriljac, T. Vogt, J.B. Parise, G. Artioli, J. Am. Chem. Soc., 2001, **123**, 12732.
[56] Y. Lee, T. Vogt, J.A. Hriljac, J.B. Parise, G. Artioli, J. Am. Chem. Soc., 2002, **124**, 5466.
[57] Y. Lee, T. Vogt, J.A. Hriljac, J.B. Parise, J.C. Hanson, S.J. Kim, Nature, 2002, **420**, 485.
[58] M. Colligan, P.M. Forster, A.K. Cheetham, Y. Lee, T. Vogt, J.A. Hriljac, J. Am. Chem. Soc., 2004, **126**, 12015.
[59] M. Colligan, Y. Lee, T. Vogt, A.J. Celestian, J.B. Parise, W.G. Marshall, J.A. Hriljac, J. Phys. Chem. B, 2005, **109**, 18223.
[60] G. D. Gatta, Z. Kristallogr., 2008, **223**, 160.

Praca wpłynęła do Redakcji 29 stycznia 2014