

## NAJWAŻNIEJSZE OSIĄGNIĘCIA NAUKOWE W ZAKŁADACH INSTYTUTU CHEMII FIZYCZNEJ PAN W 2006 ROKU

### I. Zakład Fizykochemii Ciała Stałego (prof. dr hab. S.M. Filipek)

- (a) Wykryto nowy wodorek w fazie Lavesa  $\text{HoFe}_2\text{H}_5$  o strukturze ortorombowej analogicznej do wcześniej otrzymanych wodorków  $\text{ErFe}_2\text{H}_5$  i  $\text{YFe}_2\text{H}_5$ . Zakończone powodzeniem zostały próby otrzymania  $\text{HoMn}_2\text{H}_6$  - kolejnego w serii wykrytych przez nas wodorków powstających w wyniku niezwykłego przejścia od struktury  $C15$  (lub  $C14$ ) do struktury  $Fm-3m$ . W oparciu o pomiary metodą dyfrakcji neutronów (NPD) zbadano własności magnetyczne wodorków  $\text{ErMn}_2\text{D}_6$  i  $\text{DyMn}_2\text{D}_6$ . Dla stopów pseudobinarnych  $\text{E}(\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x})_2$  wyznaczono zakresy występowania fazy ortorombowej i regularnej  $Fm-3m$  (S.M. Filipek, I. Marchuk, R. Wierzbicki, R. Sato i partnerzy zagraniczni).
- (b) Przeprowadzono systematyczne badania układów  $\text{REH}_3$  ( $\text{RE} = \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Lu}$  i  $\text{Y}$ ) w warunkach wysokiego ciśnienia używając techniki kowadeł diamentowych. Po raz pierwszy eksperymentalnie, metodą dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego, stwierdzono w tych układach indukowane ciśnieniem przejścia fazowe od struktury heksagonalnej do struktury kubicznej (T. Palyasuk, M. Tkacz). Wyniki te potwierdzono i uzupełniono wysokociśnieniowymi badaniami efektu Ramana we współpracy z zagranicznymi partnerami: Florida International University (prof. S. Saxena) oraz Bayerisches Geoinstitut, Universität Bayreuth (prof. L. Dubrovinsky).

### II. Zakład Fizykochemii Kompleksów Supramolekularnych (prof. dr hab. J. Lipkowski)

#### II-1 Zespół pod kierunkiem prof. dr hab. J. Lipkowskiego

- (a) Wyznaczono strukturę krystaliczną i molekularną szeregu kompleksów supramolekularnych, w tym wielordzeniowych kompleksów magnetycznych – „magnesów molekularnych”. Celem tych badań jest, między innymi, zbadanie ewentualnego wpływu solwatacji na własności magnetyczne tych kompleksów w fazie stałej (J. Lipkowski we współpracy z partnerami zagranicznymi).
- (b) Przeprowadzono badania strukturalne (metodami dyfrakcji rentgenowskiej) i termochemiczne (metodami kalorymetrycznymi) kompleksów cząsteczek ważnych dla biologii i medycyny (w tym szeregu leków) z *p*-sulfonowanymi kaliksarenami. Mogą one znaleźć zastosowanie w diagnostyce oraz jako związki inkluzyjne stosowane w medycynie, zarówno w celu ułatwienia transportu leków przez błony komórkowe organizmów żywych, jak również jako substancje przeciwdziałające ich utlenianiu (O. Danylyuk i K. Suwińska we współpracy z A.W. Colemanem z Instytutu Biologii i Chemii Białek, CNRS UMR 5086, Lyon).
- (c) Opracowano oryginalną drogę syntezy oraz zbadano strukturę makrocyklicznych karboksyalumoksanów oraz polimerów koordynacyjnych opartych na alumoksanach. Kontynuowano badania wpływu czynników elektronowych i sterycznych oraz oddziaływań wewnątrz- i międzycząsteczkowych na strukturę metaloorganicznych związków chelatowych (J. Lipkowski, I. Justyniak we współpracy z zespołem J. Lewińskiego z Politechniki Warszawskiej).
- (d) Metodami chromatografii cieczowej wyznaczono parametry kinetyczne reakcji enancjomeryzacji wybranych flawanonów (są to związki powszechnie występujące w roślinach, składniki naszej diety, które dzięki swojej polifenolowej strukturze są naturalnymi antyoksydantami i posiadają właściwości lecznicze: przeciwwirusowe, przeciwzapalne, antyrakotwórcze, hamujące agregację płytek

krwi i działające ochronnie na naczynia krwionośne). Oprócz aspektów poznawczych, badania te mogą znaleźć zastosowanie przy opracowaniu metod oznaczania jakości produktów i leków zawierających w swoim składzie flawanony (*M. Asztemborska*).

## II-2 Zespół pod kierunkiem prof. dr hab. W. Kutnera

(e) Wykazano, że diady donorowo–akceptorowe rozpuszczalnych w wodzie porfiryn cynku i nierozpuszczalnego w wodzie adduktu fulerenowego, zawierającego ligand imidazolowy lub pirydynowy, tworzą samouporządkowane (na drodze osiowego koordynowania) warstwy Langmuira i Langmuira-Blodgett (LB). Warstwy Langmuira przenoszono, za pomocą techniki LB, na różne substraty stałe w celu określenia ich geometrii i właściwości: (i) spektroskopowych (metodami IR i UV-VIS), (ii) elektrochemicznych (stosując voltamperometrię cykliczną i mikrogravimetrię piezoelektryczną) oraz (iii) fotochemicznych (metodami stacjonarnej i rozdzielczej w czasie spektroskopii luminescencyjnej). Obserwowane wygaszanie wzbudzonego stanu singletowego porfiryn cynku przypisano wewnątrzcząsteczkowemu przeniesieniu elektronu w obrębie diady. Okazało się, że sprawność wewnętrznego przetwarzania fotonów na prąd, IPCE, związana z generowaniem fotoprądu anodowego (przy zastosowaniu anionu kwasu askorbinowego jako zużywalnego donora elektronów) w ogniwie fotowoltaicznym ITO/C<sub>60</sub>im-Zn(TMPyP)/askorbinian/Pt jest ponad pięciokrotnie wyższa niż sprawność układu fotokatodowego (z zastosowaniem metylowiolagenu, MV<sup>2+</sup>, jako zużywalnego akceptora elektronów) w ogniwie ITO/Zn(TMPyP)-C<sub>60</sub>im/MV<sup>2+</sup>/Pt. Najwyższa wartość IPCE, równa 2,5 %, została wyznaczona dla fotoanody w postaci błony zbudowanej z około 20 monowarstw diad (*R. Marczak, W. Kutner i K. Noworyta we współpracy z R. Nowakowskim i partnerami zagranicznymi*).

## II-3 Zespół TALEs (dr hab. P. Gierycz, prof. dr hab. W. Zielenkiewicz)

- (f) Dokonano istotnego postępu w badaniach mechanizmu procesu wysalania białek w roztworach elektrolitów. Wyznaczono entalpie kompleksowania i wykazano istnienie korelacji pomiędzy zmianami rozpuszczalności, entalpii i pozornych molowych objętości w zależności od stężenia NaCl w roztworach prostych białek. Stwarza to przesłanki do pełnego opisu termodynamicznego (wyznaczenia zmian entalpii, entropii i energii swobodnej Gibbsa) początkowego procesu precypitacji i agregacji (*W. Zielenkiewicz, A. Zielenkiewicz*).
- (g) Opracowano metodę otrzymywania cząstek submikrometrycznych (na przykładzie węglanu wapnia) o ściśle określonym składzie przy użyciu rektora dyskowego. Proces jest prowadzony w układzie trójfazowym: gaz-ciecz-ciało stałe (*K. Kędra-Królik, P. Gierycz*).
- (h) Kontynuowano badania w dziedzinie termodynamiki płynów opracowując metody pomiaru, korelacji i przewidywania własności termodynamicznych mieszanin wielofazowych. Szczególną uwagę poświęcono zagadnieniom termodynamiki w ochronie środowiska naturalnego (*P. Gierycz, S. Malanowski, R. Stryjek*).

## II-4 Zespół pod kierunkiem doc. dr hab. J. Gregorowicza

(i) Zbadano wpływ wody na zachowania fazowe w układach polimer-rozpuszczalnik na przykładzie układu dendrymer polipropylenoiminowy (DAB-dendr-(NH<sub>2</sub>)<sub>64</sub>) z benzenem. Wykazano metodą NMR, iż obecność cząsteczek wody w roztworze stymuluje agregację cząsteczek dendrymeru (*J. Gregorowicz, M. Łuszczuk*).

## II-5 Zespół pod kierunkiem prof. dr hab. S.L. Randzio

- (j) Opracowano metodę dokładnego wyznaczania krzywej inwersji Joula-Thompsona przy pomocy tranzycjometrii skaningowej sprzężonej z obliczeniami Monte Carlo (*S.L. Randzio we współpracy z partnerami zagranicznymi*).

## II-6 Środowiskowe Laboratorium Spektroskopii NMR do Badań Ciał Stałych

- (k) Zorganizowano (z pomocą Fundacji na Rzecz Nauki Polskiej) Środowiskowe Laboratorium Spektroskopii NMR do Badań Ciał Stałych w oparciu o spektrometr NMR 500 MHz finansowany przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego w ramach Funduszu Rozwoju Nauki i Technologii Polskiej. Rozpoczęcie działalności nowego zespołu badawczego przewidywane jest w kwietniu 2007 roku (*P. Bernatowicz, M. Pietrzak, B. Kamiński, współpraca z IChO PAN*).

## III. Zakład Fizykochemii Miękkiej Materii (prof. dr hab. R. Hołyst)

- (a) Żywe komórki i produkty spożywcze charakteryzują się dużą zawartością wody przy ogromnej lepkości makroskopowej. Okazało się, że w takim układzie lepkość odczuwana przez mały (skala nanometrów) poruszający się obiekt jest funkcją jego rozmiarów, podczas gdy poruszająca się duża cząstka koloidalna czuje lepkość makroskopową nie zależącą od jej rozmiarów. Wyznaczono eksperymentalnie (z użyciem mikroskopu konfokalnego z korelacją fluorescencji) jak lepkość płynu złożonego (mieszanina surfaktantu i wody) zależy od rozmiarów próbника,  $R$  (w skalach od 0,28 nm do 190 nm) i stopnia zatłoczenia układu (objętości wykluczonej dla ruchu próbника  $V$ ). W skali pojedynczych nanometrów lepkość zmieniała się jak funkcja eksponencjalna ze stężenia surfaktantu w wodzie  $\eta/\eta_0 = \exp(a\phi)$ . Wyznaczono również skalę długości, w której lepkość osiąga swoją graniczną wartość makroskopową (o prawie 3 rzędy większą niż lepkość wody) - *R. Hołyst*.
- (b) Analizowano proces samoorganizacji monodispersyjnych mikropęcherzyków w periodyczne, quasi-dwuwymiarowe piany w ograniczonej geometrii mikrokanalów. Dla ustalonej wielkości mikropęcherzyków zaobserwowano kilka różnych struktur periodycznych o innych translacyjnych komórkach elementarnych. Obliczenia numeryczne pokazały, iż struktury periodyczne mimo, iż zostały utworzone w procesie dynamicznym, odpowiadają w układzie otwartym metastabilnym strukturalom dwuwymiarowej piany w ograniczonej geometrii. Wykazano, iż badany układ jest dobrym układem modelowym do badania dynamicznej samoorganizacji, w tym, do określenia zależności między stabilnością dynamiczną procesu tworzenia poszczególnych struktur, ich energią powierzchniową oraz dyssypacją w układzie (*P. Garstecki we współpracy z G.M. Whitesides z Uniwersytetu Harvarda w USA*).
- (c) Analizowano proces adsorpcji wodoru i metanu w materiałach węglowych o silnie rozwiniętej powierzchni (np. nanorurkach). Pokazano, że materiały węglowe nie nadają się do magazynowania wodoru (nie spełniają progu adsorpcji wodoru wyznaczonej przez Departament Energii USA (6 wt. % i  $45 \text{ kg H}_2 \text{ m}^{-3}$ )), ale mogą służyć do gromadzenia metanu (*P. Kowalczyk we współpracy z partnerami krajowymi i zagranicznymi*).
- (d) W ramach jednolitego formalizmu statystycznej teorii pola przewidziano ogólne własności diagramów fazowych dla układów jonowych – od stopionych soli przez elektrolity, ciecz jonowe, sferyczne proteiny po cząstki koloidalne. Otrzymane wyniki pokazują, w jaki sposób zakres parametrów termodynamicznych odpowiadających krystalizacji zależy od dysproporcji między rozmiarami i

ładunkami anionów i kationów. Obliczenia te powinny umożliwić projektowanie eksperymentów, których celem jest otrzymanie pożądanej fazy (np. otrzymanie kryształu koloidalnego (fotonicznego), lub przeciwnie, fazy jednorodnej) - *A. Ciach i W. T. Gózdź we współpracy z partnerami zagranicznymi.*

#### **IV. Zakład Dynamiki Chemicznej (prof. dr hab. R. Duś)**

- (a) Zbadano w fazie gazowej hydratację protonowanych i kationowanych ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ) form aminokwasów glicyny, waliny i proliny przy pomocy wysokociśnieniowego spektrometru mas skorelowanego z systemem generowania substratów typu elektrospray. Wyznaczono właściwości termochemiczne sekwencyjnej (cząsteczka po cząsteczce) hydratacji oraz przeanalizowano struktury hydratacyjne. Wyniki badań pokazują, że energia swobodna hydratacji protonowanych form aminokwasów maleje ze wzrostem zasadowości, a w przypadku kationowanych form wraz z powinowactwem aminokwasu do kationu. Badania te mają istotne znaczenie dla poznania energetyki reakcji biochemicznych, które funkcjonują w organizmach żywych (*H. Wincel*).
- (b) Wyjaśniono mechanizm obserwowanej metodą AFM zmiany o 90 stopni kierunku naprężeń powstających w procesie tworzenia wodorku w cienkiej warstwie palladu naporowanego na grafit w stosunku do kierunku naprężeń obserwowanych w cienkich warstwach  $\text{PdH}_x$  naporowanych na szkło. Proponowany model zakłada, że wodór atomowy obecny w warstwie  $\text{PdH}_x$  na styku z powierzchnią grafitu reaguje z atomami węgla tworząc węglowodory. Model ten został potwierdzony eksperymentalnie (*P. Grzeszczak, R. Nowakowski, R. Duś*).
- (c) Metodą AFM analizowano zmiany topografii powierzchni azotku tytanu wywołane procesem azotowania. Celem tej pracy była optymalizacja procesu technologicznego modyfikacji powierzchni materiałów mających zastosowanie w medycynie (np. implanty tytanowe) z punktu widzenia ich właściwości istotnych w praktyce (np. biokompatybilność). Zaproponowano optymalną metodę obróbki powierzchni z punktu widzenia tych zastosowań (*A. Maranda-Niedbala, R. Nowakowski*).
- (d) Kontynuowano badania wpływu fluktuacji na dynamikę układu termochemicznego metodą równania master dla dwóch przypadków: i) układu bistabilnego z trzema stanami stacjonarnymi: stabilnym ogniskiem, punktem siodłowym i niestabilnym ogniskiem otoczonym stabilnym cyklem granicznym; ii) układu bistabilnego z trzema stanami stacjonarnymi: punktem siodłowym i dwoma stabilnymi ogniskami, z których jedno jest otoczone niestabilnym cyklem granicznym. Otrzymana funkcja rozkładu prawdopodobieństwa czasu pierwszego przejścia ze stabilnego ogniska do drugiego atraktora charakteryzuje się wieloma (a nie jednym) gasnącymi maksimumami (*B. Nowakowski, A.L. Kawczyński*).

#### **V. Zakład Katalizy na Metalach (prof. dr hab. Z. Karpiński)**

- (a) Przy pomocy opracowanej w Instytucie techniki badań dyfrakcyjnych in situ proszków o rozmiarach nanometrycznych obserwowano proces ewolucji temperaturowej układu  $\text{Pd}(70)\text{Ag}(30)$  o średnich rozmiarach krystalitów ok. 4-5 nm. Zaobserwowano i zinterpretowano (w ramach uprzednio opracowanego modelu) proces segregacji powierzchniowej srebra i początkowy etap procesu topnienia w tym układzie przebiegający odmiennie od opisanego w literaturze (*Z. Kaszukur, B. Mierzwa*).

- (b) Badając katalizatory bimetaliczne na bazie niklu i/lub palladu (Pd-Ni, Pd-Si, Ni-Ru i inne) stwierdzono szereg synergetycznych efektów, korzystnych w reakcji hydroodchlorowania 1,2-dichloroetanu. Stwierdzono również inkorporację węgla do wnętrza fazy metalicznej. Zasięg tego zjawiska zależy od metalu oraz struktury molekularnej chloroalkanu poddanego hydroodchlorowaniu (*Z. Karpiński z zespołem*).
- (c) Wykazano, że adsorpcja wodoru na Ni/SiO<sub>2</sub> jest związana głównie ze strukturą/dyspersją naniesionego niklu, podczas gdy adsorpcja wodoru na Ni/C jest związana przede wszystkim z obecnością zdyspergowanego węgla na powierzchni niklu. Stwierdzono znaczny wpływ potasu i sodu na strukturę powierzchni (dekorantów) katalizatorów niklowych, od której zależą ich właściwości adsorpcyjne (*L. Znak, J. Zieliński*).
- (d) Kontynuowano prace związane z modelowaniem struktury agregatów i kinetyki agregacji. Badano zarówno agregaty drobnych cząstek fazy stałej jak i kłębki makromolekularne w roztworach polimerów. Zastosowanie modelu agregatu fraktalnego do opisu hydrodynamiki makromolekuł pozwoliło na ilościowy opis zjawiska kontrakcji łańcucha polimeru postępującego ze wzrostem stężenia roztworu. Przebadano kilka układów polimer-rozpuszczalnik w szerokim zakresie wymiaru fraktalnego kłębków i stwierdzono występowanie minimum kontrakcji w zakresie dobrych rozpuszczalników. Przeprowadzono analizę weryfikującą poprzednio sformułowane równanie aktu agregacji wykorzystując dane doświadczalne dotyczące struktury agregatów powstałych w procesie agregacji aerozolu. Potwierdzono w ten sposób użyteczność tego równania do opisu procesów agregacji zachodzących w przyrodzie (*L. Gmachowski*).
- (e) Przygotowano obszerną publikację przeglądową na temat mechanizmu i kinetyki połowicznego uwodorniania acetyleny na katalizatorach palladowych dla czasopisma *Catalysis Reviews Science and Engineering* (*A. Borodziński we współpracy z G. C. Bondem*).

## **VI. Zakład Elektrochemii, Korozji i Fizykochemii Powierzchni (prof. dr hab. T. Zakroczyński)**

- (a) Zbadano wpływ niskotemperaturowego azotowania plazmowego na odporność korozyjną stali chromowych bez molibdenu i z molibdenem. Stwierdzono występowanie interesujących efektów synergetycznych - obecność molibdenu w stali zawierającej niskie stężenia azotu znacznie poprawiała odporność na korozję. Poprawę odporności korozyjnej azotowanych stali wyjaśniono (na podstawie wyników badań elektrochemicznych oraz badań metodą XPS) tworzeniem się na korodującej powierzchni związków Cr-N (prawdopodobnie azotków), a działanie synergiczne azotu z molibdenem powstawaniem zwiększonej ilości molibdenianów (*M. Kuczyńska-Wydorska, J. Flis*).
- (b) Zaobserwowano zaskakująco efektywne wnikanie wodoru do żelaza Armco z roztworów alkalicznych przy niskich polaryzacjach katodowych i anodowych. Zaproponowano, iż efekt ten jest związany z częściowym rozpuszczeniem warstwy tlenkowej blokującej dyfuzję wodoru i/lub z obecnością cienkiej warstwy magnetytu i tlenków Fe(II), które mogą sprzyjać wnikaniu wodoru poprzez hamowanie rekombinacji jego atomów (*I. Flis-Kabulska, T. Zakroczyński, J. Flis*).
- (c) Wykazano, w ramach zadania badawczego mającego na celu zrozumienie roli naprężenia i odkształcania w zjawisku kruchości wodorowej stali, że w porównywalnych warunkach nawodorowywania, stal wysokowęglowa absorbuje

wodór silniej niż żelazo. Stwierdzono, iż w stali ilość wodoru dyfuzyjnego była porównywalna z ilością wodoru pułapkowanego, podczas gdy w żelazie dominował wodór związany z pułapkami (~98%). Pułapki te są różnej natury: w żelazie głównymi pułapkami wodoru są dyslokacje a w stali wysokowęglowej rolę pułapek spełniają przede wszystkim wydzielenia węglików (*U. Gibala, T. Zakroczyński*).

- (d) Opracowano analityczną reprezentację tzw. średnich dróg transportowych elektronu w ciele stałym. Parametr ten, związany jednoznacznie z tzw. przekrojem czynnym na przeniesienie pędu, jest niezbędny w opisie teoretycznym transportu fotoelektronów i elektronów Augera w obszarze powierzchniowym ciał stałych. Dzięki bardzo obszernym obliczeniom dla wszystkich znanych pierwiastków i dla energii z przedziału od 50 eV do 30 keV uzyskano wyrażenie analityczne umożliwiające obliczanie przekroju czynnego z dokładnością od 0.1% do 1% (*A. Jabłoński*).
- (e) Opracowano algorytm Monte Carlo (w formie wygodnego dla użytkownika pakietu programowego) obliczania współczynnika wstecznego rozpraszania dla ilościowej spektroskopii elektronów Augera (*A. Jabłoński*).
- (f) Metodami SEM, AES i XPS scharakteryzowano powierzchnie próbek tytanowych (używanych jako podłoża do regeneracji tkanki kostnej) przed i po modyfikacji ich powierzchni w wyniku obróbki chemicznej. Celem tych badań jest zwiększenie biokompatybilności materiału (*M. Janik-Czachor, M. Pisarek, A. Roguska, współpraca z Wydziałem Inżynierii Materiałowej PW*).
- (g) W ramach międzynarodowych zespołów i projektów zatwierdzonych przez IUPAC kontynuowano prace związane z metodami krytycznej oceny i przewidywania danych termodynamicznych (*M. Góral, A. Mączyński, P. Oracz, B. Wiśniewska-Goćłowska we współpracy z I. Owczarek i K. Błażej oraz partnerami zagranicznymi*). Rozbudowano komputerowy „System Danych Odniesienia dla Nauki, Techniki i Ochrony Środowiska”.

## VII. Zakład Procesów Elektrodoowych (prof. dr hab. M. Opalło)

- (a) Najważniejszym osiągnięciem Zakładu jest otrzymanie dwóch typów elektrod modyfikowanych enzymem (lakazą) z trwale immobilizowanym mediatorem: kwasem 2,2-azyno-bis(3-etylobenzotiazolino-6-sulfonowym) – ABTS. Mediator został osadzony na powierzchni elektrody dwoma sposobami: (i) poprzez wprowadzenie go do zolu, z którego otrzymuje się hydrofobową ceramiczną elektrodę węglową oraz (ii) poprzez bezpośrednie osadzenie go na powierzchni elektrody ITO z roztworu wodnego, a następnie pokrycie jej kationowym jonomerem - polialliloaminą. Obie elektrody, pokryte cienką warstwą hydrofilowego polikrzemianu zawierającą liofilizowaną lakazę z *Cerrena Unicolor*, wykazywały stabilny voltamogram związany z procesem redoks mediatora, a także znaczną aktywność elektrokatalityczną w stosunku do ditlenu rozpuszczonego w roztworze. W przypadku drugiej elektrody pokrytej dodatkowo nanocząstkami ITO (tlenek indu domieszkowany cyną) zaobserwowano znaczną gęstość prądu elektrokatalitycznego rzędu 0.3 mA (*E. Roźniecka, W. Nogala, K. Szot, J. Niedziółka, M. Opalło, we współpracy z Wydziałem Chemii UW, Wydziałem Biochemii UMCS, Instytutem Inżynierii Chemicznej PAN, Politechniką Wrocławską i Instytutem Chemii Akademii Podlaskiej*).
- (b) Przy pomocy mikroskopu elektrochemicznego bezpośrednio udowodniono wpływ rodzaju anionu obecnego w fazie wodnej na kierunek przeniesienia jonu przez

granicę faz ciecz-ciecz generowanego reakcją elektrochemiczną w fazie organicznej (*G. Shul, W. Nogala, J. Niedziółka, M. Opalło*).

- (c) Opracowano model wzrostu warstw pasywnych na trawionych powierzchniach, w którym występuje zjawisko przejścia (crossover) od reżimu charakteryzującego się liniowym wzrostem grubości warstwy i szorstkości z wykładnikiem  $1/3$  w zależności od czasu w klasie równoważności KPZ (model Edena w 1+1 wymiarach) do reżimu o zależności grubości z wykładnikiem  $1/2$  i szorstkości o zależności logarytmicznej od czasu trwania procesu w układzie o wymiarowości 1+1 w klasie równoważności DLE (erozja ograniczona dyfuzją) - *J. Stafiej, Y. Hil, współpraca z Uniwersytetem Pierre et Marie Curie VI w Paryżu i Uniwersytetem Evry*.

### VIII. Zakład Elektrochemicznego Utleniania Paliw Gazowych (prof. dr hab. L. Suski)

- (a) Kontynuowano optymalizowanie pracy układu Au/tlenkowy elektrolit stały/Pt w atmosferze metan + tlen jako układu modelowego jednokomorowego ogniwa paliwowego (*L. Suski z zespołem*).
- (b) W ramach tematyki związanej z rozwojem algorytmów elektrochemii obliczeniowej zastosowano przybliżenie HDMR (High-Dimensional Model Representation) do modelowania chronowoltamperometrii cyklicznej. Metoda ta umożliwia bardzo szybkie obliczanie krzywych teoretycznych (*L. Bieniasz, kontynuacja prac rozpoczętych na Uniwersytecie w Princeton*).

### IX. Zakład Fotochemii i Spektroskopii (prof. dr hab. J. Waluk)

- (a) W dwóch publikacjach przeglądowych podsumowano wyniki prac z ostatnich lat dotyczących tautomerii porficyn (*J. Waluk*). Dokonano interpretacji zaskakująco niskiej „energii aktywacji” dla procesu przeniesienia dwóch atomów wodoru we wzbudzonej elektronowo porficynie. Tautomeryzacja jest procesem aktywowanym oscylacyjnie, poprzez wzbudzenie drgania niskiej częstości, które jednocześnie wzmacnia oba wewnątrzcząsteczkowe wiązania wodorowe. Uzyskano w ten sposób jeden z nielicznych przykładów reakcji chemicznej zależnej od wzbudzenia oscylacyjnego, tzw. „mode-selective chemistry” (*M. Gil, J. Waluk*). Porównanie potencjałów dla ruchu protonów w porfiryinie i porficynie pozwoliło wyjaśnić zupełnie różne mechanizmy tautomeryzacji w tych izomerach – krok po kroku w przypadku porfiryny, synchroniczny w porficynie (*J. Waluk*).
- (b) Wykazano (na podstawie wyników badań przeprowadzonych metodami spektroskopii laserowej w warunkach izolacji w naddźwiękowych wiązkach molekularnych), iż również fototautomeryzacja w cząsteczce 2-(2'-pirydylo)pirolu jest procesem aktywowanym oscylacyjnie, poprzez wzbudzenie drgania niskiej częstości, które zmienia wzajemną odległość donora i akceptora protonu (*M. Kijak, Y. Nosenko, J. Waluk, współpraca z B. Brutschym z Uniwersytetu J.W. Goethego w Frankfurt nad Menem*).
- (c) Badania alkilowych pochodnych porficyny w wiązkach molekularnych doprowadziły do wykrycia dwóch form tautomerycznych – *trans* i *cis*. Ta ostatnia, rzadka forma, w której atomy wodoru leżą przy sąsiadujących ze sobą atomach azotu, postulowana była wielokrotnie dla porfiryny, ale nigdy nie została zaobserwowana. W obu formach wykryto rozszczepienie tunelowe w stanach  $S_0$  i  $S_1$ , zdecydowanie większe niż w macierzystej, niepodstawionej cząsteczce. Jest ono wynikiem koherentnego tunelowania dwóch protonów pomiędzy atomami

azotu (*A. Vdovin, J. Sepiol, N. Urbańska, M. Pietraszkiewicz, J. Waluk we współpracy z partnerami zagranicznymi*).

- (d) Określono strukturę klastrów związanych wodorowo (na przykładzie generowanych w wiązkach naddźwiękowych kompleksów 1-H-pyrrolo[3,2-*h*]chinoliny z metanolem), charakteryzujących się ultrakrótkimi czasami życia najniższych wzbudzonych stanów elektronowych. Było to możliwe dzięki zastosowaniu metody podwójnej spektroskopii IR/fsMPI (femtosecond multiphoton ionization). Metoda ta jest złożeniem czulej strukturalnie predysocjacyjnej spektroskopii IR z ultraszybką spektrometrią masową „próbującą” zachodzący proces i wielkość klastru (*Y. Nosenko, J. Herbich, J. Waluk we współpracy z zespołem B. Brutschego z Uniwersytetu J.W. Goethego w Frankfurcie nad Menem*).
- (e) Kontynuowano prace nad doskonaleniem metodyki syntezy niepodstawionej porficyny z tetrabutylporficyny. Otrzymano także nowe pochodne, których właściwości spektralne i fotofizyczne badane są pod kątem potencjalnych zastosowań w terapii fotodynamicznej (*N. Urbańska, M. Pietraszkiewicz, A. Gorski, J. Waluk*).
- (f) Dokonano syntezy ternarnych kompleksów Eu(III) z ligandami 1,3-diketonianowymi, osiągających wydajność kwantową fotoluminescencji powyżej 50%. Może to być wstępem do przyszłych zastosowań tych substancji w urządzeniach typu OLED (organic light-emitting diodes) - *O. Pietraszkiewicz, J. Karpiuk, M. Pietraszkiewicz*.
- (g) Kontynuowano badania właściwości spektroskopowych, elektrochemicznych i elektrochemiluminescencyjnych (ECL) luminezujących chelatowych kompleksów irydu(III) z dwukleszczowymi ligandami L typu  $N\cap C^-$ . Rozpoczęto badania kompleksów irydu(III) z trójkleszczowymi ligandami L typu  $N\cap C^- \cap N$ . Udoskonalono zestaw pomiarowy do badań ECL, rekonstruuując obie jego części składowe (elektrochemiczną i fotochemiczną) oraz opracowano nową wersję oprogramowania do akwizycji i obróbki danych doświadczalnych (*A. Kapturkiewicz*).
- (h) Badania zespołu *R. Kołos, M. Turowski, M. Gronowski* zaawocowały m.in. otrzymaniem cyjanodwuacetyleny na drodze syntezy organicznej. Wykonano pomiary spektroskopowe (IR, UV) tej ważnej cząsteczki międzygwiazdowej i po raz pierwszy w tego typu cząsteczkach uruchomiono doświadczenia fotochemiczne. Przewidziano na drodze teoretycznej właściwości najtrwalszych izomerów.
- (i) Opracowano i opisano procedurę wyznaczania stałych szybkości reakcji (w szczególności tautomeryzacji) na podstawie pomiarów anizotropii luminescencji (*J. Waluk*).
- (j) W końcowym stadium realizacji jest projekt inwestycyjno-aparaturowy „Femtosekundowy Spektrometr Fluorescencyjny z Wyposażeniem” finansowany przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego w ramach Funduszu Rozwoju Nauki i Technologii Polskiej. Zbudowano i przetestowano wysokoczęstotliwościowy regeneratywny szafirowy wzmacniacz ultrakrótkich impulsów laserowych, zbudowano prototyp wzmacniacza parametrycznego typu NOPA. Zaprojektowano układ zbierania fluorescencji oraz zaprojektowano i zbudowano autokorelator do diagnostyki impulsów ze wzmacniacza NOPA (*C. Radzewicz, Y. Stepanenko, B. Białkowski*).



## X. Zakład Kwantowej Teorii Ciała Stałego i Molekuł (prof. dr hab. A. Holas)

- (a) Stworzono algorytm numeryczny (ok. 5000 linii kodu), przy pomocy którego wykazano skuteczność i efektywność nie-iteracyjnej metody wyznaczania dokładnego potencjału wymiennego (występującego w równaniach Kohna-Shama teorii funkcjonałów gęstości, DFT). Metoda ta, oparta na rozwiązywaniu układu równań różniczkowych, została opracowana w Zakładzie w ubiegłym roku. W zastosowaniu do atomów zamkniętopowłokowych (gazy szlachetne, berylowce) otrzymano energie całkowite i wymienne oraz energie orbitalne o dokładności  $10^{-6}$ - $10^{-5}$  Ry, tzn. lepszej niż w obliczeniach innych autorów przy użyciu dotychczasowych, znacznie trudniejszych numerycznie metod (*A. Holas, M. Cinal*).
- (b) Przebadano rozszerzenie teorii funkcjonałów gęstości na układy w polu magnetycznym, opisywane przy pomocy wielkiego zespołu kanonicznego zależnego od dwóch potencjałów chemicznych i temperatury (zarówno skończonej jak i zerowej) - *R. Balawender, A. Holas*.
- (c) Pokazano, że przyłożenie pola magnetycznego nie zmienia gęstości stanów elektronowych (względem energii) w metalicznych układach krystalicznych dwu- i trójwymiarowych, o ile liczba poziomów Landaua jest dostatecznie duża (*S. Olszewski, T. Roliński*).
- (d) Badano ewolucję impulsów chemicznych w strukturze złożonej z pobudliwych obszarów o geometrii przypominającej neuron biologiczny. Symulacje przeprowadzone w oparciu o model reakcji Biełołusowa-Żabotyńskiego katalizowanej rutenem pokazały, że rozpatrywany układ zachowuje się jak neuron McCulloch-Pitts'a i wysyła sygnały gdy przekroczona zostanie krytyczna liczba pobudzonych wejść. Badany układ może stać się elementem sztucznych sieci neuronowych realizowanych przy wykorzystaniu pobudliwych układów chemicznych (*J. Górecki we współpracy z J.N. Górecką*).
- (e) Przeprowadzono obliczenia i pomiary NMR dla szeregu cyklofanów o niezwyklej geometrii. Pierwsza praca z tej serii, w której zaproponowano związek z płaskim pierścieniem cykloheksanowym, została uhonorowana okładką w *Eur. J. Org. Chem.* (*H. Dodziuk*).