

Politechnika Gdańska
Wydział Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej
Katedra Fizyki Zjawisk Elektronowych

Rozprawa doktorska

**Zderzenia niskoenergetycznych
elektronów z molekułami
tetrahydrofuranu.**

Marcin Dampc

Promotor: Prof. dr hab Mariusz Zubek

Gdańsk, 2012

Spis treści

Spis treści	i
1 Wstęp	7
1.1 Procesy zderzeń elektronowych	8
1.2 Budowa helisy DNA i jej uszkodzenia	11
1.3 Uszkodzenia DNA przez niskoenergetyczne elektrony.	16
2 Molekuła tetrahydrofuranu	21
2.1 Budowa molekuly tetrahydrofuranu	22
3 Część eksperymentalna	27
3.1 Spektrometr elektronowy	27
3.1.1 Działo elektronowe	27
3.1.2 Podwójny selektor półsferyczny	28
3.1.3 Analizator elektronów rozproszonych	29
3.1.4 Źródło lokalnego pola magnetycznego	30
3.1.5 Stanowisko pomiarowe	31
3.2 Układ penetrującego pola elektrycznego	33
3.3 Pomiary rozproszenia elastycznego elektronów	35
3.3.1 Pomiar różniczkowych przekrojów czynnych na rozproszenie elastyczne .	35
3.3.2 Pomiar zależności przekrojów czynnych od energii	37
3.3.3 Kalibracja energii elektronów i wyznaczanie rozmycia energetycznego . .	38
3.3.4 Kalibracja kąta rozproszenia	38
3.4 Pomiary widm wzbudzenia molekuly tetrahydrofuranu	38
3.4.1 Pomiar widm energii straconej	38
3.4.2 Pomiar różniczkowych przekrojów czynnych na wzbudzenia oscylacyjne	39

3.4.3	Pomiar funkcji wzbudzenia oscylacyjnego	40
3.4.4	Pomiar progowego wzbudzenia elektronowego	40
4	Wyniki pomiarów i dyskusja	43
4.1	Rozproszenie elastyczne	43
4.2	Wzbudzenie oscylacyjne	52
4.3	Wzbudzenie elektronowe	57
4.3.1	Widma energii straconej	57
4.3.2	Różniczkowe przekroje czynne	60
4.3.3	Wzbudzenie progowe	61
5	Podsumowanie i wnioski	69
	Bibliografia	75
	Spis rysunków	83
	Spis tabel	88

Podziękowania

Autor pragnie podziękować wszystkim, którzy pomagali mu w przygotowywaniu niniejszej rozprawy, w szczególności prof. dr hab. Mariuszowi Zubkowi.

Rozdział 1

Wstęp

Organizmy żywe rozmnażają się przekazując kod genetyczny następnemu pokoleniu. Kwas deoksyrybonukleinowy DNA, będący nośnikiem informacji genetycznej, jest jednak narażony na uszkodzenia wywołane różnorodnymi czynnikami. Tym samym podczas życia organizmu, pomimo istnienia rozlicznych mechanizmów naprawczych, w jego genotypie akumulują się wady. Jeżeli nie okażą się one śmiertelne, są przekazywane potomstwu. Poważne uszkodzenia DNA mogą prowadzić do śmierci komórkowej lub do pojawienia się nowotworów zagrażających całemu organizmowi. Tym samym stabilność DNA oraz jego podatność na uszkodzenia przez czynniki zewnętrzne, są kluczowe dla przetrwania organizmów.

Czynnikiem efektywnie uszkadzającym DNA jest promieniowanie jonizujące. Jego wpływ na organizmy żywe jest przedmiotem intensywnych badań, ponieważ człowiek jest na jego działanie nieustannie wyeksponowany. Pochodzi ono zarówno z naturalnych źródeł takich jak: promieniowanie kosmiczne, izotopy obecne w skałach i glebach (^{238}U , ^{232}Th), gromadzące się w budynkach (^{222}Rn oraz ^{220}Rn) oraz obecne w organizmie (^{40}K , ^{14}C), jak i źródeł sztucznych: próbnym wybuchów jądrowych, działania elektrowni jądrowych lub przeprowadzanych badań diagnostycznych oraz terapii nowotworowych. Szczególnie w przypadku tych ostatnich, z racji stosowanych silnych dawek promieniowania, konieczne jest kompleksowe opisanie ich oddziaływania z tkankami. Dzięki temu możliwe będzie zwiększenie efektywności niszczenia zmian rakowych i jednocześnie zminimalizowanie uszkodzeń zadawanych zdrowej tkance, znajdującej się w pobliżu nowotworu. Opis ten uwzględniać musi wszystkie następujące po sobie kaskadowo procesy, aż do momentu całkowitego zdeponowania w organizmie energii pierwotnie padającej cząstki promieniowania jonizującego.

Pierwotna jonizacja jest między innymi źródłem licznych wtórnych elektronów rozchodzących

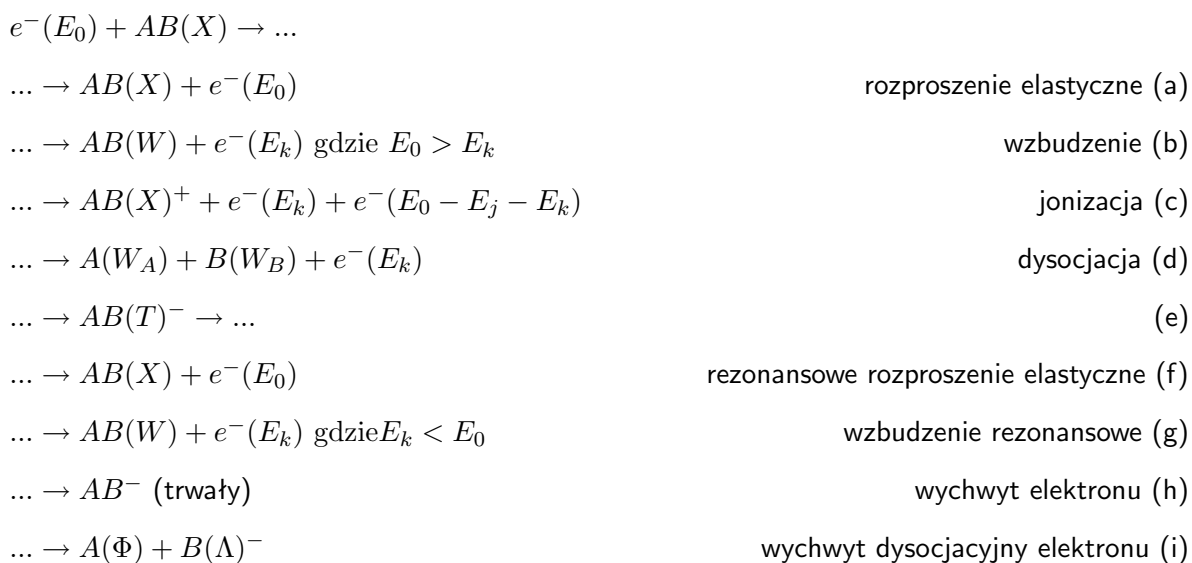
się w ośrodku i powodujących dalsze uszkodzenia molekuł. Stworzenie opisu i zbudowanie modelu, który może posłużyć w radiologii, wymaga znajomości mających miejsce zjawisk, ale także ilościowych informacji zawartych w przekrojach czynnych na rozpraszanie elektronów na molekułach ośrodka biologicznego. W przypadku wpływu wtórnych elektronów jest to możliwe poprzez badanie zderzeń elektronowych z molekułami tworzącymi tkankę lub, z uwagi na nieraz bardzo złożoną budowę cząsteczek biologicznych, ich analogami. Zagadnienie oddziaływania wtórnych, niskoenergetycznych elektronów z tkanką jest istotne, gdyż dla energii $E < 20$ eV uszkodzenia DNA mogą powstawać poprzez dysocjacyjny wychwyty elektronów. Efektywność niszczenia DNA na drodze tego procesu jest równie duża, jak efektywność bezpośredniej jonizacji DNA przy pięciokrotnie większej energii.

Celem niniejszej rozprawy jest wykonanie i przedstawienie wyników badań oddziaływania elektronów z molekułą tetrahydrofuranu, będącą analogiem pierścienia węglowego deoksyrybozy DNA, zrealizowanych przy użyciu metod zderzeniowej spektroskopii elektronowej. W rozprawie przeprowadzono badania rozpraszania elastycznego elektronów, wzbudzenia oscylacyjnego oraz elektronowego cząsteczki tetrahydrofuranu, co pozwala określić skalę oddziaływania niskoenergetycznych elektronów z molekułą. Stwarza to możliwość budowania ilościowych modeli oddziaływania elektronów z bardziej złożonymi molekułami, będącymi składnikami tkanek. Ponadto obecne wyniki pozwoliły na zaobserwowanie stanów rezonansowych, których rozpad powoduje powstanie w przekrojach czynnych na rozpraszanie elektronów charakterystycznych struktur. Ich poznanie i identyfikacja jest istotna, ponieważ proces rezonansowego wychwyty dysocjacyjnego elektronu jest bardzo efektywnym sposobem uszkodzania DNA.

Dalsza część rozprawy zorganizowana jest w następujący sposób: rozdział 1 opisuje budowę DNA oraz mechanizmy powstawania jego uszkodzeń; rozdział 2 przedstawia informacje odnośnie budowy cząsteczki tetrahydrofuranu i zrealizowanych dotychczas jej badań; rozdział 3 opisuje aparaturę stosowaną podczas pomiarów; w rozdziale 4 prezentowane są wyniki i ich dyskusja; rozdział 5 zawiera podsumowanie i wnioski.

1.1 Procesy zderzeń elektronowych

W zjawisku zderzenia padający elektron e^- o energii kinetycznej E_0 , oddziałuje z molekułą AB, znajdującą się w stanie podstawowym (X). W efekcie zderzenia może mieć miejsce kilka procesów, przedstawionych schematycznie poniżej.



Proces (a) jest rozproszeniem elastycznym, co oznacza, że rozpraszany elektron nie traci energii i tym samym zmianie nie ulega również stan molekuly. Proces (b) ilustruje wzbudzenie molekuly podczas zderzenia. W efekcie może dojść do wzbudzenia elektronowego, oscylacyjnego lub rotacyjnego. Energia rozproszonego elektronu E_k jest mniejsza od energii elektronu padającego, o różnicę energii stanu cząsteczki po i przed zderzeniem. Jonizacja (c) powoduje oderwanie elektronu i powstanie jonu dodatniego $AB(X)^+$. Rozproszony elektron o energii końcowej E_k oraz oderwany elektron dzielą między siebie energię pozostałą po stracie wartości koniecznej do zjonizowania molekuly E_j . Przypadek (d) przedstawia dysocjację na neutralne fragmenty, które mogą znajdować się w stanach podstawowych lub wzbudzonych W_A i W_B . W ogólności stan molekuly przed zderzeniem nie musi być stanem podstawowym cząsteczki a może ona znajdować się w stanie wzbudzonym. Szczególnym przypadkiem takiego zderzenia jest zderzenie II rodzaju:



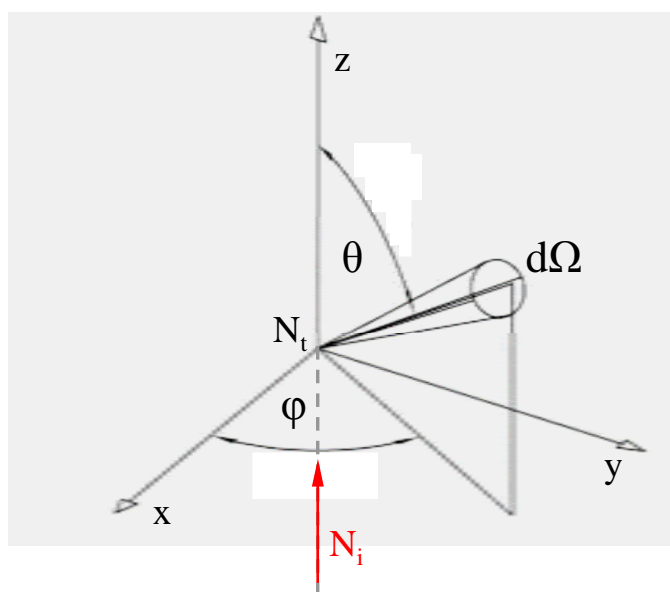
Molekuła przechodzi do stanu podstawowego X lub, w ogólności do niżej leżącego stanu, natomiast energia elektronu rozproszonego (E_k) wzrasta o różnicę energii stanu cząsteczki przed i po zderzeniu.

Proces (e) jest przypadkiem szczególnym. Padający elektron zostaje związany z molekułą i tworzy, najczęściej nietrwały, anion $AB(T)^-$. Po czasie określonym przez czas życia anionu rzędu $\tau = 10^{-15} - 10^{-10}$ s, ulega on rozpadowi. Możliwe kanały rozpadu przedstawiają (f)-(i). Na drodze procesu rezonansowego może dojść do rozproszenia elastycznego (f) lub wzbudzenia

molekuły (g), któremu towarzyszy autoodłączenie elektronu. W większości przypadków anion nie jest trwały (h) i ulega dysocjacji, co przedstawia zależność (i).

Rozpad stanu rezonansowego może powodować powstawanie w przekroju czynnym na rozpraszanie elastyczne struktur rezonansowych, opisywanych przez wzór Breita - Wignera [1]. Obecność stanu rezonansowego przy określonej energii będzie też wpływać na kształt zależności od energii różniczkowych przekrojów czynnych na wzbudzenie oscylacyjne i elektronowe [2, 3]. Rozpad stanów rezonansowych i w efekcie pojawienie się charakterystycznych struktur w przekrojach, pozwala zidentyfikować stany rezonansowe przy użyciu technik zderzeniowej spektroskopii elektronowej oraz spektrometrii masowej, wykrywającej trwałe aniony.

Przebieg eksperymentu zderzeniowego można opisać w sferycznym układzie współrzędnych, przy użyciu kątów azymutalnego ϕ ($0 \leq \phi < 2\pi$) i zenitalnego θ ($0 \leq \theta \leq \pi$) (Rys.1.1). Tarcze,



Rysunek 1.1: Wiązka elektronów, oznaczona czerwoną strzałką, porusza się zgodnie z kierunkiem osi z, ku początkowi układu współrzędnych, gdzie znajdują się tarcze. Elektrony zostają rozproszone w kąt bryłowy $d\Omega$, w kierunku danym przez kąty ϕ i θ .

na których odbywa się rozproszenie, w liczbie N_t znajdują się, w centrum zderzenia. Pada na nie wiązka równoległa elektronów, opisanych gęstością prądu N_i , mającą wymiar $m^{-2}s^{-1}$. Określa ona liczbę elektronów przechodzących przez jednostkową powierzchnię, prostopadłą do kierunku propagacji wiązki, w ciągu sekundy. Energia padających elektronów równa jest E_0 . W efekcie zderzeń, dN_r elektronów zostanie rozproszonych w kierunku (ϕ, θ) w kąt bryłowy $d\Omega$, przy czym:

$$dN_r(\phi, \theta, E_0) = N_t N_i \frac{d\sigma}{d\Omega}(\phi, \theta, E_0) d\Omega \quad (1.1)$$

gdzie

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\phi, \theta, E_0)$$

jest różniczkowym przekrojem czynnym, mającym wymiar $m^2 sr^{-1}$. Różniczkowy przekrój czynny można wyznaczyć na każdy z procesów (a)-(j), w którym elektron ulega rozproszeniu. W większości pomiarów eksperymentalnych, molekuly na których odbywa się rozproszenie, są zorientowane przypadkowo w przestrzeni, przez co przekrój czynny staje się niezależny od kąta azymutalnego ϕ . Zcałkowanie różniczkowego przekroju czynnego po pełnym kącie bryłowym, daje przekrój czynny na rozproszenie, $\sigma_i(E_0)$, mający wymiar m^2 .

$$\sigma_i(E_0) = 2\pi \int_0^\pi \frac{d\sigma}{d\Omega} \sin\theta d\theta \quad (1.2)$$

Istotną wielkością jest przekrój czynny na przekazanie pędu $\sigma_m(E_0)$, stosowany przede wszystkim w eksperymentach rojowych:

$$\sigma_m(E_0) = 2\pi \int_0^\pi \frac{d\sigma}{d\Omega} (1 - \cos\theta) \sin\theta d\theta \quad (1.3)$$

Całkowity przekrój czynny na rozproszenie σ_t dla danej energii jest sumą n całkowych przekrojów czynnych na poszczególne, zachodzące dla danej energii procesy (a)-(i):

$$\sigma_t(E_0) = \sum_{i=1}^n \sigma_i(E_0) \quad (1.4)$$

1.2 Budowa helisy DNA i jej uszkodzenia

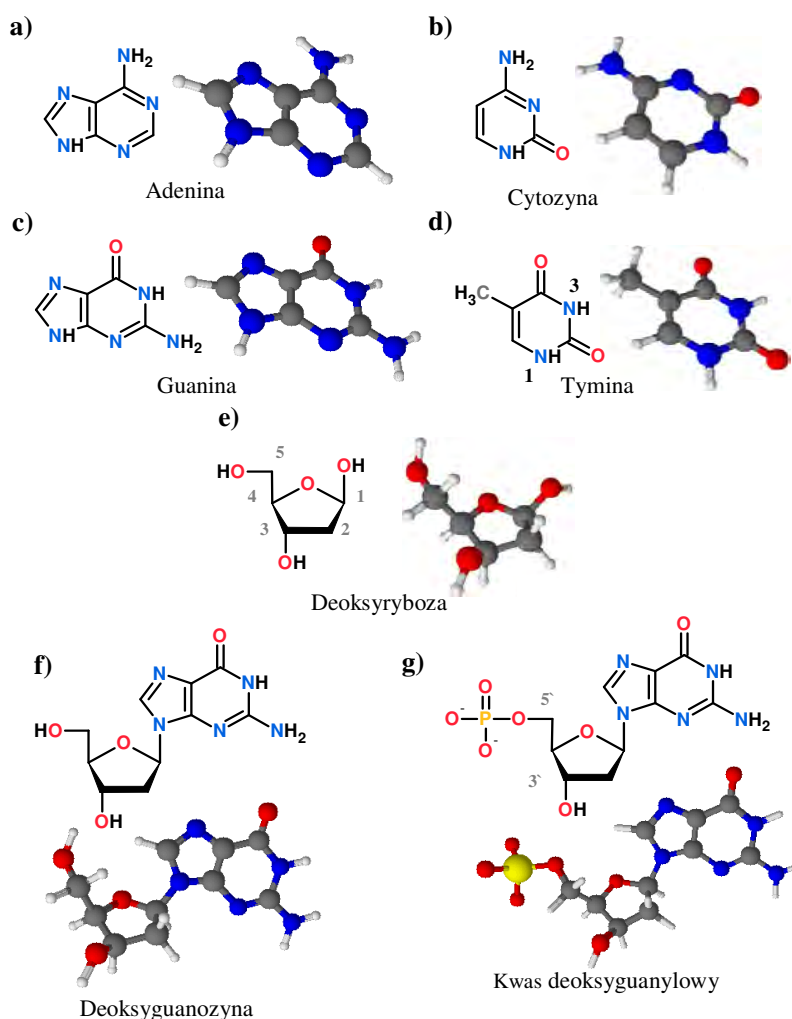
Odkryte w 1866 roku przez Mendla [4] prawa dziedziczenia, oraz ponownie w 1900 roku, niezależnie przez Corrensa, de Vriesa i von Tschermaka, stały się bodźcem do badań nad mechanizmami przekazywania cech potomstwu przez organizmy żywe [5]. W roku 1903, Sutton [6] wskazał, że geny znajdują się w chromosomach, strukturach zbudowanych głównie z DNA. Mimo to uważano, że DNA zbudowane z czterech powtarzających się zasad jest zbyt mało złożoną cząsteczką aby odpowiadać za dziedziczenie i wskazywano białka, obecne w chromosomach, jako

czynnik dziedziczący. Ostatecznie w roku 1944 Avery *i wsp.*[7] wykazali że to DNA, odkryte siedemdziesiąt pięć lat wcześniej przez Mieschera [8], jest nośnikiem informacji genetycznej. Avery *i wsp.*[7] oparł się na wcześniejszej pracy Griffitha [9], w której opisano przekształcanie się nie wywołujących zapalenia płuc szczepów bakterii w inny szczep, wirulentny, czyli wywołujący tę chorobę. Przemiana zachodziła dzięki kontaktowi niewirulentnego szczepu z martwymi bakteriami szczepu wirulentnego. Griffith zapostulował istnienie jakiegoś czynnika transformacyjnego, nie był jednak w stanie go wskazać. Avery *i wsp.*[7] wyizolował ten czynnik, obserwując zaniknięcie zdolności do transformacji po zastosowaniu enzymu niszczącego DNA. Prawie dekadę później udało się ustalić budowę kwasu deoksyrybonukleinowego. W roku 1953 Watson i Crick opublikowali w *Nature* przełomowy artykuł, w którym przedstawili strukturę DNA jako podwójną helisę [10]. W tym samym numerze *Nature* Wilkins *i wsp.*[11] oraz Franklin *i wsp.*[12] przedstawili pierwsze obrazy DNA uzyskane metodą dyfrakcji rentgenowskiej.

DNA jest polimerem zbudowanym z nukleotydów. Nić polimerowa DNA może osiągać znaczące rozmiary. Ustalona przez Gregory *i wsp.*[13] sekwencja pierwszego ludzkiego chromosomu obejmuje około 224 milionów nukleotydów. Poszczególne nukleotydy są estrami nukleozydu i kwasu ortofosforowego. Nukleozydy tworzące kwas deoksyrybonukleinowy, to związki cukru - deoksyrybozy i przyłączonej wiązaniem glikozydowym jednej z czterech zasad azotowych: adeniny lub guaniny z grupy puryn, cytozyny lub tyminy z grupy pirymidyn. Schematy poszczególnych zasad, deoksyrybozy, przykładowego nukleozydu oraz nukleotydu przedstawione są na Rys. 1.2.

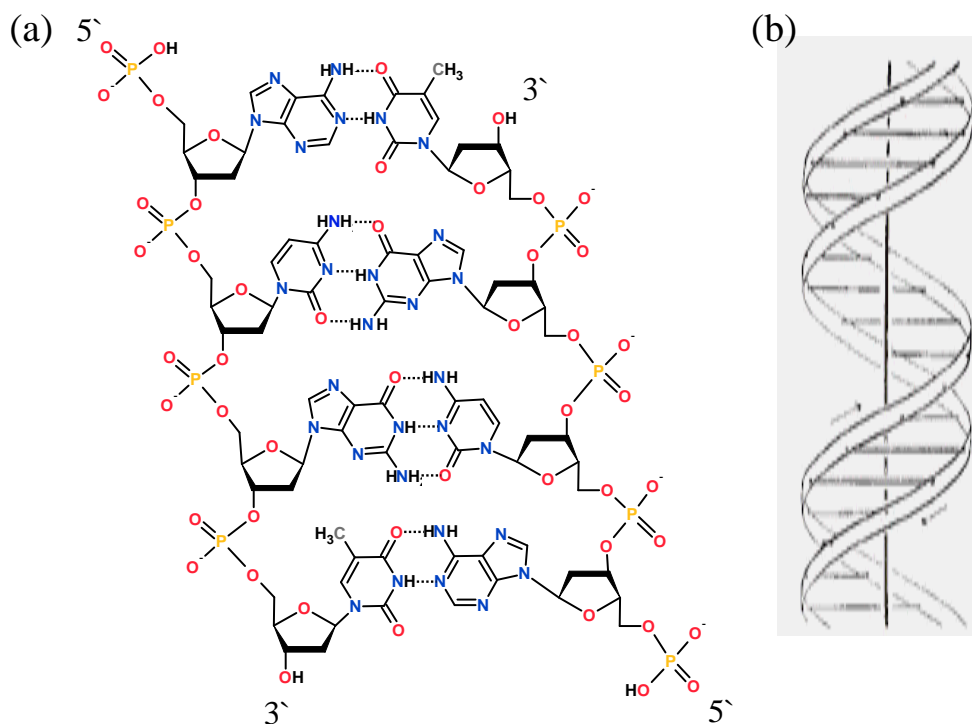
Schemat fragmentu DNA przedstawia Rys. 1.3. Grupa fosforanowa wiąże pierścienie węglowe deoksyrybozy wiązaniami estrowym, tworząc szkielet molekuly. Grupy fosforanowe wiążą się z cukrem w dwóch, asymetrycznych punktach, poprzez węgiel (5) lub (3) (Rys 1.2). Tym samym nić posiada dwa kierunki. Kierunek 5' oznacza, że nić kończy się grupą fosforanową, kierunek 3' że grupą hydroksylową. Komplementarne nici tworzące podwójną helisę mają przeciwne kierunki. Nici DNA łączą się wiązaniami wodorowymi, tworzącymi się pomiędzy zasadami azotowymi poszczególnych nukleotydów. Zasady łączą się selektywnie, tj. adenina z tyminą, guanina z cytozyną, tworząc pary AT, GC. Szerokość helisy wynosi od 22 do 26 nm. Stabilność molekuly, względem separacji obu nici, zależna jest od długości oraz proporcji par AT do GC. Wyniki pomiarów Essevaz - Rouleta *i wsp.*[14], przy wykorzystaniu siły mechanicznej jak i Marmura *i wsp.*[15], w których zmieniano temperaturę badanej próbki wykazały, że DNA zawierające pary GC jest w przybliżeniu dwukrotnie stabilniejsze. Wpływ na stabilność ma także obecność sąsiednich par nukleotydów [16].

Z uwagi na rozmiar molekuly DNA, nie może ona przebywać w jądrze komórkowym



Rysunek 1.2: Rysunek zasad azotowych (a)-(d), odpowiednio: adenina, cytozyna, guanina, tymina. Deoksyryboza (e) oraz nukleozyd deoksyguanozyna (f), tworzony przez tyminę i deoksyrybozę. Przyłączenie grupy fosforanowej tworzy nukleotydy: kwas deoksyguanylowy (g). Atomy wodoru oznaczone są kolorem białym, węgla - szarym, azotu - niebieskim, tlenu - czerwonym, fosforu - żółtym. Rysunki wykonano w programie ChemSketch.

w swojej rozwiniętej postaci. Za upakowanie DNA odpowiadają wyspecjalizowane białka, histony. Odcinek DNA owija się dookoła histonu, wiążąc się z nim, z uwagi na jego dodatni ładunek, oddziaływujący z grupą fosforanową [17]. Kwas deoksyrybonukleinowy nawinięty na histony, tworzy obojętną elektrycznie chromatynę jądrową. Zmniejszenie rozmiarów DNA zachodzi także poprzez superskręcenie. W normalnych warunkach nici w podwójnej helisie okrążają się co 10,5 par nukleotydów. Pod wpływem działania enzymów na helisie może pojawić się dodatkowe naprężenie skrętne. Obecność tego naprężania w zamkniętych, kołowych formach DNA, takich jak plazmidy, powoduje zmianę ich kształtu na pojedynczą lub wielokrotną ósemkę, zależnie od wartości



Rysunek 1.3: (a) Schemat fragmentu DNA. Przedstawiono dwie, komplementarne nici. Zasady azotowe łączą się wiązaniami wodorowymi, oznaczonymi przerywaną linią. Długości wiązań i kąty pomiędzy nimi nie są zachowane. (b) Podwójna helisa DNA. Nici tworzone przez deoksyrybozę i grupy fosforanowe przedstawione są jako dwie wstęgi. Łączące je poprzeczne odcinki to dwie, komplementarne zasady azotowe. Strzałki pokazują kierunek nici. Rysunek pochodzi z Watson i Crick [10]

naprężenia. W przypadku dużych struktur DNA, takich jak chromosomy, pojawienie się naprężeń na danym odcinku helisy nie zawsze wiąże się z przeniesieniem ich na całą molekułę. Końce odcinka zachowują się tak jakby były unieruchomione lub złączone. Tym samym superskręcenie obecne jest także w liniowych molekułach DNA. Skompresowane DNA tworzy chromosom będący jednostką organizacyjną kodu genetycznego na poziomie komórki.

Związkami niezbędnymi do działania każdej komórki żywego organizmu są białka. Mająca miejsce wewnątrz komórek synteza białek oraz niezbędnych do funkcjonowania komórki molekuł RNA, opiera się na informacji, której nośnikiem jest sekwencja nukleotydów w kwasie deoksyrybonukleinowym DNA. Działanie wielu mechanizmów zależne jest od niewielkich, liczących kilka, kilkadziesiąt nukleotydów sekwencji, których uszkodzenie może diametralnie zmienić przebieg syntezy. Ich zaburzenie prowadzi nie tylko do błędów w budowie danego białka ale może wpływać na cały proces ekspansji genu, przyspieszając go, spowalniając lub zupełnie blokując.

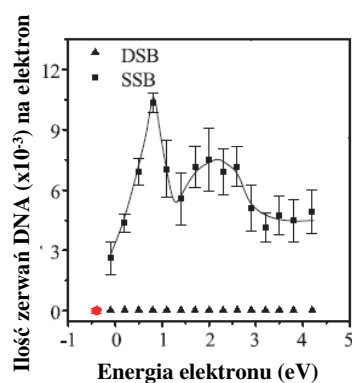
Genom każdego człowieka podlega nieustannym uszkodzeniom, dziennie każda z 10^{13} komórek

ludzkiego organizmu doznaje dziesiątek tysięcy uszkodzeń DNA [17]. Większość z nich to zaburzenia sekwencji nukleotydów, możliwe do naprawienia dzięki licznym mechanizmom, mającym za zadanie rozpoznanie błędnego fragmentu DNA i skorygowanie go. Dzięki temu ilość mutacji jest znacznie mniejsza niż ilość uszkodzeń. W zależności od typu organizmów i specyfiki danego obszaru DNA, może wahać się od 1 błędu na 10^9 nukleotydów u niektórych bakterii, do 1 na 10^3 nukleotydów w łatwo ulegającym mutacjom genach, odpowiadających za produkcję polimeraz u człowieka [19, 20]. Szczególnym typem uszkodzeń DNA są zerwania nici, powstające po fragmentacji grup fosforanowych lub deoksyrybozy oraz zerwaniu wiązań między nimi. W efekcie tego następuje pojedyncze zerwanie nici (SSB). Jeżeli dwa tego typu uszkodzenia wystąpią na komplementarnych niciach w niewielkiej odległości od siebie może dojść do podwójnego zerwania nici (DSB) i w rezultacie rozdzielenia molekuly DNA na dwie, odseparowane części. DSB może być naprawione poprzez, nie zawsze możliwą do zastosowania, homologiczną rekombinację [21] lub niehomologiczne łączenie końców, które jest jednak metodą nieprecyzyjną, gdyż uszkodzenie może być naprawione na wiele różnych sposobów. Ponadto powszechne są ubytki nukleotydów (zazwyczaj od 1 do 10) lub wtrącenia (do 3 nukleotydów). Tym samym naprawiony fragment zawsze nosi ślady uszkodzenia i posiada zaburzoną sekwencję nukleotydów [22]. Z tego powodu zerwania nici są szczególnie niebezpiecznym przypadkiem uszkodzenia DNA.

Zerwania nici następują też poprzez działanie rodników zawierających tlen, powstających na drodze przemian chemicznych, jak i oddziaływania promieniowania jonizującego. Czynnikiem środowiskowym efektywnie uszkadzającym DNA jest promieniowanie ultrafioletowe. Mimo że najgroźniejsze UV-C(100-280 nm) pochłaniane jest przez tlen i ozon obecny w atmosferze, zakresy UV-B(280 - 315 nm) oraz UV-A(315 - 400 nm) są w stanie wywołać w ciągu godziny 10^5 uszkodzeń w każdej komórce skóry, wyeksponowanej na ich działanie [23]. Przebiegające na zasadach azotowych reakcje fotochemiczne prowadzą do deformacji nici, co owocuje mutacjami punktowymi [24]. Uszkodzenia mogą powstawać też na drodze bezpośredniej jonizacji przez promieniowanie jonizujące. Istnieje kilka możliwych procesów powstawania uszkodzenia, prowadzących do oderwania zasad azotowych oraz zerwania nici. Jonizacja zasad azotowych postrzegana jest jako krok inicjujący migrację powstałej po usunięciu elektronu dziury, wzdłuż nici DNA [25]. Transfer przebiega konkurencyjnie do pułapkowania, które może mieć miejsce na guaninie, w rezultacie prowadząc do jej utleniania lub do deprotonacji deoksyrybozy lub grupy metylowej w tyminie tworząc rodniki [26] powodujące oderwanie zasad azotowych.

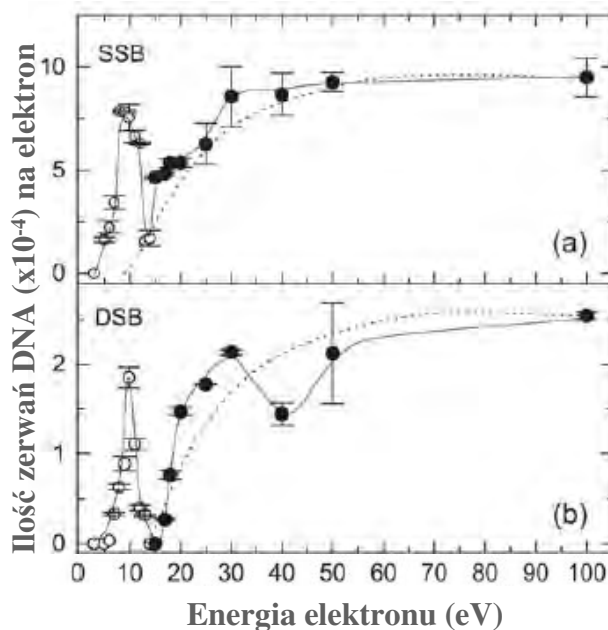
1.3 Uszkodzenia DNA przez niskoenergetyczne elektrony.

W poprzednim podrozdziale wskazano, że promieniowanie jonizujące jest jednym z czynników zewnętrznych powodujących uszkodzenia DNA i w konsekwencji mutacje. Uszkodzenia DNA mogą powstać również poprzez oddziaływanie z elektronami o niskiej energii, nie na drodze jonizacji, ale rezonansowego, dysocyjnego wychwytu elektronu. Na istnienie tego mechanizmu wskazali Baudaiffa *i wsp.*[27, 28], Huels *i wsp.*[29] i Martin *i wsp.*[30]. Badali oni wpływ elektronów o energii 0 - 1500 eV na pojedyncze (SSB) jak i podwójne (DSB) przerwanie nici w DNA. Podczas pomiarów wykorzystywano molekuly DNA w formie plazmidu, czyli fragmentu podwójnej helisy o długości 3200 par nukleotydów tworzących zamkniętą pętlę. Plazmid nie przyjmuje formy okręgu z uwagi na superskręcenie, jednak jeżeli dojdzie do pojedynczego zerwania nici, naprężenia skręcające ulegają relaksacji. Plazmid z formy superskręconej przechodzi do okręgu. Jeżeli dojdzie do podwójnego zerwania nici okrąg rozwija się do postaci liniowej. Eksperyment polegał na napromieniowywaniu plazmidów osadzonych na tantalowej powierzchni w środowisku ultra wysokiej próżni, przez wiązkę elektronów o określonej energii. Następnie próbkę analizowano przy użyciu metody elektroforezy żelowej. Wyniki SSB oraz DSB przedstawione są na Rys 1.4 i Rys 1.5, odpowiednio dla zakresu energii 0 - 4 eV i 4 - 100 eV. Zależne od energii funkcje pojawienia się SSB ujawniły struktury przy



Rysunek 1.4: Powstawanie pojedynczych i podwójnych przerwań nici w plazmidach pod wpływem wiązki elektronów o niskiej energii. Rysunek pochodzi z Martin *i wsp.*[30]

0,8 i 2,2 eV oraz szerokie maksimum przy 10 eV. Poniżej 6 eV nie zaobserwowano podwójnego zerwania nici. Powyżej tej energii, podobnie jak w przypadku SSB, ilość uszkodzeń wzrastała,



Rysunek 1.5: Powstawanie pojedynczych (a) i podwójnych (b) przerwań nici w plazmidach pod wpływem wiązki elektronów. Przerwana linia odpowiada ogólnemu kształtowi przekroju czynnego na nie rezonansowe uszkodzenia plazmidu pod wpływem elektronów. Rysunek pochodzi z Huels *i wsp.*[29]

tworząc strukturę z maksimum przy 10 eV, minimum w pobliżu 15 eV, po czym wzrastała do 30 eV, powyżej których nie zmieniała się znacząco z energią aż do 100 eV. Przerwania nici, obserwowane dla energii elektronów poniżej 15 eV, powstają na drodze rezonansowego, dysocjacyjnego wychwytu elektronu. Potwierdziły to wyniki badań desorpcji anionów z warstwy DNA osadzonej na powierzchni, wywołanej zderzeniami z elektronami, wykonanych przez Pana *i wsp.*[31].

Elektrony o niskiej energii mogące prowadzić do rezonansowego uszkodzenia DNA powstają w efekcie przejścia wysokoenergetycznej cząstki promieniowania jonizującego przez tkankę. Wysokoenergetyczne cząstki tracą energię głównie poprzez jonizację i wzbudzenia molekuł ośrodka. Procesy te przebiegają kaskadowo, czyli wtórne elektrony, o wystarczająco wysokiej energii kinetycznej, powstałe podczas jonizacji pierwotnej, powodują dalsze wzbudzenia i akty jonizacji produkując kolejne pokolenia wtórnych cząstek. Powstawanie wtórnych elektronów towarzyszące propagacji wysokoenergetycznego promieniowania jonizującego β i protonów o energii odpowiednio do 150 keV oraz w przedziale 200 keV - 300 MeV badał Cobut *i wsp.*[32]. W symulacjach Monte Carlo ośrodkiem propagacji była woda, będąca podstawowym składnikiem każdego żywego organizmu i tym samym dobrze modelująca środowisko biologiczne. Cobut *i wsp.*[32] podają,

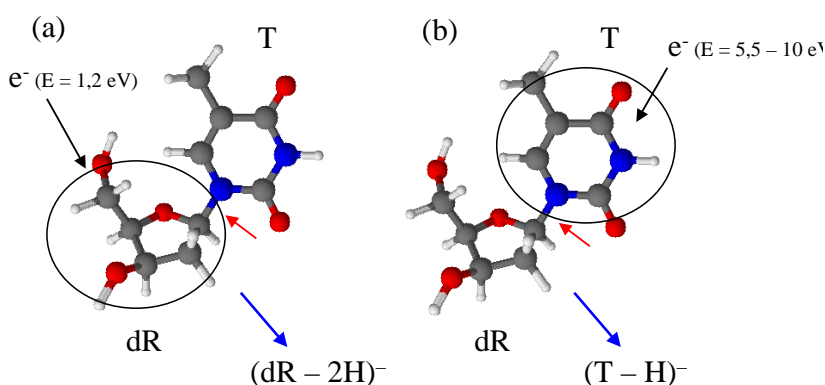
że pojedynczy padający elektron o energii 150 keV powoduje powstanie ponad 8200 wtórnych elektronów i jonów H_2O^+ oraz około 1400 molekuł wzbudzonych elektronowo. Rozkład energii wtórnych elektronów dla energii pierwotnie padającego elektronu równej 20 keV, jest następujący: 64% ma energię mniejszą niż pierwszy próg wzbudzenia elektronowego wody: 7,34 eV, 70% mniejszą niż próg jonizacji wynoszący 8,76 eV, natomiast w ogólności 88% ma energię mniejszą niż 20 eV. Rozkład ten uwzględnia procesy wywołane przez wtórne elektrony i nie zmienia się znacząco z energią promieniowania pierwotnego. Następnie wtórne elektrony ulegają termalizacji, zaś jony i wzbudzone molekuly dysocjują, produkując rodniki i fragmenty takie jak OH , H_3O^+ , H_2 , H_2O_2 , OH^- i O . Wszystkie produkty tego kaskadowego procesu mogą powodować uszkodzenia DNA przebywającego w środowisku komórki, łącznie z wtórnymi elektronami, nawet tymi o energii znacznie niższej od progu jonizacji. Niskoenergetyczne elektrony mogą nadal uszkadzać molekuly wody, na drodze wychwytu dysocyjnego elektronu [33], procesu, który jak wykazał Rowntree *i wsp.*[34], obecny jest również w ciekłej wodzie. Wnosi on niepomijalny wkład w ostateczne produkty propagacji promieniowania w symulacjach Cobuta *i wsp.*[32] Na drodze właśnie tego mechanizmu powolne elektrony, powstające kaskadowo po przejściu wysokoenergetycznej cząstki promieniowania jonizującego, mogą uszkadzać DNA obecne w środowisku komórki.

Na przestrzeni ostatniej dekady przeprowadzono znaczną ilość eksperymentów, dążących do wyjaśnienia mechanizmu powstawania uszkodzeń DNA poprzez dysocyjny wychwyt elektronu. Denifl *i wsp.*[35], Scheer *i wsp.*[36], Gohlke *i wsp.*[37], Aboul-Carime *i wsp.*[38], Hanel *i wsp.*[39], Abouaf *i wsp.*[40] i Aflatooni *i wsp.*[41] badali wychwyt dysocyjny zasad azotowych DNA oraz uracylu w fazie gazowej. Zaobserwowali struktury w przekrojach czynnych na dysocyjny wychwyt elektronowy w przedziale energii 0 - 3 eV gdzie dominujący sygnał pochodzi od pozbawionego wodoru anionu macierzystego $(M - H)^-$ oraz 5 - 12 eV gdzie najintensywniejszy jest anion H^- . Pokrywają się one ze strukturami w pomiarach uszkodzeń DNA [27, 28, 30], co sugeruje, że wychwyt elektronu ma miejsce na zasadach azotowych.

Mechanizm powstawania SSB pod wpływem wychwytu elektronu zlokalizowanym na zasadzie azotowej zaproponował Barrios *i wsp.*[42] i Bardys *i wsp.*[43] Elektron jest wychwytywany na nisko leżącym, nie obsadzonym, walencyjnym orbitalu molekularnym π^* , zlokalizowanym na zasadzie azotowej. W modelu obejmującym zasadę azotową, deoksyrybozę i grupę fosforanową istnieje powierzchnia potencjalna łącząca stan π^* anionu z nisko leżącym, antywiążącym orbitalem σ^* , zlokalizowanym na grupie fosforanowej. Tym samym wychwycony elektron może przemieścić się na wiązanie C - O, spowodować jego zerwanie i w efekcie SSB.

Przebieg procesu dysocjacji molekuł po rezonansowym wychwycie elektronu może być

jednak odmienny w przypadku izolowanej molekuly i molekuly będnącej częścią helisy DNA. Ptasińska *i wsp.*[44] udowodniła, że zablokowanie w tyminie azotu N_1 poprzez metylację, czyli zastąpienie związanego w nim wodoru przez CH_3 uniemożliwia dysocjację, która powodowała przerwanie wiązania między azotem N_1 a wodorem. Fakt ten sugerował, że przyłączenie cukru wiązaniem glikozydowym z azotem N_1 będzie miało podobny wpływ. Potwierdziły to wyniki Aboul-Carime *i wsp.*[45] oraz w szerszym zakresie energii Ptasińskiej *i wsp.*[46] którzy zbadali wychwyty dysocjacyjny nukleozydu tymidyny w fazie gazowej. Zerwanie wiązania między tyminą a przyłączoną do niej deoksyrybozą (dR), zachodzi dla dwóch energii elektronów padających: 1,2 eV oraz 5,5 - 10 eV, powodując odpowiednio: powstanie anionu $(dR - 2H)^-$ oraz zdeprotonowanej tyminy $(T - H)^-$ (Rys.1.6). Istotne jest, że podczas rozpadu tymidyny elektron nie migruje lecz pozostaje związany z fragmentem, na którym był pierwotnie wychwycony. Zachodzi to zarówno przy wysokich energiach, gdzie wiąże się z tyminą, jak i niskich, gdy pozostaje na deoksyrybozie. Wyniki sugerują istnienie odmiennego mechanizmu powstawania uszkodzeń, niż transfer ładunku postulowany przez Barriosa *i wsp.*[42]. Na możliwość powstawania uszkodzeń DNA poprzez



Rysunek 1.6: Dysocjacja tymidyny na drodze rezonansowego, dysocjacyjnego wychwytu elektronu. (a) Elektron o energii $E = 1,2 \text{ eV}$ zostaje wychwycony na orbitalu molekularnym zlokalizowanym na przyłączonej do tyminy (T) deoksyrybozie (dR). Podczas dysocjacji, po zerwaniu wiązania C - N, (oznaczonego czerwoną strzałką) powstaje anion $(dR - 2H)^-$. (b) Elektron o energii $E = 5,5 - 10 \text{ eV}$ zostaje wychwycony na orbitalu molekularnym zlokalizowanym na tyminie. Na drodze dysocjacji powstaje anion zdeprotonowanej tyminy $(T - H)^-$. Rysunek wykonano w oparciu o wyniki Ptasińskiej *i wsp.*[46]

wychwyty dysocjacyjny elektronu na orbitalach zlokalizowanych na deoksyrybozie, a w szczególności na pierścieniu furanowym tej molekuly, wskazują również wyniki Balda *i wsp.*[47, 48]. Zbadali oni wychwyty dysocjacyjny tetra- acetylorozy, będącej analogiem deoksyrybozy z przyłączonymi grupami fosforowymi, których rolę pełnią grupy acetylowe CH_3COO . Część zaobserwowanych rezonansów związana jest z orbitalami grup karboksylowych jednak pozostałe, na drodze kilku

mechanizmów, mogą prowadzić do fragmentacji pierścienia węglowego. Wyniki te są potwierdzane przez obliczenia teoretyczne Baccarelli *i* wsp.[49] dla D-rybozy.

Model oddziaływania niskoenergetycznych elektronów z DNA musi uwzględniać możliwość powstawania uszkodzeń poprzez dysocjacyjny wychwyty elektronu na orbitalach zlokalizowanych na każdym ze składników tej molekuly. Musi ponadto znajdować potwierdzenie w wyznaczonych eksperymentalnie wartościach przekrojów czynnych na rozproszenie elektronu. Zmierzenie przekrojów czynnych na rozproszenie elektronu dla DNA w fazie gazowej spotyka się z trudnościami, powszechnym jest więc wykonywanie pomiarów dla jej fragmentów, lub analogów - molekuł o podobnej budowie. Z uzyskanymi w tych pomiarach wartościami przekrojów czynnych na obecne podczas rozpraszania procesy, można porównać istniejące modele teoretyczne. Pomiar rozproszenia elektronów na fragmentach DNA i analogach pozwalają także zaobserwować oraz zidentyfikować stany rezonansowe, które o ile nadal będą obecne w całej molekułe, mogą prowadzić do dysocjacji i uszkodzeń DNA.

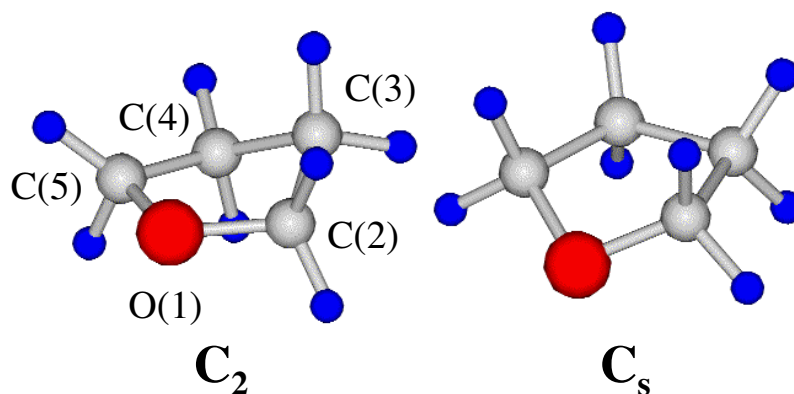
Rozdział 2

Molekuła tetrahydrofuranu

W poprzednim rozdziale przedstawiono wpływ niskoenergetycznych elektronów na uszkodzenia DNA. Wyniki eksperymentalne [50] sugerują, że przynajmniej część uszkodzeń helisy może zachodzić poprzez tworzenie stanów rezonansowych, zlokalizowanych na pierścieniu furanowym deoksyrybozy. Dysocjacyjny wychwyty elektronu przez molekułę deoksyrybozy badali Ptasińska *i wsp.*[51]. Za wyjątkiem anionu O^- , wszystkie powstałe podczas dysocjacji fragmenty obserwowano dla energii elektronów bliskich zeru. Wskazuje to, że deoksyryboza może łatwo ulegać uszkodzeniom na drodze wychwyty powolnego elektronu. Z drugiej strony izolowana molekuła deoksyrybozy, będąca przedmiotem badań Ptasińskiej *i wsp.* nie jest w pełni analogiem fragmentu DNA. Obecne w izolowanej cząsteczce trzy grupy hydroksylowe w deoksyrybozie włączonej w nić DNA zastąpione są przez grupy fosforanowe oraz zasadę azotową. Jak wykazali Alfatooni *i wsp.*[41], porównując wyniki dla tetrahydrofuranu i 3-hydroksytetrahydrofuranu, obecność grup OH znacząco zwiększa przekrój czynny na wychwyty dysocjacyjny. Tym samym skala procesów dysocjacyjnych dla izolowanej molekuły deoksyrybozy, posiadającej grupy hydroksylowe i będącej częścią DNA, która jest ich pozbawiona może być różna. Badania oddziaływania elektronów z molekułami tetrahydrofuranu (THF), C_4H_8O , ograniczają oddziaływanie tylko do pierścienia furanowego i pomijają wpływ grup hydroksylowych. Z tego powodu tetrahydrofuran przyjmuje się często za analog fragmentu DNA.

2.1 Budowa molekuly tetrahydrofuranu

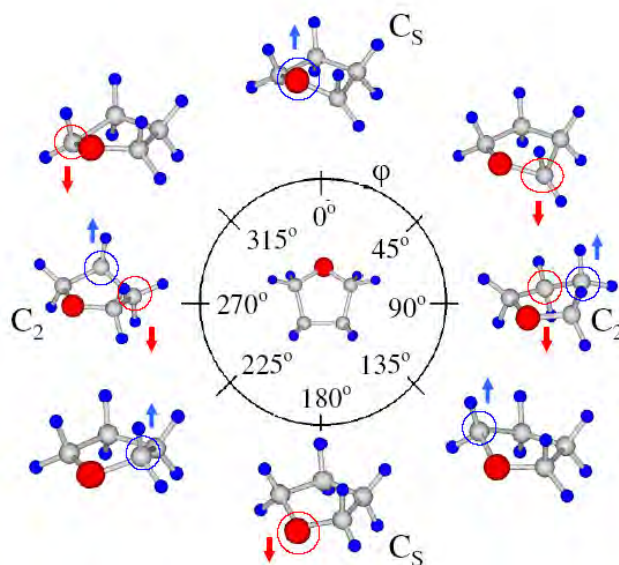
W cząsteczce tetrahydrofuranu C_4H_8O , cztery atomy węgla, wraz z atomem tlenu, tworzą zamknięty pierścień. Masa cząsteczki wynosi 72,1 amu. Struktura geometryczna molekuly tetrahydrofuranu, analizowana była wielokrotnie, przy użyciu różnych metod teoretycznych i eksperymentalnych [52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60]. Konformacje C_2 i C_s tetrahydrofuranu przedstawione są na Rys.2.1. W geometrii C_2 (twisted), atomy węgla C(3) oraz C(4), są przesunięte odpowiednio w górę i w dół względem płaszczyzny, w której leżą atomy tlenu O(1) oraz węgla C(2) i C(5). W geometrii C_s (envelope), cztery atomy węgla leżą w jednej płaszczyźnie, natomiast atom tlenu przesunięty jest poza nią. W literaturze nie ma zgodności co do wartości



Rysunek 2.1: Molekuła tetrahydrofuranu w konformacjach C_2 (z lewej) i C_s (z prawej). Atom tlenu oznaczony jest kolorem czerwonym, atomy węgla - szarym, wodoru - niebieskim.

lokalnych minimów energii potencjalnej dla obu konformacji tetrahydrofuranu ani wysokości bariery potencjału pomiędzy nimi. Badania teoretyczne zrealizowane przez Cadioliego *i wsp.*[52] przy użyciu metody Hartree - Focka oraz metody rachunku zaburzeń Mollera - Plasseta (MP2), wykazały, że energia konformacji C_2 jest najniższa. Natomiast minimum energii potencjalnej dla konformacji C_s ma energię niższą od konformacji C_{2v} , w której pierścień jest płaski - atomy węgla i tlenu leżą w jednej płaszczyźnie. Han i Kang [53], posługując się analogicznymi metodami, oraz Wu *i wsp.*[54], używający metody MP2 oraz metody funkcjonałów gęstości (DF), ustalili również, że energia konformacji C_2 jest najniższa. Na konformację C_2 , jako posiadającą minimum energii potencjalnej, wskazują również wyniki eksperymentów Melnika *i wsp.*[56], którzy posłużyli się spektroskopią mikrofalową. Opierając się na badaniach przejść rotacyjnych wyznaczyli funkcję potencjału obejmującą minima i barierę pomiędzy poszczególnymi konformacjami. Ponadto

wykonali obliczenia MP2 oraz DF, potwierdzające wyniki uzyskane w eksperymencie. Jednocześnie rezultaty Engerholma *i wsp.*[57] i Meyera *i wsp.*[58] analizujących widma rotacyjne oraz obliczenia *ab initio* (MP2) Rayona *i wsp.*[59] wskazują na konformację C_s jako mającą najmniejszą wartość minimum energii potencjalnej. Wszystkie powyższe badania wskazują jednocześnie, że bariera pomiędzy konformacjami jest niska i wynosi około 5 - 7 meV. Yang *i wsp.*[60] przeprowadzili obliczenia teoretyczne przy użyciu metod funkcjonałów gęstości oraz funkcji Greena (OVGF) wyznaczając energie wiązania elektronów dla konformacji C_s i C_2 . Następnie porównali wyniki obliczeń z wynikami uzyskanymi przy użyciu spektroskopii przekazania pędu i na tej podstawie ustalili, że konformacja C_s posiada najniższą wartość minimum energii potencjalnej. Najnowsze rezultaty Giulianiego *i wsp.*[61], którzy wykonali obliczenia przy użyciu rachunku zaburzeń Mollera - Plasseta, identyfikują strukturę molekuly jako dwie, współistniejące konformacje. Molekuła może przechodzić z jednej konformacji do drugiej, co traktuje się jako swoistą pseudorotację pierścienia (Rys.2.2). Ocenili, że w temperaturze pokojowej populacja geometrii C_s i C_2 jest równa odpowiednio 44,5% i 55,5%. Pomiędzy lokalnymi minimami potencjału tworzy się siodło, które odpowiada geometrii C_{2v} . Badania fotoabsorpcji wykonane w tetrahydrofuranie z wysoką



Rysunek 2.2: Pseudorotacja molekuly tetrahydrofuranu. Atomy pierścienia wychylają się poza płaszczyznę, wyznaczaną przez atomy węgla w konformacji C_s . Dla jasności poszczególne fazy wychylenia zaznaczono strzałkami. Wychylenie w górę oznaczone jest niebieską strzałką, w dół - czerwoną. Rysunek wykonano w oparciu o Rayona *i wsp.*[59]. Kąty i długości wiązań na rysunku nie są zachowane.

rozdzielczością przez Giulianiego *i wsp.*[61] (0,075nm), wykazały przejścia absorpcyjne z obu konformacji, C_s i C_2 . Dla obu konformacji energie wzbudzenia do obserwowanych stanów

elektronowych są różne. W widmie fotoabsorpcji pasmo odpowiadające wzbudzeniu do najniższej leżącego, singletowego stanu $3s$, rozdziela się na dwie struktury: pasmo przy energii pionowej 6,357 eV, odpowiadające wzbudzeniu cząsteczki z konformacji C_2 oraz przy energii pionowej 6,608 eV, odpowiadające wzbudzeniu z konformacji C_s . Również Dampc *i* wsp. [62] w pomiarach progowego widma fotoelektronowego wskazali na obecność w widmie dwóch struktur, powstających podczas jonizacji cząsteczki z obu konformacji. Fotojonizacyjne przejście, tworzące serię oscylacyjną przypisane zostało geometrii C_2 , natomiast leżące pod nim szerokie maksimum jonizacji molekule o konformacji C_s .

Mod	Energia wzbudzenia (meV)		Opis drgania
	Symetria	Cadioli <i>i</i> wsp.[52]	
ν_{33}	B	17	fałdowanie pierścienia + skręcające CH_2
ν_{17}	A	37	fałdowanie pierścienia
ν_{32}	B	73	zginające pierścienia + wahadłowe CH_2
ν_{16}	A	83	zginające pierścienia
ν_{15}	A	104	wahadłowe CH_2
ν_{31}	B	107	zginające pierścienia + wahadłowe CH_2
ν_{14}	A	109	rozciągające $C - O - C$
ν_{30}	B	113	rozciągające $C - C$ + skręcające CH_2
ν_{13}	A	115	rozciągające $C - C$
ν_{29}	B	119	wahadłowe CH_2 + rozciągające $C - C$
ν_{12}	A	129	rozciągające $C - C$ + wachlarzowe CH_2
ν_{28}	B	131	rozciągające $C - O - C$
ν_{11}	A	142	wahadłowe CH_2
ν_{27}	B	144	skręcające CH_2 + wahadłowe CH_2
ν_{10}	A	147	skręcające CH_2 + wachlarzowe CH_2
ν_9	A	154	skręcające CH_2
ν_{26}	B	155	skręcające CH_2
ν_{25}	B	161	wachlarzowe CH_2
ν_8	A	163	wachlarzowe CH_2 + skręcające CH_2
ν_{24}	B	166	wachlarzowe CH_2
ν_7	A	170	wachlarzowe CH_2
ν_{23}	B	179	zginające CH_2
ν_6	A	183	zginające CH_2
ν_{22}	B	185	zginające CH_2
ν_5	A	187	zginające CH_2
ν_{21}	B	354	rozciągające CH_2
ν_4	A	357	rozciągające CH_2
ν_3	A	362	rozciągające CH_2
ν_{20}	B	362	rozciągające CH_2
ν_{19}	B	364	rozciągające CH_2
ν_2	A	366	rozciągające CH_2
ν_1	A	369	rozciągające CH_2
ν_{18}	B	370	rozciągające CH_2

Tabela 2.1: Energie drgań oscylacyjnych molekuly tetrahydrofuranu. Opis drgań podany za Lepage *i* wsp. [64]

Tetrahydrofuran jest molekułą polarną. Wyznaczony doświadczalnie przez Nelsona *i* wsp.[63] moment dipolowy wynosi 1,630 D. Moment dipolowy wyznaczył także Engerholm *i* wsp.[57]

oraz teoretycznie Cadioli *i wsp.*[52], przyjmując do obliczeń konformację C_2 . Moment dipolowy skierowany jest wzdłuż osi głównej, w płaszczyźnie, wyznaczonej przez atom tlenu i dwa atomy węgla C(2) i C(5), ku atomowi tlenu.

Tetrahydrofuran posiada 33 normalne mody oscylacyjne, z których 17 jest symetrycznych a 16 antysymetrycznych, oznaczonych odpowiednio A i B. Energie modów oscylacyjnych THFu przyjmując geometrię C_2 molekuly wyznaczone zostały przez Cadioli *i wsp.*[52], przy użyciu spektroskopii ramanowskiej i absorpcji podczerwieni oraz niesprężystego rozpraszania neutronów i są przedstawione w Tabeli 2.1.

Elektronowe stany wzbudzone cząsteczki tetrahydrofuranu obserwowane są dla energii powyżej 6 eV. Pomiary widm fotoabsorpcji w zakresie próżniowego ultrafioletu wykonali Doucet *i wsp.*[65], Bremner *i wsp.*[66] oraz ostatnio z wysoką rozdzielczością Giuliani *i wsp.*[61] Dla najniższej leżącego stanu energia wzbudzenia pionowego wynosi 6,6 eV. Odpowiada to wzbudzeniu elektronu z niewiążącego orbitalu molekularnego n_o , zlokalizowanego na tlenie, do orbitalu rydbergowskiego 3s. Giuliani *i wsp.*[61] ustalili, że przy tej energii przejście zachodzi dla geometrii C_s , natomiast dla konformacji C_2 , energia wzbudzenia wynosi 6,3 eV.

Stan elektronowy	Energia wzbudzenia (eV)		
	Bremner <i>i wsp.</i> [66]	Giuliani <i>i wsp.</i> [61]	
		Konf. C_2	Konf. C_s
1n_o3s	6,6	6,3	6,6
1n_o3p	7,2	6,898 ^a	7,142 ^a
1n_o3p			7,300 ^a
1n_o3p			7,350
1n_o3d	7,82	7,483	7,749 ^a
1n_o3d	7,98	7,730 ^a	
1n_o3d		7,813 ^a	7,867 ^a

Tabela 2.2: Energie wzbudzenia trzech, najniższych leżących pasm stanów elektronowych molekuly tetrahydrofuranu otrzymane eksperymentalnie [61], [66]. ^a - przejście adiabatyczne, w pozostałych przypadkach podane są energie przejścia pionowego.

Dla kolejnego stanu rydbergowskiego, 1n_o3p , Bremner *i wsp.*[66] podali energię przejścia pionowego równą 7,2 eV. Giuliani *i wsp.*[61], opierając się na wykonanych obliczeniach, dokonali identyfikacji zaobserwowanych w widmie fotoabsorpcji trzech przejść do stanu 1n_o3p dla konformacji C_s oraz C_2 . Powyższe stany, wraz ze stanem 1n_o3s rozpoczynają serię Rydbergowską zbieżną do pierwszego progu jonizacji. Dalszymi składnikami serii są stany 1n_o3d , dla których Bremner *i wsp.*[66] podaje energie wzbudzenia równe 7,82 eV oraz 7,98 eV. Giuliani *i wsp.*[61] wyznaczyli doświadczalnie

energie stanów 1n_o3p i 1n_o3d , oraz energie pozostałych składników serii rydbergowskiej, do 1n_o5p i 1n_o6d dla C_s oraz do 1n_o9d dla C_2 . Pierwszy stan wzbudzony, należący do serii Rydbergowskiej zbieżnej do drugiego progu jonizacji, ma energię 8,3 eV [61, 66]. Wyznaczone teoretycznie energie dalszych przejść tej serii podają Giuliani *i wsp.*[61]. Energie wzbudzenia trzech najniżej leżących konfiguracji elektronowych tetrahydrofuranu przedstawione są w Tabeli 2.2. Jonizacja cząsteczek tetrahydrofuranu badana była przy użyciu spektroskopii fotoelektronowej przez Dampca *i wsp.*[62], Kimurę *i wsp.*[67], Mayera *i wsp.*[58], Ibanescu *i wsp.*[59] i Giulianiego *i wsp.*[61]. Yamauchi *i wsp.*[70] zbadali procesy jonizacji Penninga. Giuliani *i wsp.*[61] i Mayer *i wsp.*[58] przeprowadzili obliczenia położenia progów jonizacji posługując się funkcjami Greena (OVGF). Wartość pierwszego progu jonizacji (adiabatyczna) wynosi $9,427 \pm 0,004$ eV [62], pionowa energia jonizacji: 9,73 eV [62]. Różnica adiabatycznych energii jonizacji pomiędzy obiema konformacjami C_2 i C_s wynosi 34 meV [61].

Energię prógu jonizacji molekuly tetrahydrofuranu w zderzeniach z elektronami wyznaczyli Gallegos *i wsp.*[71] i Collin *i wsp.*[72]. Dampc *i wsp.*[73] otrzymali wartość $9,55 \pm 0,15$ eV. Ponadto w pracach [71, 72, 73] wyznaczono progi pojawienia się zjonizowanych fragmentów.

Rozdział 3

Część eksperymentalna

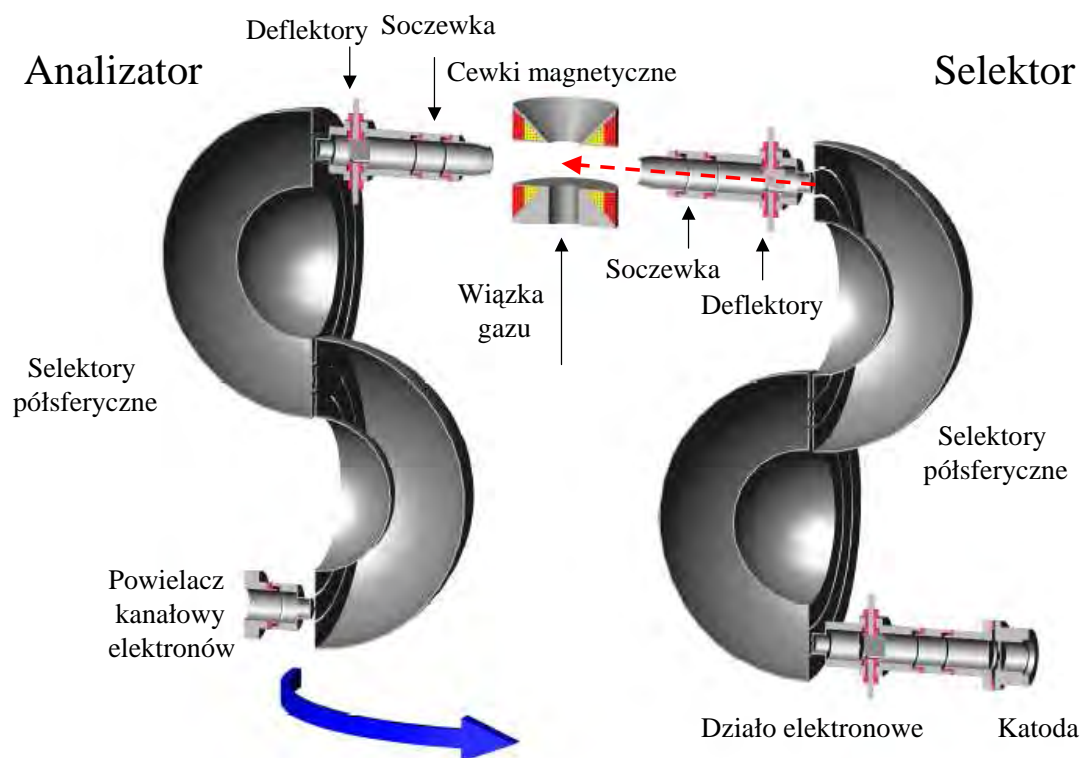
3.1 Spektrometr elektronowy

Pomiary zrealizowane w ramach obecnej rozprawy wykonane były przy użyciu spektrometru elektronowego, skonstruowanego [74] na wydziale Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej Politechniki Gdańskiej w Katedrze Fizyki Zjawisk Elektronowych i wykorzystywanego następnie do badań rozpraszania elektronów na molekułach [75, 76]. Schemat spektrometru przedstawia Rys. 3.1. Wiązka elektronów, wytwarzana przez działło elektronowe, przechodzi przez podwójny, półsferyczny selektor elektronów i jest skupiana przez soczewkę elektrostatyczną na obszarze rozproszenia, do którego wprowadzany jest badany gaz. Elektrony ulegające rozproszeniu pod danym kątem są rejestrowane przez analizator, złożony z soczewki elektrostatycznej, podwójnego selektora półsferycznego oraz kanałowego powielacza elektronów. Analizator można obracać wokół osi przechodzącej przez centrum rozpraszania, względem nieruchomego źródła elektronów padających. Umożliwia to rejestrowanie elektronów rozproszonych pod kątem $0-90^\circ$. Rozszerzenie zakresu kąтового od 90° do 180° wymaga zastosowania źródła lokalnego pola magnetycznego.

3.1.1 Działło elektronowe

W działle elektronowym elektrony emitowane są na drodze zjawiska termoemisji z katody wolframowej, a następnie przyśpieszane przez anodę, posiadającą wyższy potencjał, w kierunku soczewki elektrostatycznej. Trójelementowa, cylindryczna soczewka skupia wiązkę na wejściu do podwójnego selektora półsferycznego. Wiązka może być odchylana w płaszczyźnie pionowej i poziomej przy użyciu elektrod odchylających, w celu skierowania jej centralnie do otworu

wejściowego selektora. Energia elektronów transmitowanych przez selektor E_{pass1} , ustalana jest przez potencjał ostatniej elektrody działu.



Rysunek 3.1: Spektrometr elektronowy w przekroju. Niebieska strzałka pokazuje kierunek obrotu układu analizatora wokół osi wyznaczonej przez wiązkę gazu. Wiązka elektronów padających zaznaczona jest czerwoną, przerywaną strzałką.

3.1.2 Podwójny selektor półsferyczny

Wiązka elektronów z działu elektronowego trafia na wejście podwójnego selektora półsferycznego. Podstawy fizyczne selektora półsferycznego przedstawił Purcell [77]. Zastosowanie selektora pozwala zmniejszyć rozmycie energetyczne wiązki elektronów, powstającej na katodzie i transmitowanej przez dział. Połączenie dwóch selektorów tego typu, tak aby wiązka po wyjściu z pierwszego selektora trafiała na wejście drugiego, pozwala uzyskać lepszą rozdzielczość energetyczną. Taki układ zaproponował wcześniej Register *i* *wsp.*[78]. W spektrometrze pojedynczy selektor tworzą dwie półsfery, wykonane z miedzi i pokryte warstwą złota, o promieniach $R_w = 25$ mm i $R_z = 50$ mm, umieszczone współśrodkowo. Pomiędzy półsferami istnieje niejednorodne pole elektryczne, wytworzone przez różnicę potencjałów wewnętrznej i zewnętrznej półsfery. Odpowiedni dobór potencjałów, pozwala wytworzyć pole elektryczne, zakrzywiające tor elektronów o danej energii E_{pass1} tak, aby poruszały się one po torze kołowym o promieniu R , pomiędzy zewnętrzną

i wewnętrzną półsferą. Tak poruszające się elektrony trafiają na szczelinę wyjściową i opuszczają selektor. Zachodzi to dla potencjałów na elektrodzie wewnętrznej V_w i zewnętrznej V_z równych:

$$V_w = \frac{E_{pass1}}{e} \left(\frac{2R}{R_w} - 1 \right) \quad (3.1)$$

$$V_z = \frac{E_{pass1}}{e} \left(\frac{2R}{R_z} - 1 \right) \quad (3.2)$$

Promień krzywizny toru elektronów o energii większej lub mniejszej od E_{pass1} będzie odpowiednio większy lub mniejszy i w procesie selekcji elektronów zostaną one zatrzymane na płaszczyźnie wyjściowej selektora. Pole elektryczne w selektorze przy krawędziach półsfery, w pobliżu szczeliny ulega deformacji jako wynik efektów brzegowych. Celem zniwelowania wpływu tych efektów na ruch elektronów na płaszczyźnie wejściowej i wyjściowej pojedynczych selektorów umieszczono elektrody korekcyjne o geometrii podanej przez Josta [79]. Ponadto pomiędzy półsferami umieszczone są deflektory elektrostatyczne (nie zaznaczone na Rys.3.1), aby korygować tor wiązki elektronów wewnątrz selektora. Pozwalają one skorygować wpływ zewnętrznego pola magnetycznego lub deformacji elektrod.

Rozmycie energetyczne wiązki elektronów o energii 5 eV transmitowanej przez układ podwójny selektorów, uzyskane z symulacji przy użyciu programu CPO [80], wynosi 38 meV.

Wiązka elektronów opuszczająca podwójny selektor trafia do trójelementowej soczewki cylindrycznej, mającej za zadanie nadać wiązce określoną energię E_i oraz skupić na centrum rozproszenia. Aby skorygować położenie wiązki na wiązce gazu przed soczewką umieszczono elektrody odchylające pozwalające odchylić wiązkę w płaszczyźnie poziomej i pionowej. W centrum rozproszenia wiązka elektronów krzyżuje się z prostopadłą do niej wiązką gazu, wytworzoną przez kapilarę o średnicy 0,6 mm.

3.1.3 Analizator elektronów rozproszonych

Elektrony rozproszone pod określonym kątem, trafiają do analizatora elektronów rozproszonych. Pierwszą jego częścią jest soczewka cylindryczna, której konstrukcja jest analogiczna do soczewki ogniskującej wiązkę elektronów padających. Jej zadaniem jest zmienić energię elektronów do energii E_{pass2} transmitowanej przez znajdujący się dalej selektor i zogniskować wiązkę na wejściu do selektora. Następnie elektrony przechodzą przez podwójny, półsferyczny selektor, którego budowa jest analogiczna do przedstawionego powyżej selektora dla wiązki padającej elektronów. Na wyjściu selektora znajduje się układ detekcji, który tworzą dwie cylindryczne elektrody oraz kanałowy

powielacz elektronów. Umieszczona przed powielaczem elektroda przyspiesza elektrony, kierując je na stożek wejścia powielacza, gdzie wywołują wtórną emisję elektronów. Powstający na wyjściu powielacza impuls napięcia wzmacniany jest przez wzmacniacz impulsowy, a impulsy szumów usuwane są przez dyskryminator. Rzeczywisty sygnał kierowany jest na przelicznik, lub na wejście karty kontrolowanej przez PC. Pozwala to zautomatyzować proces zbierania danych podczas pomiaru.

3.1.4 Źródło lokalnego pola magnetycznego

Konstrukcja mechaniczna spektrometru pozwala rejestrować elektrony rozproszone w zakresie kątów $0^\circ - 90^\circ$. Ograniczenie to wynika z rozmiarów geometrycznych analizatora elektronów rozproszonych oraz działa elektronowego z selektorem. Rozszerzenie zakresu obserwacji elektronów rozproszonych w tylną półsferę, to jest w zakres kątów rozproszenia $90^\circ - 180^\circ$, możliwe jest przez zastosowanie źródła lokalnego pola magnetycznego [89]. Pole magnetyczne, wytworzone przez źródło lokalnego pola magnetycznego, zakrzywiając tor wiązki elektronów, umożliwia zaobserwowanie elektronów rozproszonych pod kątami nieosiągalnymi bezpośrednio przez analizator. Pole magnetyczne wytworzone przez źródło powinno szybko zanikać w miarę oddalania się od centrum rozpraszania, aby nie wpływać na pracę pozostałych elementów spektrometru. Wymóg ten wpływa na odpowiedni dobór geometrii cewek wytwarzających pole magnetyczne, wartości płynących w nich prądów i liczby uzwojeń.

Pole magnetyczne opisuje wielkość indukcji magnetycznej \vec{B} , związanej z magnetycznym potencjałem wektorowym \vec{A} zależnością:

$$\vec{B} = \nabla \times \vec{A} \quad (3.3)$$

Stosując rozwinięcie multipolowe można zapisać magnetyczny potencjał wektorowy pola wytworzonego przez źródło lokalnego pola jako szereg potęgowy względem r^{-1} :

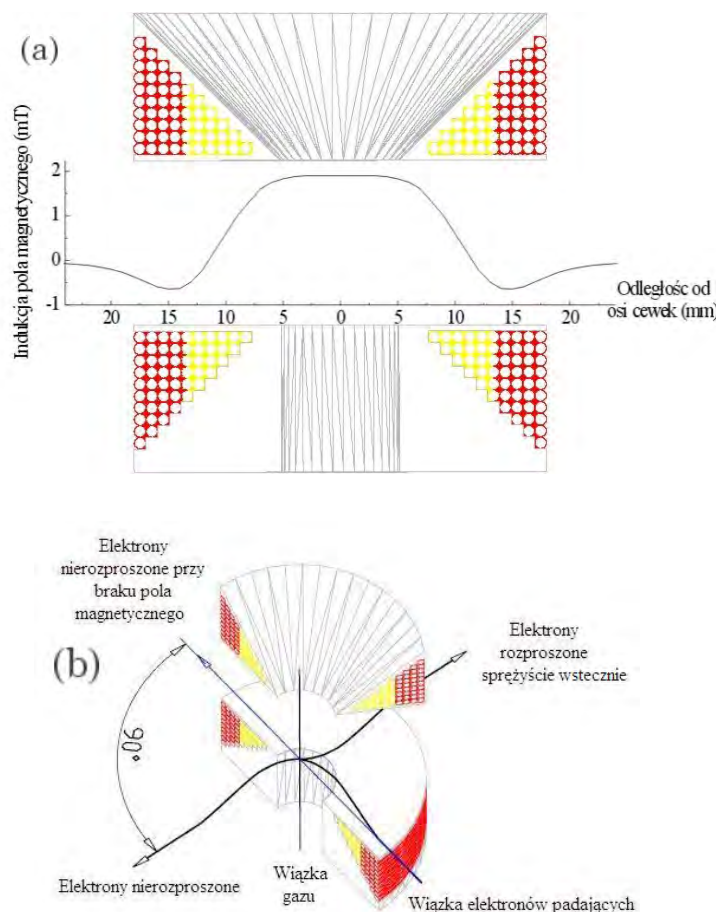
$$\vec{A} = \frac{\mu_0 I}{4\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{R^n}{r^{n+1}} \int P_n(\cos\theta) d\vec{l} \quad (3.4)$$

gdzie r jest odległością od środka kołowego obwodu o promieniu R a składnik sumy dla $n=0$ jest składnikiem monopolowym, $n=1$ składnikiem dipolowym itd. Składniki opisujące pole magnetyczne zanikają z odległością od środka układu cewek wytwarzających pole jak $r^{-(n+1)}$. Składniki o wysokim n szybko zanikają w miarę oddalania się od centrum cewek. Odpowiedni dobór parametrów źródła pola magnetycznego powoduje, że składniki rozwinięcia o niskim n

mogą być równe zero. Składnik monopolowy rozwinięcia zawsze równy jest zero. Umieszczenie współśrodkowo do danej cewki o promieniu R_1 drugiej, o promieniu R_2 w której płynie prąd o natężeniu $I_2 = I_1 R_1 R_2^{-1}$ w przeciwnym kierunku niż I_1 , pozwala wyzerować składnik dipolowy rozwinięcia. Ponadto jeżeli układ cewek ma symetrię walcową, składniki sumy dla parzystych n są równe zero. Składnik oktopolowy można wyzerować odpowiednio dobierając stosunek szerokości cewek do ich promienia [74, 81]. W użytym spektrometrze pole magnetyczne wytwarzane jest przez stożkowy układ dwóch cewek znajdujących się w odległości 7 mm od siebie (Rys. 3.2). Umieszczone są one współosiowo, przy czym na osi układu znajduje się kapilara wprowadzająca gaz do centrum rozproszenia. Wiązka elektronów przechodzi w szczelinie pomiędzy obiema cewkami, w kierunku prostopadłym do ich osi, krzyżując się z wiązką gazu. Każda z dwóch cewek posiada uzwojenia wewnętrzne, znajdujące się bliżej osi cewek i zewnętrzne, w których prądy płyną w przeciwnych kierunkach. Dla takiej konstrukcji pierwszym, niezerującym się składnikiem rozwinięcia jest składnik 32-polowy, dla którego potencjał wektorowy maleje z odległością r od osi cewek jak r^{-7} . Na podstawie przeprowadzonych symulacji, wykonanych w programie CPO, wartość pola magnetycznego w odległości 50 mm od osi cewek maleje do 0,03% wartości dla $r=0$. Rozkład składowej prostopadłej pola magnetycznego przedstawia Rys. 3.2a. Wektor indukcji pola magnetycznego ma stałą wartość w obszarze o promieniu 5 mm wokół osi cewek, następnie jego wartość maleje do zera w odległości 11 mm i zmienia znak osiągając największą, ujemną wartość w odległości 14 mm od osi cewek. Wraz ze zwiększaniem się tej odległości pole magnetyczne dąży do zera. Wiązka elektronów padających, o określonej energii, wlatuje w prostopadłe pole magnetyczne, wytwarzane przez źródło w obszarze rozproszenia (Rys. 3.2b). W efekcie działania siły Lorentza tor wiązki elektronów nierozproszonych ulega zakrzywieniu i są one rejestrowane pod kątem 90° względem pierwotnego kierunku wiązki elektronów padających. Przy takim ugięciu wiązki elektronów nierozproszonych, elektrony rozproszone sprężyste wstecznie rejestrowane są pod kątem -90° względem pierwotnego kierunku wiązki elektronów padających. Elektrony te może zarejestrować analizator w swoim skrajnym ustawieniu 90° względem wiązki padającej.

3.1.5 Stanowisko pomiarowe

Komora próżniowa, w której znajduje się spektrometr elektronowy odpompowywana jest przez pompę dyfuzyjną, o szybkości pompowania 2000 l s^{-1} . Próżnię wstępną wytwarza dwustopniowa pompa rotacyjna. Ciśnienie wewnątrz komory mierzone przy pomocy głowicy jonizacyjnej firmy Arun, a próżnia wstępna monitorowana była przy użyciu głowicy oporowej. Przed rozpoczęciem pomiarów komorę odpompowywano do ciśnienia około 10^{-7} mbar, podczas pomiarów ciśnienie



Rysunek 3.2: (a) Rozkład pola magnetycznego pomiędzy cewkami. Pole ma symetrię walcową. (b) Tor wiązki elektronów w polu magnetycznym. Wiązka gazu przedstawiona jest jako pionowy odcinek w osi cewek. Pole magnetyczne powoduje zakrzywienie wiązki elektronów nierozproszonych o kąt 90° względem wiązki padającej.

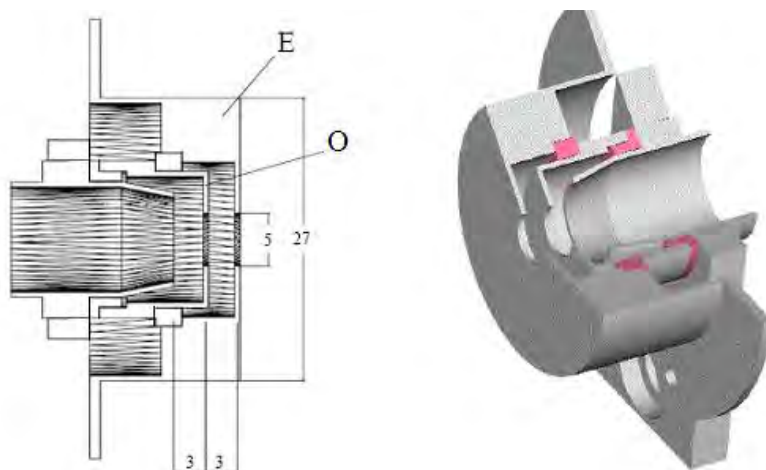
wynosiło $1 - 5 \times 10^{-5}$ mbar. Linie gazu spektrometru dają możliwość niezależnego wprowadzenia do komory dwóch gazów, gazu badanego (tetrahydrofuran) oraz gazu referencyjnego, stosowanego do testowania i kalibracji spektrometru (hel o czystości 99,996%; argon 99,99%; azot 99,95%). Ilość wprowadzonego gazu reguluje się przy pomocy zaworów iglicowych, za którymi znajdują się zawory trójdrożne. Umożliwiają one skierowanie gazu wprost do komory lub, poprzez kapilarę, do centrum rozproszenia.

Tetrahydrofuran o zadeklarowanej czystości 99,9%, dostarczony przez firmę Aldrich, umieszczony był w pojemniku ze stali nierdzewnej. Przed pomiarami był zamrażany przy użyciu ciekłego azotu i odgazowywany w warunkach niskiej próżni (2×10^{-2} mbar). W temperaturze pokojowej w jakiej utrzymywany był pojemnik, ciśnienie par tetrahydrofuranu wynosi około 200 mbar. Pary dostawały się do komory poprzez zawór iglicowy i zawór trójdrożny, skąd mogły być skierowane wprost do komory lub do centrum rozproszenia. Tetrahydrofuran oraz gaz

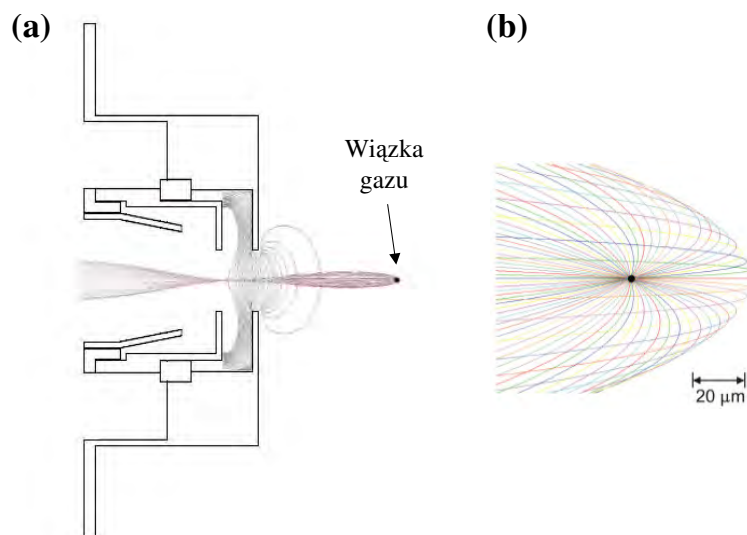
referencyjny wpływały do komory jednocześnie, przy czym kiedy jeden gaz wpływał do centrum rozpraszania, drugi wprowadzany był do komory próżniowej. Zamiana obu gazów odbywała się bez zmiany ciśnienia w komorze i panujących wewnątrz warunków pomiarowych. Linia gazu przed rozpoczęciem pomiarów odpompowywana była przez niezależną, dwustopniową pompę rotacyjną do ciśnienia 9×10^{-3} mbar. Aby zapewnić stabilne warunki pracy spektrometru oraz usunąć zanieczyszczenia obecne na powierzchni elektrod, spektrometr wyposażony jest w rezystywny układ grzejny o mocy 20 W. Temperatura elektrod spektrometru w trakcie pomiarów wynosiła $80^{\circ}\text{C} - 90^{\circ}\text{C}$. Zewnętrzna część komory próżniowej ogrzewana była przewodem grzejnym, do temperatury 45°C . Linia gazu wygrzewana była przewodem grzejnym o mocy 31 W, podnoszącym jej temperaturę do 45°C . W celu zniwelowania wpływu ziemskiego pola magnetycznego na działanie spektrometru zastosowano trzy pary cewek Helmholtza, umieszczonych na zewnątrz komory próżniowej. Natężenia płynących w nich prądów ustalono mierząc indukcję pola magnetycznego wewnątrz komory. Odpowiedni dobór prądów pozwolił na obniżenie indukcji pola magnetycznego w otoczeniu elektrod spektrometru do poziomu $0,5 \mu\text{T}$. Wewnątrz komory próżniowej umieszczony jest ponadto ekran magnetyczny wykonany z μ -metal, który obniża 10-krotnie wartość zewnętrznego pola magnetycznego. Wszystkie elementy spektrometru wykonane są z materiałów niemagnetycznych.

3.2 Układ penetrującego pola elektrycznego

W celu przeprowadzenia pomiarów progowego wzbudzenia elektronowego molekuł tetrahydrofuranu, zaprojektowano i skonstruowano układ penetrującego pola elektrycznego, który zastosowano w spektrometrze elektronowym. Techniką tą, która pozwala na rejestrowanie elektronów rozproszonych o energii końcowej bliskiej zeru, po raz pierwszy posłużyli się Cvejanovic i Read [82]. W technice tej pole elektryczne wytworzone przez płaską elektrodę wnika do centrum rozproszenia poprzez otwór w osłonie znajdującej się na potencjale ziemi, która oddziela źródło pola od obszaru zderzeń. Pole to wyciąga z obszaru zderzeń z dużą wydajnością elektrony progowe o energii 0 - 20 meV i skupiania je na wejściu do analizatora. Efektywność rejestrowania rozproszonych nieelastycznie elektronów o małej energii jest duża, ponieważ zbierane są one z pełnego kąta bryłowego. Budowę zastosowanego układu przedstawia Rys. 3.3. Rys. 3.4(a) przedstawia rozkład pola elektrycznego pomiędzy elektrodami E i O oraz pola wnিকającego do obszaru zderzeń. Rys. 3.4(b) przedstawia wyniki symulacji torów elektronów [83], przeprowadzonej przy użyciu programu CPO [80]. Elektrody układu wykonane zostały z molibdenu a izolatory



Rysunek 3.3: Źródło penetrującego pola elektrycznego. Rozmiary elektrod podane są w milimetrach. W rzucie perspektywicznym kolorem różowym oznaczone są izolatory, uwzględniony jest też element mocujący układ do spektrometru. Obszar rozproszenia znajduje się w odległości 15 mm od elektrody O.



Rysunek 3.4: (a) Rozkład pola elektrycznego w źródle penetrującego pola elektrycznego [83]. Powierzchnie ekwipotencjalne pola elektrycznego przedstawione są kolorem szarym. Zaznaczono torry elektronów powstających w obszarze zderzeń, na skrzyżowaniu wiązki elektronów padających (nie zaznaczonej na rysunku) i wiązki gazu. (b) Powiększenie obszaru zderzeń. Elektrony w centrum obszaru zderzeń o energii 1 meV poruszają się radialnie. Zaznaczono torry co 5° .

oddzielające elektrody z teflonu. Pole elektryczne wytwarzane jest przez elektrodę O. Regulowany potencjał elektrody 80-100 V jest niezależny od "lokalnej ziemi" analizatora E_r i pozostawał stały podczas pomiarów. Pole elektryczne wnika do obszaru zderzeń poprzez otwór o średnicy 5 mm, wykonany w elektrodzie E. Osłonę pokryto warstwą antystatyczną, aby przeciwdziałać gromadzeniu się ładunku i powstawaniu lokalnych pól elektrycznych. Progowe elektrony wyciągnięte z obszaru

zderzeń uzyskują energię E_{pass2} i są skupiane na wejściu do selektora przez cylindryczną soczewkę elektrostatyczną.

3.3 Pomiary rozproszenia elastycznego elektronów

3.3.1 Pomiar różniczkowych przekrojów czynnych na rozproszenie elastyczne

Pomiar absolutnych różniczkowych przekrojów czynnych na rozproszenie elastyczne odbywał się przy użyciu metody pomiaru względnej szybkości przepływu gazów, zastosowanej po raz pierwszy przez Srivastavę i wsp.[84]. Pozwala ona, przy uwzględnieniu kilku warunków eksperymentalnych, wyznaczyć absolutny przekrój czynny na rozproszenie elektronów, opierając się na wynikach rozproszenia uzyskanych dla gazu odniesienia, o znanej wartości przekroju czynnego. W przeprowadzanych pomiarach gazem odniesienia był hel. Stosunek natężenia prądu elektronów rozproszonych elastycznie na molekułach tetrahydrofuranu N_{THF} i atomach helu N_{He} , dla danego kąta rozproszenia θ i danej energii elektronów E_0 wynosi[85]:

$$\frac{N_{THF}(\theta, E_0)}{N_{He}(\theta, E_0)} = \sqrt{\frac{m_{THF}}{m_{He}}} \frac{\beta_{THF}}{\beta_{He}} \frac{\sigma_{THF}(\theta, E_0)}{\sigma_{He}(\theta, E_0)} \quad (3.5)$$

gdzie m_{THF} i m_{He} są odpowiednio masami cząsteczek tetrahydrofuranu i atomów helu a σ_{THF} i σ_{He} są różniczkowymi przekrojami czynnymi na rozproszenie elastyczne. Czynniki β obecne w wyrażeniu (3.5) związane są z gęstością prądu elektronów padających I^e , gęstością badanego gazu w obszarze zderzeń G , wartością kąta bryłowego $\Delta\Omega$, z którego detektor rejestruje rozproszone elektrony oraz średnią prędkością gazu w wiązce v . β dane jest przez wyrażenie [85]

$$\beta = \int_V v^{-1} I^e G \Delta\Omega dV \quad (3.6)$$

Całkowanie przebiega po objętości V powstałej przy skrzyżowaniu wiązki gazu z wiązką elektronów padających. Wielkości w wyrażeniu (3.6) są trudne do wyznaczenia podczas eksperymentu. Jednak odpowiednio dobierając warunki eksperymentalne, stosunek β_{THF} do β_{He} jest równy:

$$\frac{\beta_{THF}}{\beta_{He}} = \frac{F_{THF}}{F_{He}} \quad (3.7)$$

gdzie F_{THF} i F_{He} są szybkościami wypływu obu gazów. Aby prawdziwe było wyrażenie (3.7), podczas pomiarów w gazie badanym i odniesienia, zachowany musi być kształt wiązki i natężenie prądu elektronów padających na centrum rozproszenia oraz wielkość kąta bryłowego z którego analizator rejestruje rozproszone elektrony. Realizuje się to poprzez przeprowadzanie pomiarów w identycznych warunkach eksperymentalnych, bez przestrajania optyki elektronowej i zmiany ustawienia analizatora. Konieczne jest również zachowanie kształtu i objętości gazu na którym odbywa się rozproszenie, określone przez kształt wiązki gazu, z którą krzyżuje się wiązka elektronów. Aby dla obu gazów były one identyczne, średnie drogi swobodne w obu gazach, $\lambda = (\sqrt{2}p\pi\delta^2)^{-1}$ muszą być sobie równe. W wyrażeniu na λ p jest ciśnieniem gazu przed opuszczeniem kapilary, a δ jest średnicą atomów lub molekuł. Warunek ten jest spełniony, jeżeli stosunek ciśnień gazów przed kapilarą jest równy:

$$\frac{p_{He}}{p_{THF}} = \frac{\delta_{THF}^2}{\delta_{He}^2} \quad (3.8)$$

Stosunek ciśnienia p_{He} do p_{THF} podczas obecnych pomiarów wynosił 4,6. Wyznaczono go przyjmując średnicę cząsteczki tetrahydrofuranu równą 4,63 Å, jako średnią wartości dla eteru dietylowego [86], będącego liniowym izomerem tetrahydrofuranu i tiofenu [86], molekuły o podobnej budowie. Podczas przeprowadzonych pomiarów ustalono, że zmiana stosunku ciśnień o 30 - 40% nie powodowała zmiany otrzymanej z pomiaru wartości przekroju czynnego o wartość większą od odchylenia standardowego.

Wyznaczenie absolutnych przekrojów czynnych na rozproszenie wymaga pomiaru stosunku szybkości przepływu obu gazów. W celu jego wyznaczenia posłużono się metodą wyznaczania szybkości przepływu z pomiaru względnego wzrostu ciśnienia w stałej objętości, zaprezentowaną przez Khakoo i Trajmar [87]. Stosunek wzrostu ciśnienia w zamkniętej objętości do której napływa gaz Δp , do czasu Δt , jest miarą względnej szybkości przepływu danego gazu. Stosunek tej wielkości dla obu gazów, jest równy stosunkowi F_{THF} do F_{He} w wyrażeniu (3.7). Pomiar zrealizowano umieszczając zawór, na odcinku linii gazu pomiędzy kapilarą a zaworem iglicowym. Jego zamknięcie powoduje wzrost ciśnienia przed zaworem, rejestrowany przez barotron. Z (3.5) otrzymuje się wyrażenie na przekrój czynny badanego gazu:

$$\sigma_{THF}(\theta, E_0) = \sigma_{He}(\theta, E_0) \frac{N_{THF}}{N_{He}}(\theta, E_0) \sqrt{\frac{m_{THF}}{m_{He}} \frac{F_{THF}}{F_{He}}} \quad (3.9)$$

W oparciu o znane, różniczkowe przekroje czynne na rozpraszanie elastyczne elektronów dla He, wyznaczone przez Nesbeta [88] i dla energii 20 eV przez Sahę [89], zmierzono absolute, różniczkowe przekroje czynne na elastyczne rozproszenie elektronów na molekułe tetrahydrofuranu, dla kątów 40° i 140° dla energii elektronów równej 6 eV, 7 eV, 8 eV, 10 eV, 12 eV, 15 eV i 20 eV.

Uzyskane wartości absolutnego różniczkowego przekroju czynnego pozwoliły unormować zmierzone, względne, różniczkowe przekroje czynne. Przekroje te zmierzono w zakresie kątów rozproszenia $20^\circ - 180^\circ$ z krokiem 10° . Pomiar dla kątów powyżej 80° wykonano przy użyciu źródła lokalnego pola magnetycznego. W zakresach $60^\circ - 150^\circ$ i $130^\circ - 180^\circ$, w pomiarach odpowiednio dobierano wartości prądów płynących przez cewki źródła lokalnego pola magnetycznego. W tych samych warunkach eksperymentalnych wykonywano pomiar rozproszenia elektronów na helu i na tetrahydrofuranie. Następnie uzyskane względne, różniczkowe przekroje czynne unormowano do wartości absolutnych uzyskanych metodą pomiaru szybkości przepływu dla kątów 40° i 140° . Ponieważ warunki strojenia optyki elektronowej mogą szybko zmieniać się z kątem rozproszenia, pomiary wielokrotnie wykonywano w krótkich zakresach, obejmujących od 4 do 7 punktów pomiarowych. W pomiarach natężenia prądu elektronów rozproszonych dla ustalonego kąta rozproszenia odjęto tło, stanowiące średnio 10 - 15% sygnału. Pomiar tła wykonywano, gdy oba gazy wprowadzane były wprost do komory próżniowej. Na niepewności pomiaru składają się odchylenie standardowe pomiaru względnego przekroju czynnego dla danego kąta (5%), odchylenie standardowe pomiaru absolutnego przekroju czynnego i procedury normalizacji (14%) oraz niepewności kalibracji kąta rozpraszania ($<12\%$). Stąd otrzymane odchylenie standardowe pomiarów przekroju czynnego wynosi 20% dla kątów 20° i 30° , 17% dla 40° i 15% dla pozostałych kątów rozproszenia.

3.3.2 Pomiar zależności przekrojów czynnych od energii

Pomiar różniczkowych przekrojów czynnych na rozproszenie elastyczne elektronów na cząsteczkach tetrahydrofuranu, w zależności od energii elektronów, wykonywano dla ustalonego kąta rozproszenia. Energia elektronu padającego i rozproszonego, zmieniana była podczas pomiaru za pośrednictwem przetwornika cyfrowego - analogowo. Obie energie zmieniają się jednocześnie i różnica energii elektronów padających i rozproszonych pozostaje stała podczas trwania pomiaru i wynosi zero dla rozproszenia elastycznego. Transmisja elektronów w spektrometrze zależna jest od energii elektronów ponieważ ze zmianą energii elektronów zmieniają się warunki ogniskowania wiązki padającej i rozproszonej. Powoduje to zmianę objętości na której dochodzi do rozproszenia

i z której rejestrowane są elektrony. Zależność przekroju czynnego od energii dla badanego gazu wyznaczana była w oparciu o pomiary wykonane w tych samych warunkach dla helu i korygowana była na podstawie zależności od energii przekroju czynnego na rozpraszanie elastyczne w helu [88].

3.3.3 Kalibracja energii elektronów i wyznaczanie rozmycia energetycznego

Energia elektronów padających ustalana jest przez napięcie E_i . Napięcie E_r odpowiada energii elektronów rozproszonych. Wartości potencjałów nie odpowiadają jednak ściśle wartościom energii elektronów z uwagi na istniejące napięcia kontaktowe. Energię elektronów kalibrowano poprzez obserwację położenia stanów rezonansowych $^3P_{3/2}$ i $^3P_{1/2}$ argonu w rozproszeniu elastycznym. Energia elektronów wyznaczona była z dokładnością do ± 30 meV, przyjmując wartości energii podane przez Brunta i wsp.[90], równe odpowiednio 11,098 eV i 11,270 eV. Na podstawie szerokości obserwowanych struktur rezonansowych określano też rozdzielczość energetyczną spektrometru podczas pomiarów rozproszenia elastycznego. Obserwowane struktury rezonansowe mają naturalną szerokość połówkową wynoszącą 2,5 meV [90] i ich poszerzenie wynika z rozdzielczości energetycznej spektrometru. Wpływają na nią rozmycie energetyczne wiązki padającej oraz rozdzielczość analizatora. Podczas pomiarów rozpraszania elastycznego rozmycie energetyczne wynosiło 70 meV.

3.3.4 Kalibracja kąta rozproszenia

Kalibracja kąta rozproszenia przeprowadzana była w pomiarach elastycznego rozproszenia elektronów w argonie. Skalę kątową wyznaczano, badając położenie minimów w różniczkowych przekrojach czynnych, które występują przy $117,5^\circ$ [91] i $72,5^\circ$ [92] dla energii elektronów odpowiednio 10 eV i 15 eV. Dokładność kalibracji kąta rozproszenia wynosi $\pm 1,5^\circ$. Rozdzielczość kątowa spektrometru wyznaczona na podstawie przeprowadzonych symulacji wykorzystujących program CPO [80] wynosi 2° dla 20 eV i rośnie wraz ze zmniejszaniem energii do 6° przy 6 eV.

3.4 Pomiary widm wzbudzenia molekuly tetrahydrofuranu

3.4.1 Pomiar widm energii straconej

W celu zbadania wzbudzenia oscylacyjnego oraz elektronowego tetrahydrofuranu wykonano pomiary widm energii straconej elektronów odpowiednio w przedziale energii 0-1 eV oraz 3-12 eV. Podczas pomiarów w przedziale energii straconej 0-1 eV energia elektronów padających była

stała i wynosiła 7 eV i 10 eV. Elektron padający ulegając rozproszeniu powoduje wzbudzenie oscylacyjne tetrahydrofuranu. Analizator rejestrował rozproszone elektrony o energiach końcowych z przedziału 6-7 eV dla energii elektronów padających 7 eV, oraz 9-10 eV dla energii elektronów padających równej 10 eV, z krokiem co 9,6 meV. Pomiar widm energii straconej zrealizowano dla różnych kątów rozproszenia, zmienianych w zakresie $20^\circ - 180^\circ$, co 10° . Każdorazowo wykonywano także pomiary tła, podczas których gdy badany gaz zamiast do obszaru zderzeń wpływał bezpośrednio do komory próżniowej spektrometru. Następnie tło odejmowano od widm zmierzonych dla tetrahydrofuranu. Natężenie tła stanowiło od 3% do 30%, natężenia rozproszenia elastycznego. Linert *i* wsp.[93], wykonując pomiary wzbudzenia elektronowego helu do stanu 2^3S wykazali, że transmisja analizatora spektrometru w przedziale energii elektronów rozproszonych 9-10 eV zmienia się o mniej niż 5%. W oparciu o te wyniki uzyskane widma energii straconej wzbudzenia oscylacyjnego nie były korygowane na wpływ transmisji. Rozmycie energetyczne w pomiarach widm energii straconej wyznaczone z szerokości piku elastycznego wynosiło 70-80 meV.

Pomiary widm energii straconej wykonane w przedziale 3-12 eV, odpowiadające wzbudzeniu elektronowemu, zrealizowano przy stałej energii końcowej rozproszonych elektronów. Pomiary wykonano dla energii końcowej 2,3 eV, 3,7 eV i 10 eV. Energia elektronów padających zmieniała się w tych pomiarach w przedziałach odpowiednio 5,3-14,3 eV, 6,7-15,7 eV i 13-22eV. Różnica pomiędzy energią elektronów padających a energią końcową elektronów daje wartość energii straconej. Energia elektronów padających oraz energia końcowa elektronów rozproszonych kalibrowana była poprzez obserwację położenia stanów rezonansowych $^3P_{3/2}$ i $^3P_{1/2}$ argonu w rozproszeniu elastycznym [90]. Pomiary widm energii straconej wykonano dla kątów rozproszenia 0° , 20° i 80° . Od zmierzonych widm odejmowano tło, otrzymane w pomiarach podczas gdy tetrahydrofuran wpływał bezpośrednio do komory próżniowej spektrometru. Rozdzielczość wyznaczona na podstawie obserwacji piku elastycznego wynosiła 90 meV.

3.4.2 Pomiar różniczkowych przekrojów czynnych na wzbudzenia oscylacyjne

Na podstawie widm energii straconej zmierzonych w przedziale energii 0-1 eV wyznaczono różniczkowe przekroje czynne na wzbudzenie oscylacyjne dla dwóch grup oscylacji: o energii wzbudzenia 0,140 eV i 0,350 eV. Pomiary wykonano dla energii elektronów padających odpowiednio 7 eV oraz 7 eV i 10 eV w zakresie kątów rozproszenia $20^\circ - 180^\circ$. Wartości absolutnego przekroju czynnego dla danego kąta rozproszenia wyznaczono z porównania natężenia piku elastycznego, do natężenia piku odpowiadającego danej grupie wzbudzeń oscylacyjnych oraz korzystając

z wartości przekroju czynnego na rozproszenie elastyczne, wyznaczonych w niniejszej rozprawie. W widmach wyznaczono natężenie pików elastycznego dopasowując do niego profil gaussowski. W ten sam sposób wyznaczono natężenia pozostałych pików w widmie energii straconej. Niepewność wyznaczonych różniczkowych przekrojów czynnych na wzbudzenie oscylacyjne wynosi 30% i wpływają na nie niepewność wyznaczania stosunku natężeń z widma energii straconej, niepewność wynikająca transmisji wynikającej ze zmian położenia analizatora elektronów oraz niepewności wyznaczania absolutnego, elastycznego przekroju czynnego.

3.4.3 Pomiar funkcji wzbudzenia oscylacyjnego

Dla grupy oscylacji rejestrowanych w widmie energii straconej przy energii 0,350 eV zmierzono funkcję wzbudzenia, różniczkowego przekroju czynnego na wzbudzenie od energii elektronów padających. Pomiar wykonano w zakresie energii elektronów padających 4-15 eV. Pomiar wykonano dla kąta rozproszenia 80° .

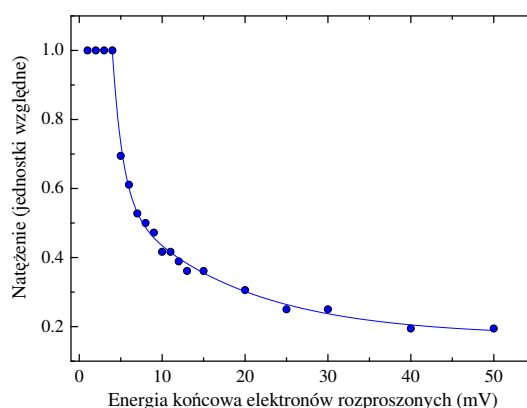
Zmiana energii elektronów padających powoduje zmianę warunków ogniskowania wiązki elektronów padających na obszar zderzeń oraz transmitowania elektronów rozproszonych. W wyniku tego objętość gazu na której elektrony ulegają rozproszeniu zmienia się z energią elektronów padających dając dodatkową zmianę natężenia elektronów rozproszonych wraz z energią, poza zmianą wynikającą ze zmiany przekroju czynnego na wzbudzenie oscylacyjne. Aby usunąć wpływ tych efektów w identycznych warunkach eksperymentalnych wykonano pomiar rozpraszania elastycznego elektronów na helu, w zakresie energii 4-15 eV. Na podstawie pomiaru rozpraszania elastycznego w helu wyznaczono transmisję spektrometru w badanym zakresie energii korzystając z przekroju czynnego obliczonego przez Nesbeta [88]. Całkowitą funkcję wzbudzenia unormowano do wartości absolutnego przekroju czynnego na wzbudzenie oscylacyjne wyznaczonych dla energii 7 eV i 10 eV, w niniejszej rozprawie. Niepewność przekroju czynnego zmierzonego w zakresie 4 - 15 eV wynosi 35%. Mają na nią wpływ niepewności wyznaczenia wartości transmisji analizatora oraz absolutnych przekrojów czynnych na wzbudzenie oscylacyjne.

3.4.4 Pomiar progowego wzbudzenia elektronowego

Pomiary progowego wzbudzenia elektronowego tetrahydrofuranu wykonano przy użyciu techniki penetrującego pola elektrycznego w zakresie energii wzbudzenia 3-12 eV. Technika penetrującego pola elektrycznego umożliwia zarejestrowanie elektronów progowych. Pole penetrujące zbiera z obszaru zderzeń jedynie elektrony o energiach bliskich zeru. Zubek *i* wsp.[83] wyznaczyli na podstawie symulacji w programie CPO [80] efektywność zbierania z obszaru zderzeń przez pole

penetrujące elektronów rozproszonych, w zależności od ich energii końcowej. Wyniki przedstawione są na Rys.3.5. W zakresie energii końcowej elektronów 0-4 meV wszystkie rozproszone elektrony zbierane są z obszaru zderzeń i kierowana do analizatora. Dla energii większych niż 4 meV efektywność zbierania elektronów maleje. Elektrony o energiach większych od 200 meV są rejestrowane tylko wtedy, gdy ulegają rozproszeniu w kąt bryłowy analizatora, pod kątem 90° względem wiązki elektronów padających.

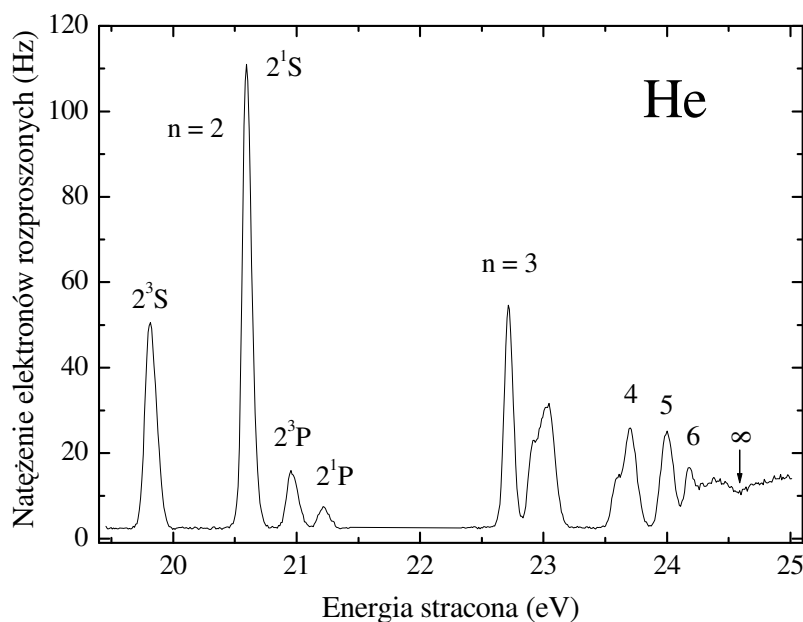
Podczas pomiarów energia końcowa rozproszonych elektronów była stała i dla różnych widm wynosiła od 0,02 eV do 0,34 eV. Energia elektronów padających kalibrowana była poprzez obserwację położenia stanów rezonansowych $^3P_{3/2}$ i $^3P_{1/2}$ argonu w rozproszeniu elastycznym [90]. Energia końcowa elektronów E_r w pomiarach widm o energii końcowej większej od 0,02 eV kalibrowana była z dokładnością do ± 20 meV względem położenia pików stanu wzbudzonego 2^1S helu. Dla widm progowych o energii końcowej $E_r=0,02$ eV, jej wartość ustalano na podstawie obserwacji względnego natężenia pików stanów 2^1S i 2^3S w widmie zmierzonym dla helu. Widmo to przedstawia Rys.3.6. Cvejanović i wsp.[82] wykazali, że natężenie pików obu stanów zmienia się gwałtownie w pobliżu progów.



Rysunek 3.5: Zależność wydajności zbierania elektronów progowych od ich energii uzyskana w symulacjach w programie CPO. Wyniki symulacji (niebieskie punkty) aproksymowano krzywą.

Natężenie pików w widmie progowym jest określone przez całkę po przedziale energii $0 - \Delta E$ z przekroju czynnego na wzbudzenie elektronowe. Stosunek tych całek dla stanów wzbudzonych helu 2^1S i 2^3S , jest miarą odległości ΔE od progów wzbudzenia [94]. Dla widma progowego z Rys.3.6 stosunek ten wynosi 2,5 co wskazuje na $E_r=0,02$ eV.

W spektrometrze elektrostatycznym ruch jonów ujemnych powstałych poprzez wychwytywanie elektronu będzie przebiegał identycznie z ruchem rozproszonych elektronów o tej samej energii końcowej i jony ujemne będą rejestrowane w widmie elektronowym. Aby potwierdzić, że



Rysunek 3.6: Progowe widmo wzbudzenia otrzymane dla helu. Wzbudzenia do kolejnych stanów oznaczone są liczbami n . Pionową strzałką oznaczono położenie progu jonizacji.

w pomiarach progowego wzbudzenia elektronowego tetrahydrofuranu nie są rejestrowane jony ujemne, Zubek *i* wsp.[83] zastosowali deflektor magnetyczny do separacji jonów i elektronów. Deflektor taki po raz pierwszy zaprezentowany przez Schermanna *i* wsp.[95], tworzą dwie, współosiowe cewki, wytwarzające pole magnetyczne prostopadłe do ruchu cząstek. Deflektor umieszczono na wyjściu analizatora, przed kanałowym powielaczem elektronów. Odchyła on cząstki o tym samym ładunku i energii po wyjściu z analizatora i wielkość odchylenia zależy od pierwiastka z ich masy. Przy odpowiednim doborze prądów płynących w cewkach, elektrony są silniej odchylane niż jony i nie przedostają się do powielacza elektronów. Deflektor przetestowano wykonując pomiary progowego widma wzbudzenia dla CO w zakresie energii straconej 9,5-10,5 eV, dla różnych wartości prądu płynącego przez cewki. Dla natężenia prądu 0,5 A, odpowiadającego indukcji pola magnetycznego 1×10^{-3} T, natężenie elektronów progowych wzbudzenia stanu $b^3\Sigma^+$ malało do wartości 10% sygnału przy braku pola magnetycznego, podczas gdy natężenie jonów O^- , powstałych na drodze dysocjacyjnego wychwytu elektronów, nie ulegało zmianie [96].

Rozdział 4

Wyniki pomiarów i dyskusja

4.1 Rozproszenie elastyczne

Absolutne, różniczkowe przekroje czynne na rozproszenie elastyczne elektronów na molekułach tetrahydrofuranu, zmierzone dla energii elektronów 6, 7, 8, 10, 12, 15 i 20 eV w zakresie kątów $20^\circ - 180^\circ$ przedstawione są na Rys.4.1-4.4. Wartości wyznaczonych, absolutnych przekrojów czynnych zamieszczone są w Tab.4.1. Różniczkowy przekrój na rozproszenie elastyczne elektronu wykazuje silny wzrost dla niskich kątów rozproszenia. Duża wartość różniczkowego przekroju czynnego w tym zakresie kątów wynika z oddziaływania dipolowego i jest typowa dla molekuł polarnych.

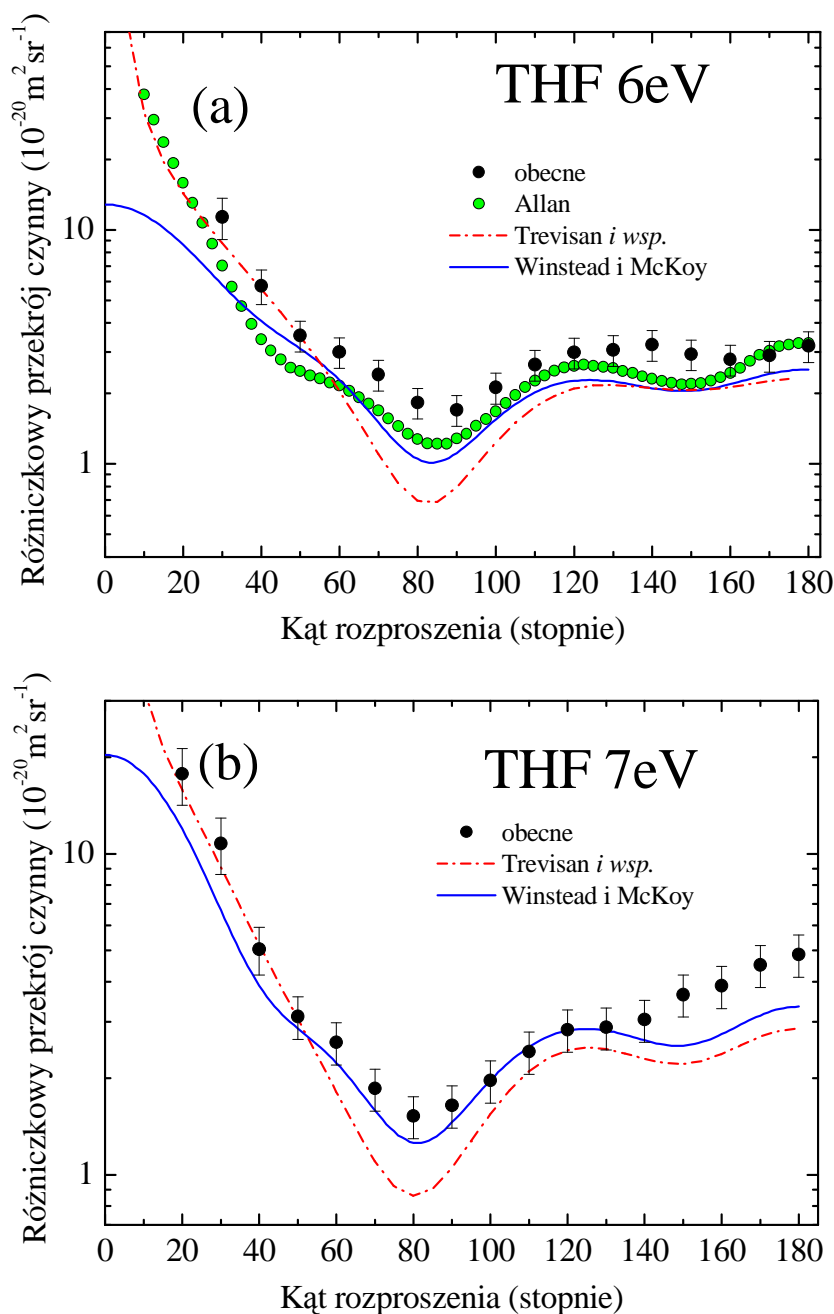
Różniczkowy przekrój czynny dla energii równej 6 eV ma minimum w pobliżu 90° oraz niewielkie maksimum przy $130^\circ - 140^\circ$. Położenie minimum przesunięte jest do 80° dla energii równych 7 eV, 8 eV, 10 eV i 12 eV. Dla energii 15 eV minimum jest obecne przy 90° a dla energii 20 eV przy 100° . Dla różniczkowych przekrojów czynnych dla energii 7 eV, 8 eV oraz 12 eV widoczne jest niewielkie maksimum przy kącie rozproszenia 120° . W przekrojach tych, szczególnie dla 7 eV, wyraźny jest też wzrost przekroju różniczkowego ze wzrostem kąta rozproszenia, w przedziale $140^\circ - 180^\circ$. Otrzymane przekroje czynne porównane zostały z istniejącymi wynikami eksperymentalnymi i teoretycznymi. Coyley *i wsp.*[97] wyznaczyli absolutne przekroje czynne na rozproszenie elastyczne elektronów w przedziale kątów rozproszenia $20^\circ - 130^\circ$, korzystając z metody pomiaru względnej szybkości przepływu. Tą samą metodą posłużył się Allan [98] uzyskując absolutne przekroje czynne w pełnym zakresie kątów rozproszenia $10^\circ - 180^\circ$, dzięki zastosowaniu lokalnego źródła pola magnetycznego. Dla energii 20 eV przedstawione są wyniki Milosavljevica *i wsp.*[99], zmierzone w przedziale kątów rozproszenia $20^\circ - 110^\circ$.

Obliczenia teoretyczne różniczkowych przekrojów czynnych na rozproszenie elastyczne wykonane zostały przez Trevisan *i wsp.*[100] przy użyciu metody wariacyjnej Kohna, w przedziale energii do 20 eV. Konformacją molekuly tetrahydrofuranu zastosowaną w obliczeniach była płaska geometria C_{2v} . Winstead i McKoy [101] posługując się wielokanałową metodą Schwingera wyznaczyli różniczkowe przekroje czynne w przedziale energii do 50 eV dla konformacji C_2 . Porównano również rezultaty dla konformacji C_{2v} , C_2 i C_s , wskazując na różnice pomiędzy konformacjami C_{2v} a C_s i C_2 , przyjmując tą ostatnią do obliczeń, jako posiadającą niższą wartość minimum energii potencjalnej. Dla energii 20 eV przedstawione są wyniki Blanco i Garcii [102] uzyskane przy użyciu metody niezależnych atomów.

Kąt rozproszenia ($^\circ$)	Energia elektronów (eV)						
	6 eV	7 eV	8 eV	10 eV	12 eV	15 eV	20 eV
20		17,74		18,58	22,86	22,09	20,36
25			17,62			12,52	12,33
30	11,36	10,78	10,99	8,47	8,27	7,70	7,24
40	5,76	5,05	4,54	3,71	3,32	2,76	2,88
50	3,53	3,12	2,71	2,48	2,01	2,10	2,40
60	3,01	2,59	2,18	2,03	1,86	1,80	1,79
70	2,41	1,86	1,78	1,61	1,61	1,64	1,57
80	1,83	1,53	1,61	1,55	1,57	1,48	1,40
85			1,74				
90	1,70	1,65	1,84	1,77	1,64	1,44	1,32
100	2,12	1,97	2,18	1,97	1,71	1,48	1,23
110	2,65	2,42	2,45	2,17	1,88	1,56	1,32
120	2,99	2,84	2,65	2,33	2,22	1,66	1,40
130	3,06	2,88	2,68	2,60	2,29	1,81	1,64
140	3,22	3,05	2,72	2,81	2,31	2,20	1,79
150	2,94	3,65	2,85	3,04	2,52	2,52	2,25
160	2,79	3,88	3,04	3,82	2,78	2,81	2,63
170	2,91	4,51	3,07	4,34	2,98	3,23	2,96
180	3,19	4,86	3,51	4,55	3,44	3,34	3,00

Tabela 4.1: Absolutne, różniczkowe przekroje czynne na rozproszenie elastyczne elektronów na molekułach tetrahydrofuranu, zmierzone dla energii 6, 7, 8, 10, 12, 15 i 20 eV [113]. Przekrój czynny podany jest w jednostkach $10^{-20}m^2sr^{-1}$.

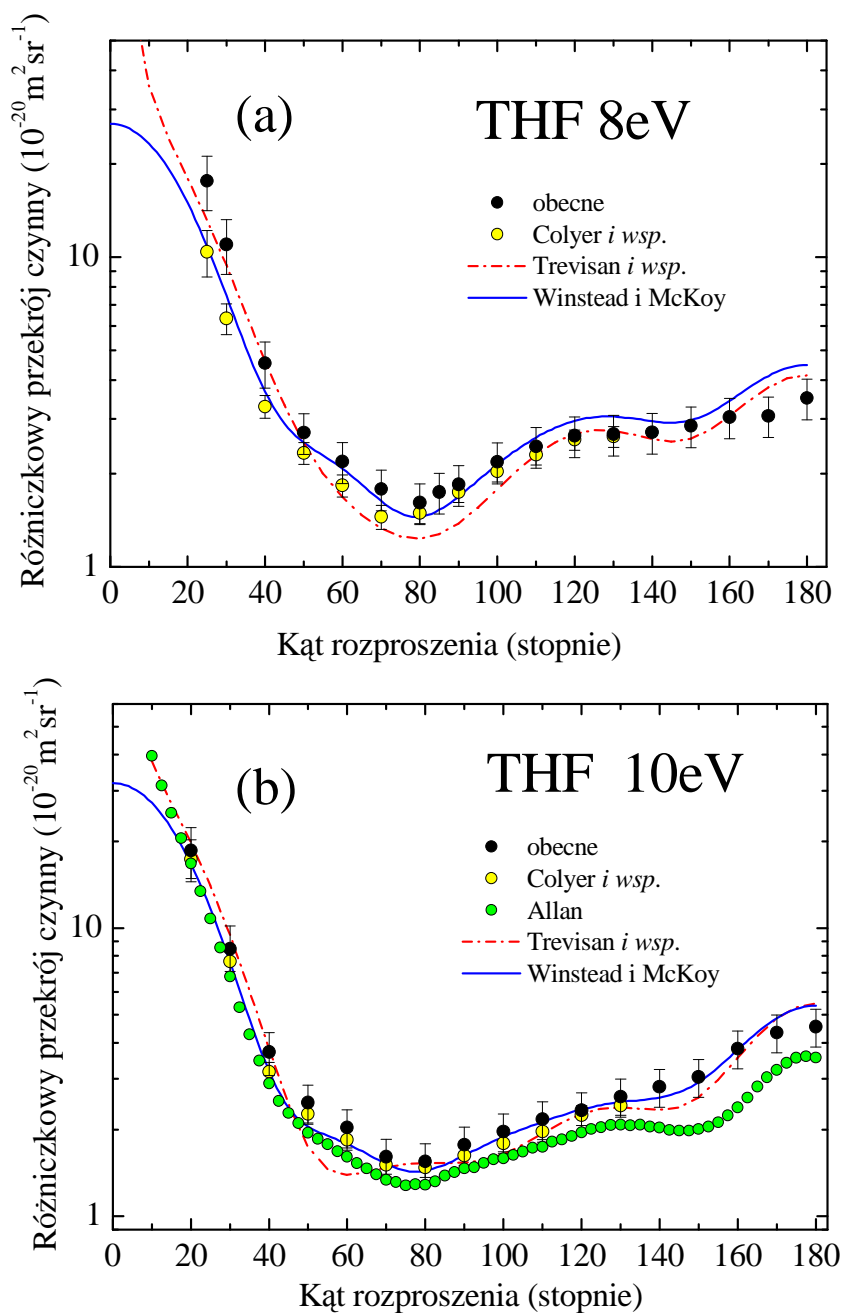
Wyniki eksperymentalne Coylera *i wsp.*[97] bardzo dobrze zgadzają się kształtem zależności kątowej z różniczkowymi przekrojami czynnymi uzyskanymi w niniejszej pracy. Wartość różniczkowych przekrojów czynnych podana w pracy [97] jest w ogólności niższa od zmierzonych w ramach obecnej rozprawy, różnica przekracza wartości niepewności pomiarowych jedynie dla energii elektronów 8 eV w przedziale kątów $25^\circ-40^\circ$ i dla energii elektronów 20 eV w całym zakresie kątów rozproszenia. Wyniki pomiarów wykonanych przez Allana [98] są niższe od uzyskanych



Rysunek 4.1: Absolutne, różniczkowe przekroje czynne na rozproszenie elastyczne elektronów na molekułach tetrahydrofuranu, dla energii: (a) 6 eV, (b) 7 eV [113]. Na rysunku przedstawiono wyniki eksperymentalne Allana [98] oraz obliczenia teoretyczne Trevisan *i wsp.* [100], Winstead i McKoy'a [101].

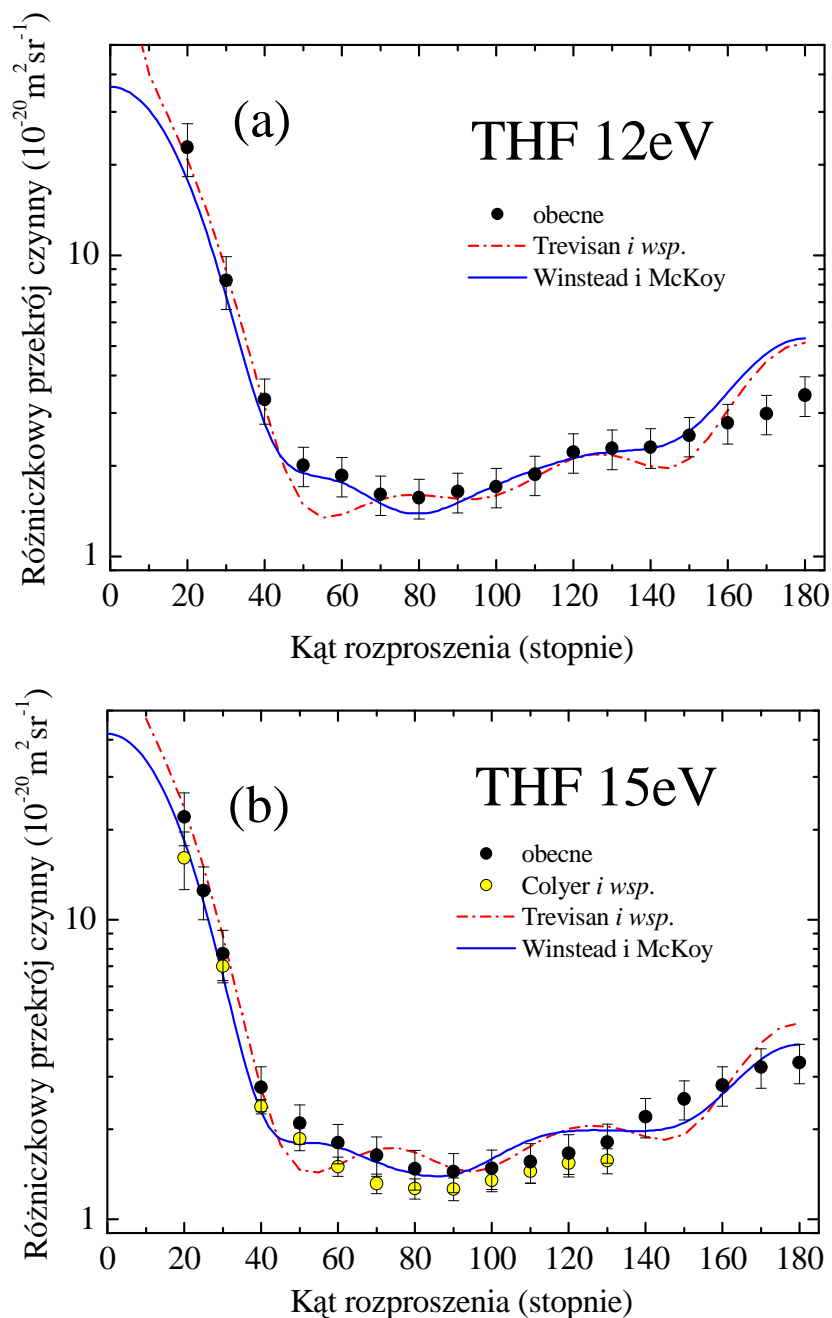
w obecnej rozprawie, jednak kształt zależności kątowej różniczkowych przekrojów czynnych jest zgodny dla wszystkich porównanych energii: 6 eV, 10 eV i 20 eV. Wyniki Milosavljevica *i wsp.* [99], otrzymane dla energii 20 eV, wykazują dobrą zgodność z uzyskanymi podczas obecnych pomiarów.

Wyniki obliczeń teoretycznych Trevisan *i wsp.* [100] i Winstead i McKoy'a [102] są w ogólności



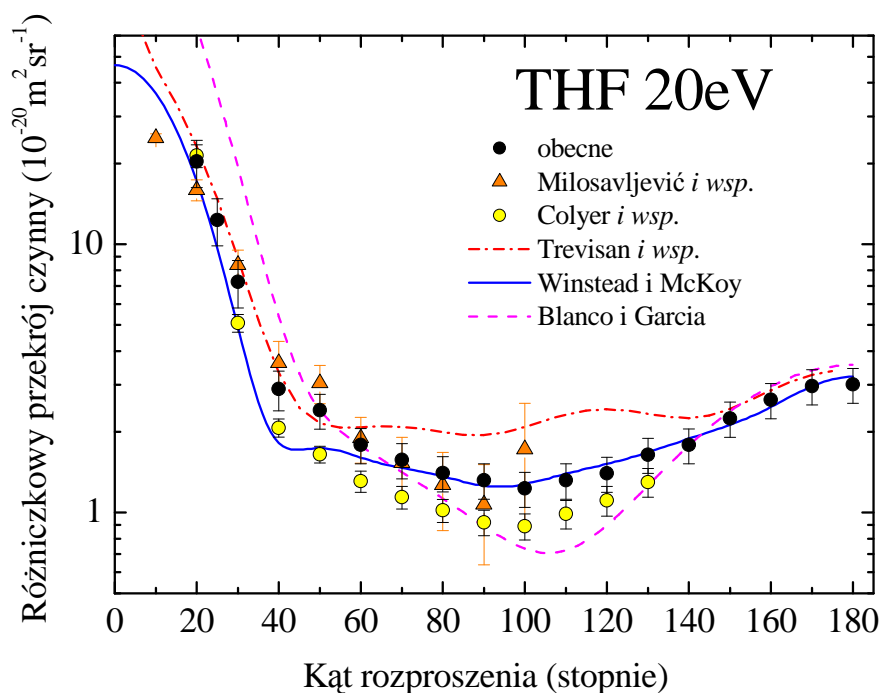
Rysunek 4.2: Absolutne, różniczkowe przekroje czynne na rozproszenie elastyczne elektronów na molekułach tetrahydrofuranu, dla energii:(a) 8 eV,(b) 10 eV [113]. Na rysunku przedstawiono wyniki eksperymentalne Coylera *i wsp.* [97] i Allana [98] oraz obliczenia teoretyczne Trevisan *i wsp.* [100], Winstead i McKoy'a [101].

zgodne ze zmierzonymi przekrojami czynnymi, zarówno co do kształtu jak i co do wartości absolutnych przekrojów. Dla energii 6 eV i 7 eV teoretyczne różniczkowe przekroje czynne są niższe od wyników pomiarów, w szczególności wyniki Trevisan *i wsp.* [100], mimo tego dobrze odwzorowują położenie minimum przy 80° oraz maksimum przy 130° . Większe różnice pomiędzy



Rysunek 4.3: Absolutne, różniczkowe przekroje czynne na rozproszenie elastyczne elektronów na molekułach tetrahydrofuranu, dla energii:(a) 12 eV,(b) 15 eV [113]. Na rysunku przedstawiono wyniki eksperymentalne Coylera *i wsp.* [97] oraz obliczenia teoretyczne Trevisan *i wsp.* [100], Winstead i McKoy'a [101].

wynikami teoretycznymi i doświadczalnymi pojawiają się dla kątów powyżej 140° przy energii 7 eV i 12 eV. Dla energii 20 eV wyniki Trevisan *i wsp.* [100] w przedziale kątów $60^\circ - 150^\circ$ są wyższe od zmierzonych wartości różniczkowego przekroju czynnego. Jednocześnie wyniki te są wyraźnie wyższe od rezultatów Winstead i McKoy'a [101] oraz Blanco i Garcii [102]. Najbliżej zmierzonych



Rysunek 4.4: Absolutne, różniczkowe przekroje czynne na rozproszenie elastyczne elektronów na molekułach tetrahydrofuranu, dla energii równej 20 eV [113]. Na rysunku przedstawiono wyniki eksperymentalne Milosavljevića *i wsp.* [99], Coyle’a *i wsp.* [97] i Allana [98] oraz obliczenia teoretyczne Trevisan *i wsp.* [100], Winstead’a i McKoy’a [101] oraz Blanco i Garcii [102].

wartości przekrojów wydają się być wyniki obliczeń Winstead’a i McKoy’a [101], dla wszystkich energii elektronów.

Różniczkowe przekroje czynne zmierzone w zakresie kątów od 20° do 180° pozwoliły wyznaczyć całkowity przekrój czynny na rozproszenie elastyczne σ_c oraz przekrój czynny na przekazanie pędu σ_m , poprzez całkowanie zależności kątowej w pełnym zakresie kątów $0^\circ - 180^\circ$, zgodnie z wyrażeniem (1.2) i (1.3). Przekroje czynne w przedziale kątów rozproszenia $0^\circ - 20^\circ$ wyznaczono przez ekstrapolację zmierzonych różniczkowych przekrojów czynnych do 0° , wykorzystując kształt zależności teoretycznej wyznaczonej przez Winstead’a i McKoy’a [101]. Wyniki z pracy [110] wybrano za podstawę ekstrapolacji, ponieważ były najbardziej zgodne z obecnymi wynikami oraz podawały wartości różniczkowych przekrojów czynnych w pełnym zakresie kątów rozproszenia, od 0° do 180° . Wartości wyznaczonych przekrojów czynnych przedstawione są w Tab.4.2 i Tab.4.3.

Całkowy przekrój czynny na rozproszenie elastyczne elektronów na molekułach tetrahydrofuranu przedstawiony jest na Rys.4.5. Otrzymane wyniki porównano z przekrojami czynnymi otrzymanymi przez Coyle’a *i wsp.* [97] oraz Allana [98], z pomiarów różniczkowych przekrojów czynnych oraz z wynikami teoretycznymi Winstead’a i McKoy’a [101]. Całkowy przekrój

Energia (eV)	$\sigma_c (x10^{-20}m^2)$						
	obecne wyniki	Coyler <i>i wsp.</i> [97]	Allan [98]	Winstead i McKoy [101]	Tonzani i Green [103]	Fuss <i>i wsp.</i> [104]	Bouchiha <i>i wsp.</i> [105]
6	49,1		42,1	32,1	35,4		65
7	48,2			38,4	38,1	47,3	
8	48,8	38,2		42,6	41,8		
10	44,6	41,0	39,4	41,1	43,6	43,1	60
12	44,3			40,1	42,3		
15	42,5	36,9		38,5	41,6	37,2	
20	41	37,7	30,9	35,2	36,2	31,1	

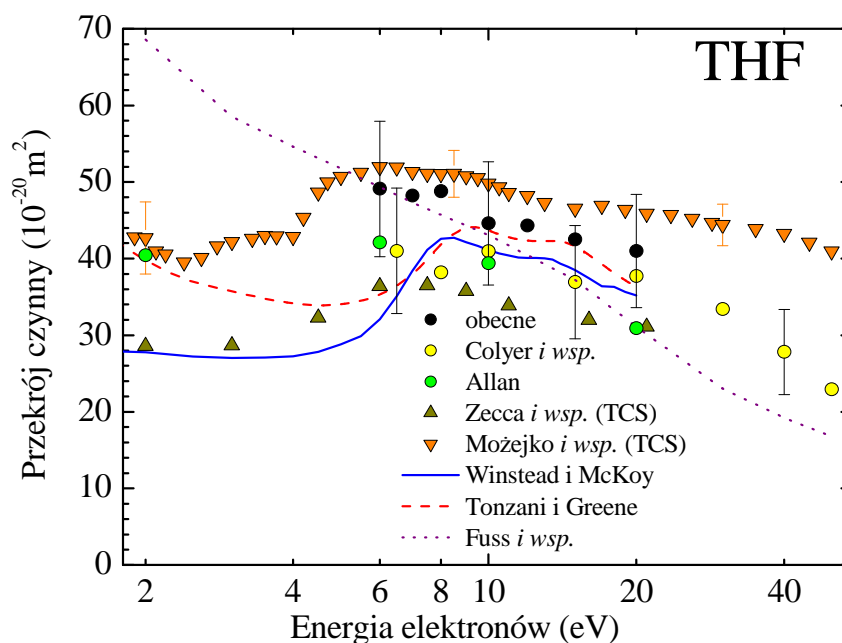
Tabela 4.2: Całkowy przekrój czynny na rozproszenie elastyczne σ_c otrzymany dla tetrahydrofuranu. Otrzymane przekroje czynne [113] porównano z wynikami eksperymentalnymi Coylera *i wsp.* [97] i Allana [98] oraz obliczeniami teoretycznymi Winstead'a i McKoy'a [101], Tonzanigo i Greena [103], Fuss *i wsp.* [104] i Bouchihy *i wsp.* [105]

Energia (eV)	$\sigma_m (x10^{-20}m^2)$				
	obecne wyniki	Coyler <i>i wsp.</i> [97]	Allan [98]	Winstead i McKoy [101]	Trevisan <i>i wsp.</i> [100]
6	34,6		27,7	23	23,4
7	34,9			27,4	26,2
8	32,0	28,3		32,4	29,8
10	31,4	29,7	24,3	31,1	28,4
12	28,7			28,2	26,3
15	25,2	20,5		25,3	25,8
20	22,4	19,2	16	21,9	

Tabela 4.3: Przekroje czynne na przekazanie pędu σ_m otrzymane dla tetrahydrofuranu. Uzyskane przekroje czynne [113] porównano z wynikami eksperymentalnymi Coylera *i wsp.* [97] i Allana [98] oraz obliczeniami teoretycznymi Winstead'a i McKoya [101] i Trevisan *i wsp.* [100]

czynny na rozproszenie elastyczne w zakresie do 20 eV wyznaczyli także Tonzani i Green [103] wykorzystując metodę R-macierzy oraz Fuss *i wsp.* [104] w przedziale energii 1-10000 eV przy użyciu metody niezależnych atomów z wykorzystaniem potencjału optycznego. Całkowy przekrój czynny na rozpraszanie elastyczne wyznaczyli także Bouchiha *i wsp.* [105], korzystając z metody R-macierzy. Uzyskany przez nich przekrój jest jednak znacząco wyższy od całkowitego przekroju czynnego zmierzonego przez Możęjkę *i wsp.* [107], co Bouchiha *i wsp.* [105] uznali za wynik zawyżenia użytego w obliczeniach momentu dipolowego tetrahydrofuranu.

Całkowe przekroje czynne na rozproszenie elastyczne wyznaczone przez Allana [98] i Coylera *i wsp.* [97] są niższe od zmierzonego w obecnej rozprawie o odpowiednio 12-25% i 8-22%. Różnice



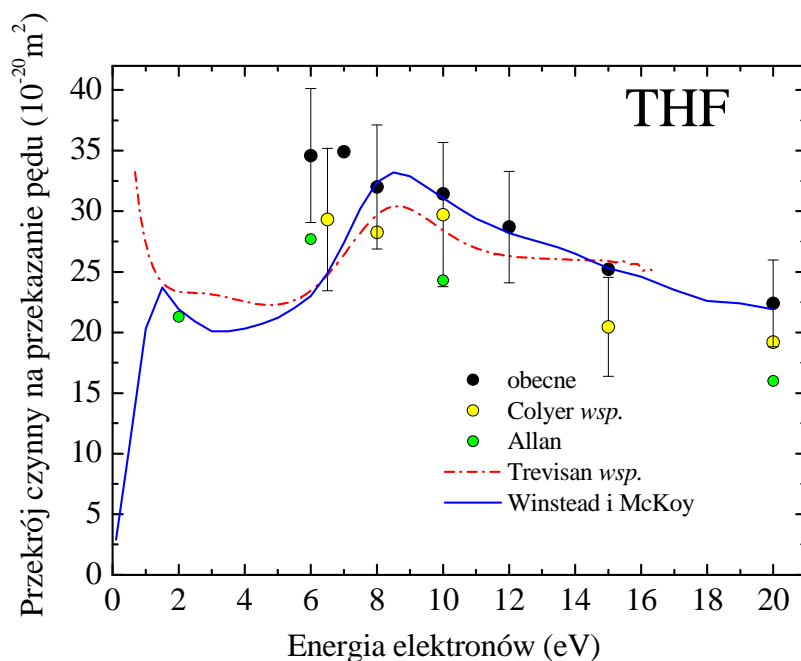
Rysunek 4.5: Całkowy przekrój czynny na rozproszenie elastyczne elektronów na molekułach tetrahydrofuranu [113]. Na rysunku przedstawiono również wyniki eksperymentalne Coylera *i wsp.* [97] i Allana [98] oraz obliczenia teoretyczne Winstead'a i McKoy'a [101], Tonzanigo i Greena [103] oraz Fussa *i wsp.* [104]. Na rysunku przedstawiono także wyniki pomiarów całkowitego przekroju czynnego otrzymanego przez Zeccę *i wsp.* [106] i Mozejkę *i wsp.* [107].

mogą wynikać z tego, że różniczkowe przekroje czynne zmierzone przez Coylera *i wsp.*, obejmowały zakres kątów $20^\circ - 130^\circ$ i wymagały ekstrapolowania danych dla wysokich kątów rozpraszania.

Zależność od energii otrzymanego całkowitego przekroju czynnego na rozpraszanie elastyczne jest zgodna z wynikami Allana [98], Coylera *i wsp.* [97]. Obliczenia teoretyczne Winstead'a i McKoy'a [101] oraz Tonzanigo i Greena [103] odwzorowują tę zależność jedynie dla energii powyżej 8 eV. Poniżej tej wartości energii obliczone całkowite przekroje czynne maleją, podczas gdy zmierzony całkowity przekrój czynny rośnie do 6 eV. Całkowy przekrój czynny obliczony przez Fussa *i wsp.* [104], rośnie wraz ze zmniejszaniem się energii w całym zakresie. Dla energii poniżej 5 eV jest wyraźnie wyższy od całkowitego przekroju czynnego zmierzonego przez Mozejkę *i wsp.* [107].

Przekrój czynny na przekazanie pędu w rozproszeniu elektronów na tetrahydrofuranie wyznaczony w niniejszej rozprawie przedstawiony jest na Rys.4.3. Zależność przekroju czynnego na przekazanie pędu od energii wskazuje na zmniejszanie się przekroju czynnego ze wzrostem energii i jest zgodna z wynikami Coylera *i wsp.* [97] i Allana [98]. Przekroje czynne wyznaczone w obliczeniach przez Winstead'a i McKoy'a [101] oraz Trevisan *i wsp.* [100] wzrastają z energią do maksimum przy energii 8,6 eV i następnie maleją w miarę wzrostu energii do 20 eV.

Winstead i McKoy [101] w swoich obliczeniach uwzględniających oddziaływania polaryzacyjne

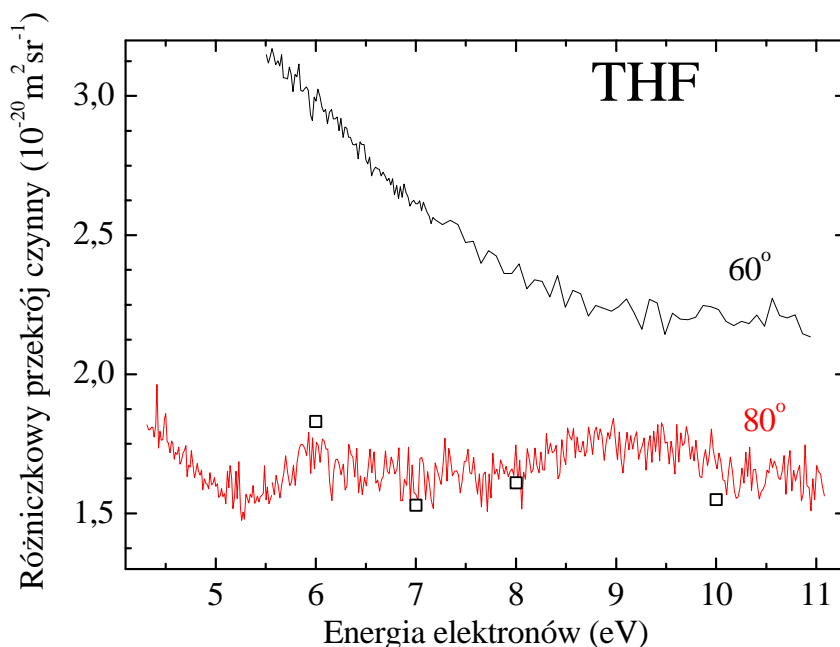


Rysunek 4.6: Przekrój czynny na przekazanie pędu w rozproszeniu elektronów na molekułach tetrahydrofuranu [113]. Na rysunku przedstawiono również wyniki eksperymentalne Colyera *i wsp.* [97] i Allana [98] oraz obliczenia teoretyczne Winstead i McKoy'a [101] i Trevisan *i wsp.* [100].

(SEP) wskazują na istnienie stanów rezonansowych typu shape dla energii 8,3 eV i 13 eV, widocznych w obliczonych przez nich całkowitych przekrojach na rozproszenie elastyczne. Obie struktury rezonansowe są również widoczne w obliczeniach Tonzanigo i Greena [103] dla energii 8,6 eV i 14,1 eV. Również obliczenia przekroju czynnego na przekazanie pędu wykonane przez Trevisan *i wsp.* [100] ujawniają strukturę rezonansową przy 8,6 eV, będącą efektem istnienia dwóch, nakładających się stanów rezonansowych. O ile struktury rezonansowe przy 8,4-8,6 eV i 13-14 eV pokrywają się z wynikami pomiarów, to spadek otrzymanego w obliczeniach przekroju czynnego poniżej 8 eV nie znajduje potwierdzenia w wynikach eksperymentalnych. Gwałtowny wzrost wartości całkowitego przekroju czynnego Możejki *i wsp.* [107] przy energii 4 eV może sugerować obecność stanów rezonansowych w przedziale energii 4 - 8 eV, nie zaobserwowanych w obliczeniach teoretycznych.

Potwierdzeniem istnienia stanu rezonansowego przy energii 6 eV jest wynik pomiaru ciągłej zależności różniczkowego przekroju czynnego od energii, przedstawiony na Rys.4.7, wykonany dla kąta rozproszenia 60° i 80°. Kształt zależności uzyskanego, różniczkowego przekroju czynnego od energii dla kąta 80° pokrywa się z wartościami absolutnego, różniczkowego przekroju czynnego zmierzonego dla wybranych wartości energii (Rys.4.1-4.4). Zmierzona zależność przekroju czynnego

posiada szerokie maksimum przy energii 9 eV oraz niewielką strukturę przy energii 6 eV. W różniczkowych przekrojach czynnych zmierzonych przez Coyle'a *i* wsp.[97] dla kąta rozpraszania 90° widać wybrzuszenie przy energii 6,5 eV a dla 120° widoczne jest wyraźne maksimum. W pomiarach Allana [98] wykonanych dla kąta rozproszenia 90° widoczna jest również struktura przy energii 6 eV, na zboczu szerokiego maksimum w pobliżu 8-9 eV.



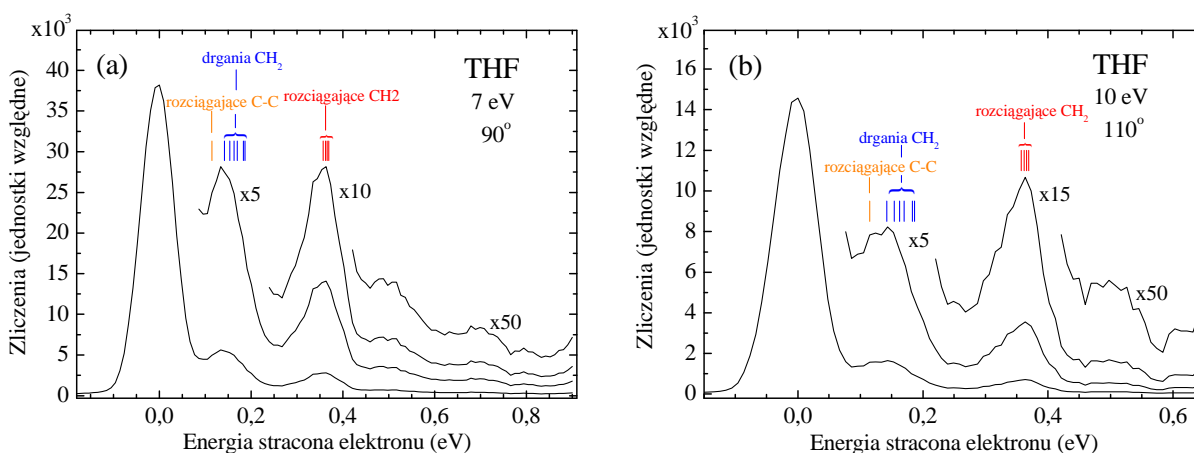
Rysunek 4.7: Zależność różniczkowego przekroju czynnego na elastyczne rozpraszanie elektronów otrzymane dla kąta rozproszenia równego 60° i 80° [113]. Kwadratami zaznaczono absolutne różniczkowe przekroje czynne zmierzone dla wybranych wartości energii.

Obliczenia Bouchiha *i* wsp.[105] wskazywały na możliwość występowania stanów rezonansowych Feshbacha w przedziale energii 6,2-10 eV. Różniczkowe przekroje czynne zmierzone w niniejszej pracy dla kątów rozproszenia 60° i 80° w zakresie energii 3.5-11 eV (Rys.4.7) nie wykazały wąskich struktur rezonansowych które mogłyby odpowiadać stanom rezonansowym Feshbacha. W używanym spektrometrze elektronowym możliwe jest zaobserwowanie wąskich struktur o intensywności równej około 1% wartości przekroju czynnego.

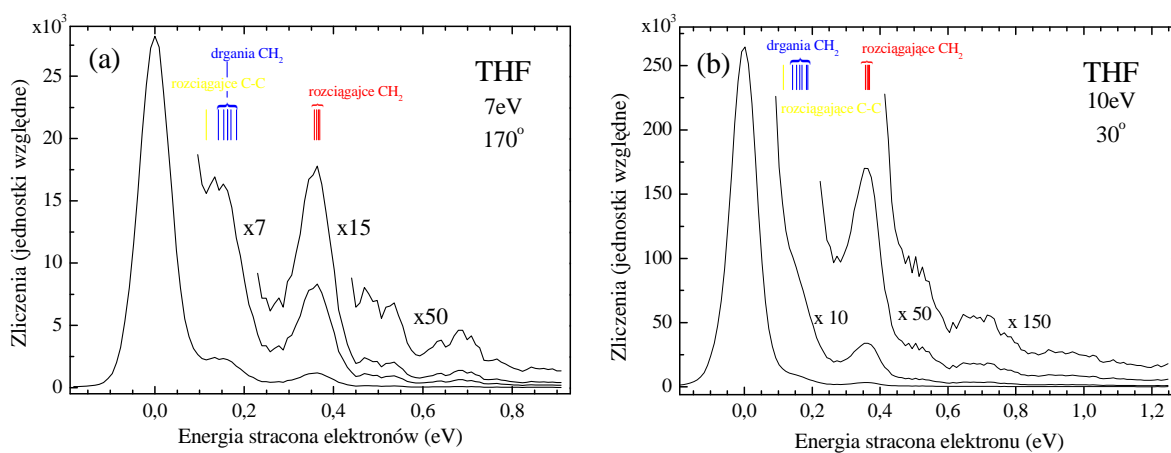
4.2 Wzbudzenie oscylacyjne

Widma energii straconej, zmierzone w przedziale energii straconej elektronów obejmującej wzbudzenie oscylacyjne molekuł tetrahydrofuranu przedstawione są na Rys.4.8 i Rys.4.9. Pomiar wykonany dla energii elektronów padających 7 eV i kąta rozproszenia 90° oraz dla energii 10 eV

i kąta rozproszenia 110° dla energii 10 eV zamieszczono na Rys.4.8. Na Rys.4.9 przedstawione są widma zmierzone dla energii elektronów padających 7 eV i kąta rozproszenia 170° oraz energii równej 10 eV i kąta rozproszenia 30° . W widmach energii straconej, przy energii równej zeru



Rysunek 4.8: Widma energii straconej [114] zmierzone w tetrahydrofuranie dla energii elektronów (a) 7 eV i (b) 10 eV. Na rysunku zaznaczono energie modów oscylacyjnych tetrahydrofuranu.

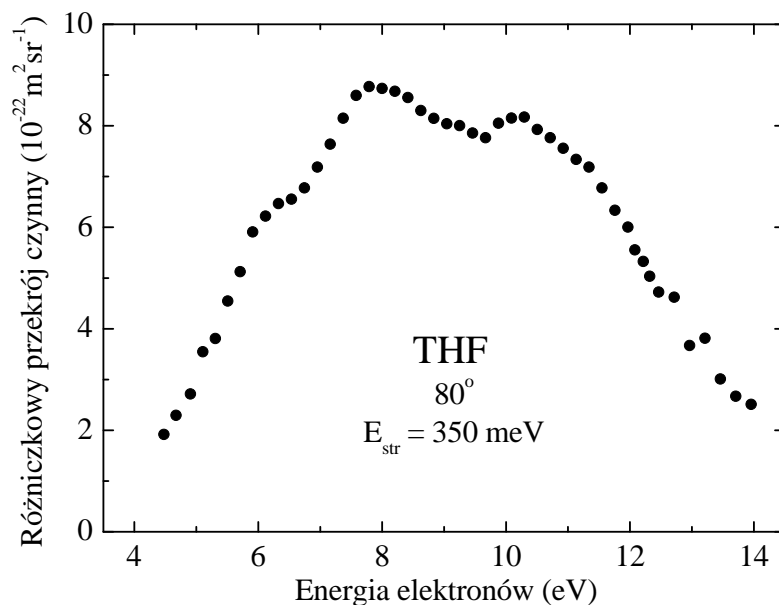


Rysunek 4.9: Widma energii straconej [114] zmierzone w tetrahydrofuranie dla energii elektronów (a) 7 eV i (b) 10 eV. Na rysunku zaznaczono energie modów oscylacyjnych tetrahydrofuranu.

widoczne są piki elastyczne a następnie przy energii straconej 140 meV, 350 meV, 510 meV, 690 meV i 980 meV widoczne są grupy pików odpowiadające wzbudzeniu oscylacyjnego molekuł. Dwa najintensywniejsze piki widoczne są przy energii straconej 140 meV oraz 350 meV. Ich szerokość jest większa od szerokości piku elastycznego o 20-30 meV. Wskazuje to na wzbudzenie nie pojedynczego drgania, lecz grupy oscylacji o zbliżonych energiach. Pik przy energii 140 meV najprawdopodobniej

tworzą mody: rozciągający C-C (ν_{13}), wahadłowy CH_2 (ν_{11}), skręcający CH_2 (ν_9), zginające CH_2 (ν_5, ν_6) i wachlarzowe CH_2 (ν_7, ν_8) (Tabela 2.1). Pik przy energii straconej 350 meV tworzą mody rozciągające wiązania CH_2 ($\nu_1, \nu_2, \nu_3, \nu_4$). Pik przy energii straconej 510 meV tworzą kombinacje modów oscylacyjnych rozciągających CH_2 , o energii 350 meV oraz modów o niższej energii wzbudzenia. Piki przy energii straconej 690 meV oraz 980 meV są nadtonami modów oscylacyjnych. Uzyskane widma są zgodne ze zmierzonymi w fazie gazowej przez Lepage *i wsp.*[64], dla energii elektronów 8,5 eV i kąta rozproszenia 30° , oraz Allana [98] dla energii elektronów 6 eV i kąta 135° . Widmo energii straconej mierzone dla tetrahydrofuranu adsorbowanego na powierzchni, przez Bretona *i wsp.*[108] oraz Jaggle *i wsp.*[109] dla energii elektronów 15,5 eV, ukazuje również grupę pików w przedziale energii straconej 100-200 meV oraz pik przy 360 meV. Widmo energii straconej obejmujące wzbudzenie oscylacyjne zmierzył także Milosavljevic *i wsp.*[99] dla wyższej energii elektronów równej 30 eV oraz kąta rozproszenia 10° . W widmie tym intensywność pików oscylacyjnych jest niewielka w porównaniu do piku elastycznego i wynosi 3000:1. W widmie otrzymanym przez Allana [98], podobnie jak w widmach przedstawianych w tej rozprawie widoczna jest długa seria modów oscylacyjnych ($\nu_1, \nu_2, \nu_3, \nu_4$). Również intensywność pików oscylacyjnych w porównaniu z pikiem elastycznym jest wyższa niż w pracy [99], wynosząc 30:1 i 15:1, odpowiednio w przedstawionych w tej rozprawie i zmierzonych przez Allana [98]. Wskazuje to na wzbudzenie oscylacyjne zachodzące za pośrednictwem stanu rezonansowego dla energii elektronów 6-10 eV,

W celu określenia zakresu energii rezonansowego wzbudzenia oscylacyjnego wykonano pomiary funkcji wzbudzenia oscylacyjnego grupy modów o energii wzbudzenia 350 meV. Wyniki przedstawione są na Rys.4.10. Funkcję wzbudzenia modów oscylacyjnych rozciągających CH_2 zmierzono w przedziale energii elektronów padających 4-14 eV, przy kącie rozproszenia 80° . Funkcję wzbudzenia unormowano do absolutnych wartości różniczkowego przekroju czynnego na wzbudzenie oscylacyjne dla energii 7 eV i 10 eV, wyznaczonych w tej rozprawie. Funkcję wzbudzenia tworzy szerokie maksimum z widocznymi strukturami rezonansowymi przy 6 eV, 7,9 eV oraz 10,3 eV. Ogólny kształt zależności jest zgodny z wynikami uzyskanymi w fazie gazowej przez Lepage'a *i wsp.*[64]. Allan [98] wyznaczył funkcje wzbudzenia kilku modów oscylacyjnych, w tym rozciągających CH_2 i ich pierwszego nadtonu. W obu funkcjach widoczne jest maksimum rezonansowe przy 6 eV, a następnie funkcje maleją wraz ze wzrostem energii elektronu do 16 eV. Wskazuje to na obecność dalszych stanów rezonansowych przy wyższych energiach. Allan [98] zauważa, że stan rezonansowy który zaobserwował w funkcji wzbudzenia modów rozciągających C-C przy energii 10,8 eV może również prowadzić do wzbudzenia modów rozciągających CH_2 . Stan



Rysunek 4.10: Funkcja wzbudzenia modów oscylacyjnych rozciągających CH_2 ($\nu_1, \nu_2, \nu_3, \nu_4$) (energia stracona 350 meV) [114]. Pomiar wykonano dla kąta rozproszenia 80° .

ten odpowiadałby zaobserwowanej w niniejszej pracy strukturze przy energii 10,3 eV. Allan [98] sugeruje również, że gładki spadek różniczkowego przekroju czynnego na wzbudzenie oscylacyjne modów rozciągających CH_2 może wskazywać na istnienie kolejnego stanu o energii pomiędzy 6 eV a 10,8 eV. Funkcja wzbudzenia modów zginających CH_2 wyznaczona przez Allana [98], dla energii wzbudzenia oscylacji równej 180 meV, zdaje się to potwierdzać, funkcja wzbudzenia posiada szerokie, płaskie maksimum w zakresie 6-10 eV. Tworzy je zidentyfikowany przez Allana [98] stan rezonansowy przy 6,2 eV, jednak kształt zależności wskazuje na istnienie kolejnego stanu w pobliżu 8 eV.

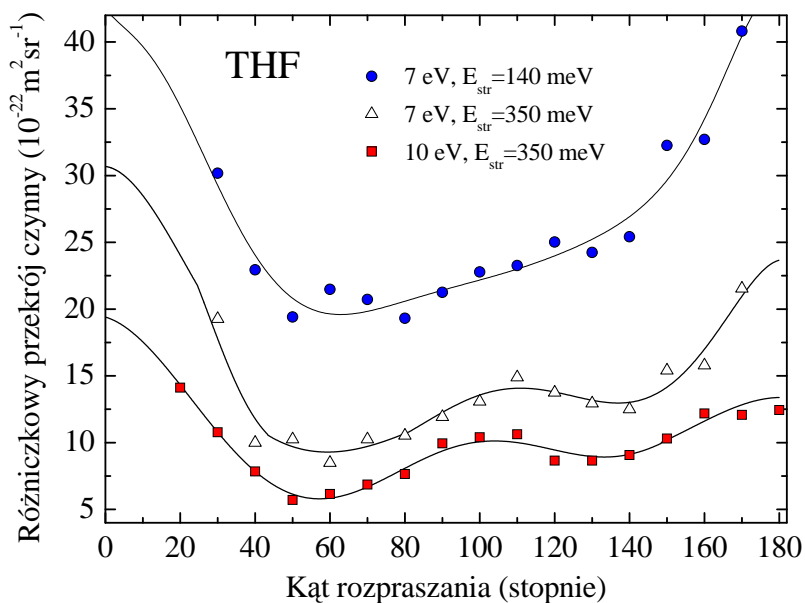
Obecność dwóch, nakładających się stanów rezonansowych o symetrii A_1 i B_2 przy energii 8,6 eV została przewidziana w obliczeniach rozpraszania elastycznego Trevisan *i wsp.*[100]. Również Winstead i McKoy [101] i Tonzani i Green [103], zaobserwowali stan rezonansowy przy energiach odpowiednio 8,3 eV i 8,6 eV. Potwierdzenie stanu rezonansowego przy wyższej energii w badaniach rozproszenia elastycznego jest niejasne. Z jednej strony zależność elastycznego, różniczkowego przekroju czynnego zmierzonego przez Coylea *i wsp.*[97] dla kąta rozproszenia 120° wskazuje na słabe, szerokie maksimum przy energii 11 eV. Z drugiej jednak strony zależności elastycznego, różniczkowego przekroju czynnego, zmierzone dla kąta 80° w tej rozprawie (Rys.4.7) oraz przez Allana [98], posiadają maksima przy energii około 9 eV.

Znaczna szerokość struktur rezonansowych, obserwowanych w funkcji wzbudzenia modów

$(\nu_1 - \nu_4)$, pozwala zidentyfikować je jako stany rezonansowe typu shape. W odróżnieniu od stanów rezonansowych Feshbacha mogą one prowadzić do wzbudzenia osylacyjnego. Allan i Andric [110] zaobserwowali w funkcjach wzbudzenia modów oscylacyjnych cyklopropanu (C_3H_6), cyklopentanu (C_5H_{10}) i cykloheksanu (C_6H_{12}) szerokie maksima rezonansowe przy energii 8 eV. Tworzące je krótko żyjące stany rezonansowe σ^* mogą występować również w tetrahydrofuraniu. Zastąpienie jednej w grup CH_2 tlenem w cyklopentanie daje cząsteczkę tetrahydrofuranu, więc stany rezonansowe obecne w C_5H_{10} mogą mieć odpowiedniki w THFie.

W celu dalszego badania rezonansowego wzbudzenia oscylacyjnego tetrahydrofuranu wyznaczono rozkłady kątowe różniczkowego przekroju czynnego na wzbudzenie grup modów o energii 140 meV ($\nu_{13}, \nu_{11}, \nu_9, \nu_5, \nu_6, \nu_7, \nu_8$) i 350 meV ($\nu_1, \nu_2, \nu_3, \nu_4$), dla energii elektronów 7 eV i 10 eV. Wyniki pomiarów przedstawione są na Rys.4.11. Kształt zależności kątowej różniczkowego przekroju czynnego na wzbudzenie grupy modów ($\nu_1 - \nu_4$) jest podobny dla obu wartości energii elektronu. Wykazuje wzrost dla kątów rozproszenia do przodu oraz do tyłu oraz minima przy 60° i 140° i jest charakterystyczny dla udziału fali cząstkowej d w rozpraszaniu rezonansowym. Różniczkowy przekrój czynny na wzbudzenie modów oscylacyjnych o energii 140 meV ($\nu_{13}, \nu_{11}, \nu_9, \nu_5, \nu_6, \nu_7, \nu_8$) podobnie wzrasta dla kątów rozproszenia do przodu oraz do tyłu, a w przedziale kątów $40^\circ - 140^\circ$ wykazuje bardziej złożone zmiany z kątem rozproszenia. Otrzymane zależności kątowe różniczkowych przekrojów czynnych na wzbudzenie oscylacyjne są zgodne ze zmierzonym przez Allana [98].

Na podstawie zmierzonych różniczkowych przekrojów czynnych na wzbudzenie oscylacyjne wyznaczono całkowite przekroje na wzbudzenie, poprzez przeprowadzenie całkowania z pełnym zakresie kątów rozproszenia. Otrzymane przekroje czynne wynoszą $1,66 \times 10^{-20} m^2$ dla energii elektronów padających 7 eV i $1,14 \times 10^{-20} m^2$ dla 10 eV, dla modów wzbudzenia 350 meV. Dla modów oscylacyjnych o energii wzbudzenia 140 meV całkowity przekrój czynny dla 7 eV wynosi $3,76 \times 10^{-20} m^2$. Suma całkowitych przekrojów czynnych na wzbudzenie grup modów oscylacyjnych o energii 140 meV i 350 meV, przy energii elektronu 7 eV, wynosi w przybliżeniu $5,4 \times 10^{-20} m^2$. Przekrój całkowity uzyskany w niniejszej pracy obejmuje dwie grupy modów oscylacyjnych. Jego wartość jest bliska wartościom przekroju czynnego na wzbudzenie oscylacyjne wyznaczonych przez Allana [98] dla 6 eV i 10 eV, równych odpowiednio $6,6 \times 10^{-20} m^2$ i $5,6 \times 10^{-20} m^2$.



Rysunek 4.11: Absolutne, różniczkowe przekroje czynne na wzbudzenie modów oscylacyjnych obserwowanych przy energii E_{str} równej 140 meV i 350 meV, dla energii elektronów padających 7 eV i 10 eV.

4.3 Wzbudzenie elektronowe

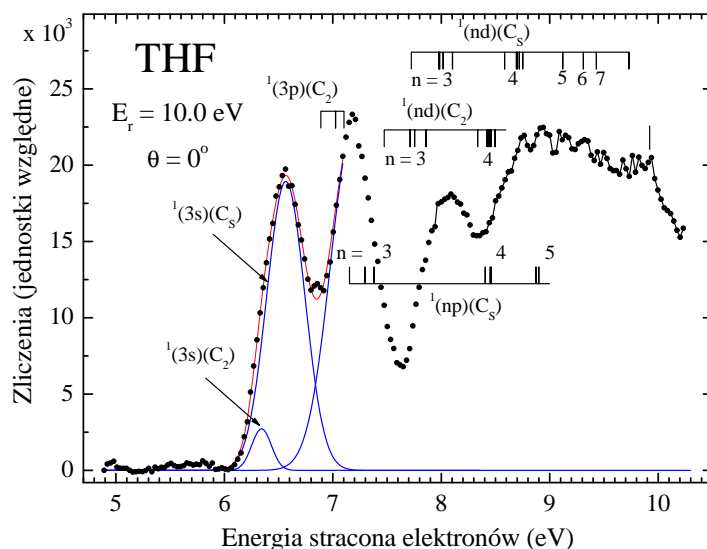
4.3.1 Widma energii straconej

W ramach rozprawy wykonano badania wzbudzenia elektronowego cząsteczki tetrahydrofuranu mierząc widma energii straconej dla różnych kątów rozpraszania oraz dla energii końcowej elektronów, zmienianej od progu wzbudzenia do 10 eV. Widmo energii straconej elektronów zmierzone dla energii końcowej elektronów 10 eV i kąta rozproszenia 0° , w zakresie energii straconej 5-10 eV, przedstawione jest na Rys.4.12. W widmie widoczne są trzy szerokie pasma wzbudzenia o pionowych energiach wzbudzenia 6,5 eV, 7,2 eV i 8,1 eV oraz nakładające się pasma wzbudzenia stanów od 8,3 eV do progu jonizacji przy energii 9,73 eV [62]. Identyfikację pasm przeprowadzono w oparciu o widma fotoabsorpcji VUV zmierzone przez Giulianiego *i wsp.*[61] i Bremner *i wsp.*[66].

Pierwsze pasmo wzbudzenia przy energii 6,5 eV odpowiada wzbudzeniu elektronowemu do stanu rydbergowskiego n_o3s . Dopasowanie funkcji gaussowskich ujawniło, że szerokie pasmo składa się z dwóch pasm, odpowiadających wzbudzeniu elektronowemu do stanów obu konformacji tetrahydrofuranu, C_2 i C_s . Energie pasm, wynoszące odpowiednio 6,35 eV i 6,56 eV zgadzają się dobrze z wynikami pomiarów fotoabsorpcji VUV oraz obliczeń wykonanych przez Giulianiego *i*

wsp.[61].

Pasmo o energii 7,2 eV odpowiada wzbudzeniu elektronowemu stanu rydbergowskiego n_o3p . W widmie VUV Giulianiego *i* wsp.[61] pasmo odpowiadające wzbudzeniu do tego stanu elektronowego również tworzyły dwa pasma, będące rezultatem wzbudzenia obu konformacji molekuly, przy czym wzbudzenie konformacji C_s było wyraźnie dominujące. Potwierdzają to ponadto wyniki obliczeń Giulianiego *i* wsp.[61]. Wzbudzenie konformacji C_2 widoczne było na zboczu pasma, tworząc wyraźną strukturę oscylacyjną. Na Rys.4.12 energie przejść wyznaczone za Giulianim *i* wsp.[61] oznaczone są pionowymi odcinkami. W zmierzonym w obecnej pracy widmie (Rys.4.12), pasmo n_o3p tworzone jest głównie przez wzbudzenie konformacji C_s . Wzbudzenie elektronowe konformacji C_2 przypada na narastające zbocze pasma.



Rysunek 4.12: Widmo energii straconej zmierzone w tetrahydrofuranie dla energii końcowej elektronów 10 eV i kąta rozproszenia 0° [83]. Przedstawione są wyniki dopasowania pasm widma funkcjami gaussowskimi (linie niebieskie) oraz dopasowanie końcowe (linia czerwona). Energie pionowych przejść do odpowiednich stanów rydbergowskich, podane przez Giulianiego *i* wsp.[61] zaznaczone są pionowymi odcinkami.

Pasmo o energii 8,1 eV odpowiada wzbudzeniu do stanu rydbergowskiego n_o3d . Zbocze pasma od strony niskich energii tworzy wzbudzenie z konformacji C_2 , podobnie jak miało to miejsce dla pasma n_o3p , a maksimum pasma tworzą przejścia do stanu wzbudzonego n_o3d konformacji C_s .

Kształty pasm wzbudzenia stanów rydbergowskich mogą odpowiadać pasmu widma fotoelektronowego, o tym samym rdzeniu jonowym. Niższą energię wzbudzenia molekuly tetrahydrofuranu, z konformacji C_2 zdaje się potwierdzać widmo progowej fotojonizacji zmierzone przez Dampca *i* wsp. [62]. Fotojonizacja z konformacji C_2 powoduje powstanie serii oscylacyjnej,

leżącej na narastającym zboczach maksimum odpowiadającego jonizacji z konformacji C_s molekule.

Wzbudzenie wyższych stanów rydbergowskich, dla n większego od 3, tworzy szeroką strukturę w zakresie energii od 8,3 eV do progu jonizacji przy 9,73 eV. Stan n_o4d dla konformacji C_2 tworzy strukturę na zboczach pasma przy energii 8,53 eV. Dalsza identyfikacja stanów rydbergowskich widocznych w widmie wskazuje na udział przejść elektronowych głównie z konformacji C_s , która była także dominująca przy niższych stanach rydbergowskich. W oparciu o formułę Rydberga wyznaczono energie stanów elektronowych serii rydbergowskiej $n_o nd$ dla konformacji C_s , przyjmując pionową energię jonizacji wyznaczoną przez Dampca *i* *wsp.* [62], równą 9,73 eV. Energie stanów $n_o nd$ dla $n = 5, 6$ i 7 wynoszą odpowiednio 9,12 eV, 9,31 eV i 9,43 eV. Zostały one zaznaczone na Rys.4.12. Stany n_o5p serii $n_o np$, zaznaczone na Rys.4.12, pokrywają się ze strukturą przy energii 8,93 eV, natomiast stan n_o4p przypada na płaski odcinek minimum pomiędzy pasmem przy 8,3 eV a zboczem szerokiego pasma ciągnącego się do progu jonizacji. Widmo energii straconej, przedstawione na Rys.4.12, jest zbliżone do zmierzonego przez Tama i Briona [111], dla energii elektronów padających 100 eV i kąta rozproszenia 2° . Do *i* *wsp.*[112] przedstawili widmo energii straconej dla energii elektronów padających 20 eV i kąta rozproszenia 20° , rejestrujące trzy pasma wzbudzenia, które przypisali stanom rydbergowskim $3s$, $3p$ i $3d$.

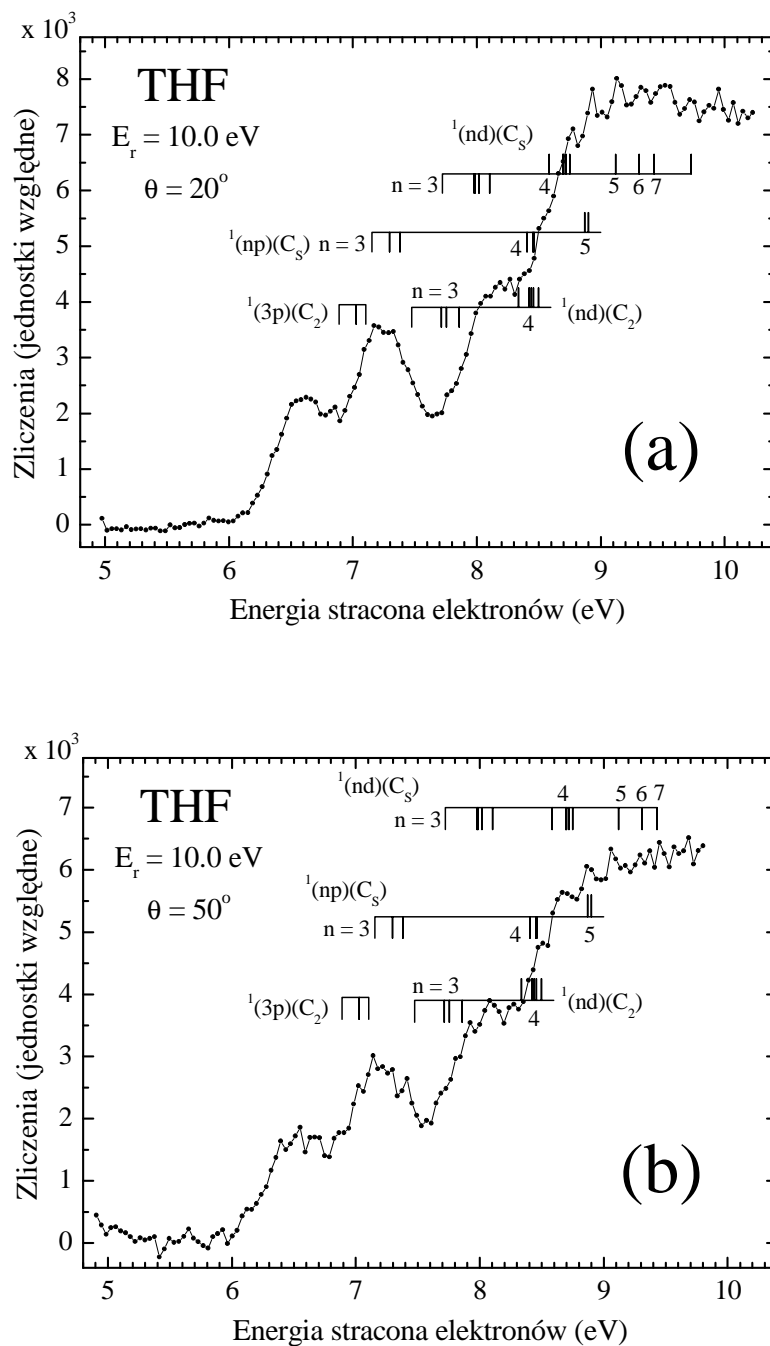
W widmie energii straconej przedstawionym na Rys.4.12 widoczne są również pasma o małym natężeniu leżące poniżej pierwszego pasma rydbergowskiego n_o3s o energii 6,5 eV. Struktury te mogą odpowiadać wzbudzeniu do walencyjnych lub rydbergowskich stanów trypletowych. Wysoka energia końcowa rozproszonych elektronów (10 eV) oraz kąt rozproszenia (0°) zezwala na obserwacje głównie wzbudzenia zgodnego z optycznymi regułami wyboru, to jest wzbudzenia stanów singletowych. Warto przy tym nadmienić, że obserwowane pasma rydbergowskie nie są całkowicie rozdzielone i możliwy jest jednocześnie wkład wzbudzeń innych stanów elektronowych niż wymienione powyżej. Na Rys.4.13 przedstawiono widma zmierzone dla energii końcowej 10 eV oraz dla kątów rozproszenia 20° i 50° . W obu widmach, podobnie jak na Rys.4.12, widoczne są dwa wyraźne pasma, odpowiadające wzbudzeniu singletowych stanów rydbergowskich n_o3s i n_o3p . Względna intensywność tych pasm w obu widmach jest mniejsza niż w widmie przedstawionym na Rys.4.12. Trzecie pasmo, przy energii 8,1 eV, tworzące strukturę na narastającym zboczach, można zidentyfikować jako wzbudzenie do stanu rydbergowskiego n_o3d . W widmach można też zaobserwować wyższe składniki serii rydbergowskich. Na przedstawionych widmach zaznaczono energie stanów wzbudzonych n_o3d , n_o4d , oraz n_o3p , n_o4p i n_o5p konformacji C_s , zgodne z wartościami podanymi przez Giulianiego *i* *wsp.*[61]. Stany n_o3p konformacji C_s przypadają na maksimum pasma przy energii 7,2 eV. Jednocześnie zboczach tego pasma od strony niskiej

energii odpowiada położeniu stanów n_o3p konformacji C_2 . Pomimo spadku intensywności dwóch pierwszych pasm rydbergowskich wraz ze wzrostem kąta rozproszenia kształt widm przedstawionych na Rys.4.13 pozostaje podobny, chociaż pasma rydbergowskie wydają się być położone na coraz większym, narastającym tle. Tło to może pochodzić ze wzbudzenia nie zidentyfikowanych stanów elektronowych.

Widma energii straconej zmierzone dla stałego kąta rozproszenia równego 20° i dla wzrastającej energii końcowej elektronów 2,3 eV, 3,7 eV i 10 eV przedstawione są na Rys.4.14. Kształt widm dla zmierzonych niższych energii końcowych elektronów jest podobny do widma zmierzonego dla energii końcowej równej 10 eV. Wyraźne są dwa pasma elektronowe i serie rydbergowskie zbiegające się do progu jonizacji. Na Rys.4.14 zaznaczono energie singletowych stanów rydbergowskich n_o3s dla obu konformacji molekuly tetrahydrofuranu. Tworzą one pierwsze pasmo, z maksimum przy energii 6,6 eV, rozpoczynające się przy 6,1 eV w widmach o energii końcowej 10 eV i 3,7 eV. W widmie zmierzonym dla energii końcowej 2,3 eV pasmo to rozpoczyna się przy energii 5,8 eV. Wzrost ten można przypisać wzbudzeniu trypletowych stanów rydbergowskich, leżących w niewielkiej odległości od odpowiednich stanów singletowych, co jest typowe dla stanów rydbergowskich. Na Rys.4.14 przedstawiono, dla porównania, widmo zmierzone dla energii końcowej 3,7 eV i kąta rozproszenia 80° . Względne natężenie dwóch pierwszych pasm rydbergowskich są mniejsze niż w widmie dla kąta rozproszenia 20° .

4.3.2 Różniczkowe przekroje czynne

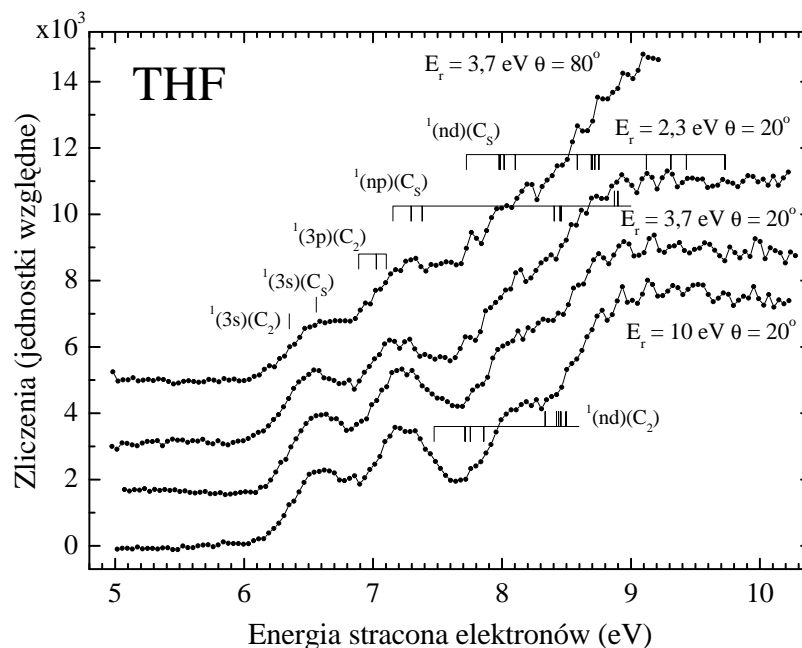
Różniczkowe przekroje czynne na wzbudzenie elektronowe do stanów n_o3s i n_o3p wyznaczone dla energii elektronów równej 15 eV przedstawione są na Rys.4.15. Różniczkowy przekrój czynny na wzbudzenie do stanu n_o3s zmierzony został w zakresie kątów rozproszenia 0° - 80° , natomiast do stanu n_o3p w zakresie 10° - 140° . W obu przypadkach różniczkowe przekroje czynne dotyczą wzbudzenia stanów rydbergowskich obu konformacji molekuly tetrahydrofuranu, ponieważ niemożliwe jest rozdzielenie wkładów poszczególnych konformacji. W pomiarach wyznaczono względne, różniczkowe przekroje czynne, które unormowano tak, aby uzyskać najlepszą zgodność z zależnością kątową różniczkowych przekrojów czynnych zmierzonych przez Do *i* wsp.[112]. Otrzymane różniczkowe przekroje czynne rosną wraz ze zmniejszaniem się kąta rozproszenia i wykazują dobrą zgodność z wynikami Do *i* wsp.[112]. W przypadku stanu n_o3p otrzymany różniczkowy przekrój czynny dla kątów rozproszenia większych niż 70° przebiega poniżej wartości uzyskany przez Do *i* wsp.[112]



Rysunek 4.13: Widma energii straconej zmierzone dla energii końcowej elektronów 10 eV i dla kąta rozproszenia: (a) 20° , (b) 50° . Zaznaczone energie stanów rydbergowskich, za wyjątkiem nd dla $n = 5, 6, 7$ pochodzą z pracy [61].

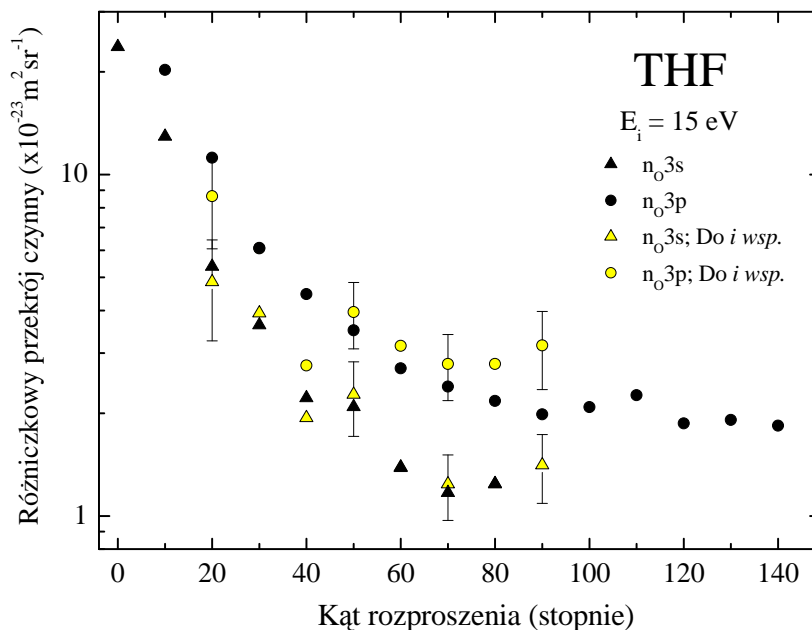
4.3.3 Wzbudzenie progowe

Pomiary progowego wzbudzenia elektronowego molekuł tetrahydrofuranu wykonano przy użyciu techniki penetrującego pola elektrycznego [82]. Widma energii straconej otrzymane dla energii końcowej E_r elektronów od 20 meV do 340 meV przedstawione są na Rys.4.16. Dla porównania



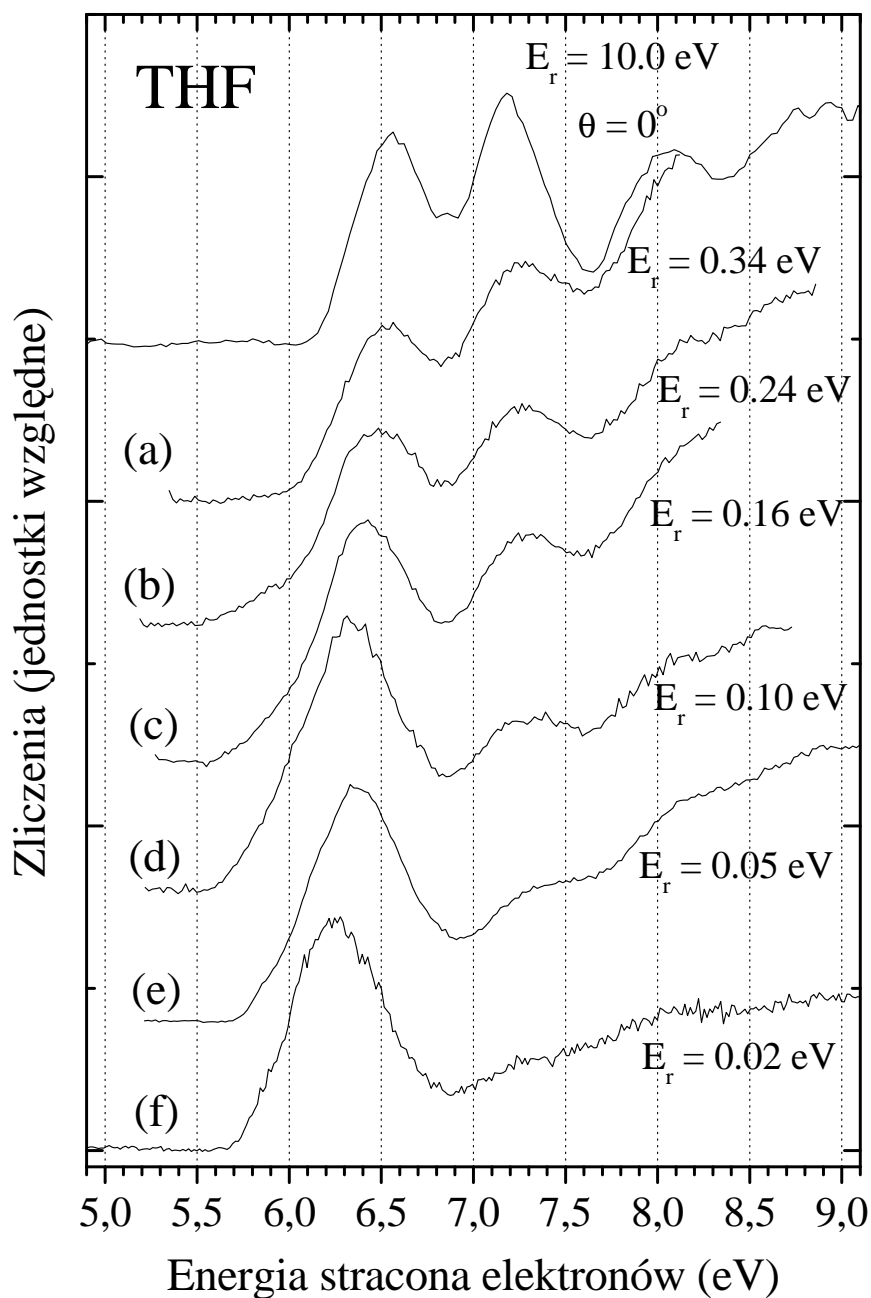
Rysunek 4.14: Widma energii straconej zmierzone dla kąta rozproszenia 20° i energii końcowej elektronów 2,3 eV, 3,7 eV i 10 eV. Przedstawiono również widmo zmierzone dla kąta rozproszenia 20° i energii końcowej elektronów 3,7 eV. Zaznaczone energie stanów rydbergowskich, za wyjątkiem nd dla $n = 5, 6, 7$, pochodzą z pracy [61].

zamieszczono również widmo energii straconej zmierzone przy energii końcowej elektronów równej 10 eV i kąta rozproszenia 0° z Rys.4.12. W widmie (a) zmierzonym przy energii końcowej elektronów równej 0,34 eV widoczne są dwa pasma wzbudzenia o energii 6,55 eV i 7,2 eV. Ich położenia odpowiadają stanom zaobserwowanym w pomiarach dla wyższych energii końcowych i można je zidentyfikować odpowiednio jako stany rydbergowskie singletowe n_o3s i n_o3p . Oba pasma wzbudzenia są położone na tle narastającym wraz z energią wzbudzenia. Wzrost rejestrowanego sygnału rozpoczyna się poniżej 6 eV, wyraźniej niż w przypadku pomiarów dla energii końcowej równej 10 eV. Wskazuje to na istnienie stanów wzbudzonych leżących poniżej stanów n_o3s widocznych w widmie dla $E_r = 10$ eV. Dalszym potwierdzeniem ich istnienia jest widmo (b), zmierzone dla energii końcowej elektronów równej 0,24 eV. Rejestrowany sygnał zaczyna wzrastać przy energii 5,5 eV i narasta jednostajnie do 6 eV. Pasma wzbudzenia przy energii 6,5 eV jest wyraźnie poszerzone w maksimum, co sugeruje, że wzbudzana jest większa liczba stanów elektronowych. Jednocześnie jego względna intensywność rośnie w porównaniu do pasma przy energii 7,2 eV. Pojawia się także struktura wzbudzenia przy energii 8,1 eV, odpowiadająca rydbergowskiemu stanowi n_o3d . Widmo (c) z Rys.4.16 również wykazuje wzrost przy energii 5,5 eV.



Rysunek 4.15: Różniczkowe przekroje czynne na wzbudzenie elektronowe cząsteczek tetrahydrofuranu do stanów rydbergowskich $n_0 3s$ i $n_0 3p$ zmierzone dla energii elektronów padających równej 15 eV. Przekroje unormowano do wartości absolutnych, różniczkowych przekrojów czynnych uzyskanych przez Do *i* wsp.[112].

Jednocześnie położenie maksimum pierwszego pasma przesuwają się ku niższym energiom straconym do wartości 6,4 eV. Kształt pasma wzbudzenia jest asymetryczny, z ostro wzrastającym zboczem od strony niższych energii, a względne natężenie pasma jest wyższe od natężenia pasma przy energii 7,2 eV. W widmie (d), powyżej energii 5,5 eV pierwsze pasmo wzrasta prawie jednostajnie aż do maksimum przy energii 6,33 eV, niższej od położenia maksimum w widmie (c). Widoczne w widmach (b) i (c) załamanie przy 6 eV nie jest obecne w widmie (d). Natężenie pasma wzbudzenia przy 6,33 eV jest wyraźnie większe od natężenia kolejnego pasma przy 7,2 eV. Pasma wzbudzenia przy 8,1 eV pojawia się jako słaba struktura na tle narastającym wraz z energią straconą elektronów. W widmie (e), zmierzonym dla energii końcowej $E_r = 0,05 \text{ eV}$ maksimum pierwszego pasma znajduje się przy energii równej 6,35 eV, a pasmo rozpoczyna się przy energii 5,7 eV. Na narastającym tle widoczne są struktury wzbudzenia przy energiach 7,2 eV i 8,1 eV. W widmie (f), zmierzonym dla najniższej energii końcowej równej 0,02 eV ujawnia się szerokie pasmo z maksimum przy energii 6,25 eV. Pomiary wykonane w przedziale energii straconej elektronów od 3 eV do 5,7 eV nie wykazały żadnych struktur wzbudzenia. Powyżej maksimum pierwszego pasma wzbudzenia natężenie sygnału wzbudzenia wzrasta wraz ze wzrastającą energią straconą elektronów, ujawniając

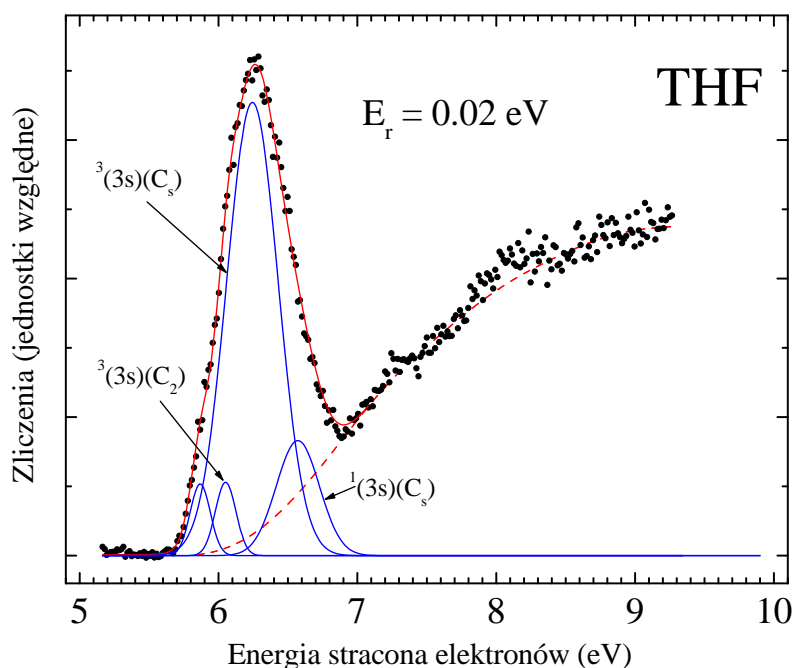


Rysunek 4.16: Progowe widma energii straconej elektronów zmierzone z wykorzystaniem techniki penetrującego pola elektrycznego, dla końcowych energii elektronów E_r od 0,02 eV do 0,34 eV. Poszczególne widma zostały rozsuniete na skali zliczeń. Widmo energii straconej elektronów dla energii końcowej 10 eV zmierzono dla kąta rozproszenia 0° .

słabe maksimum przy 8,1 eV.

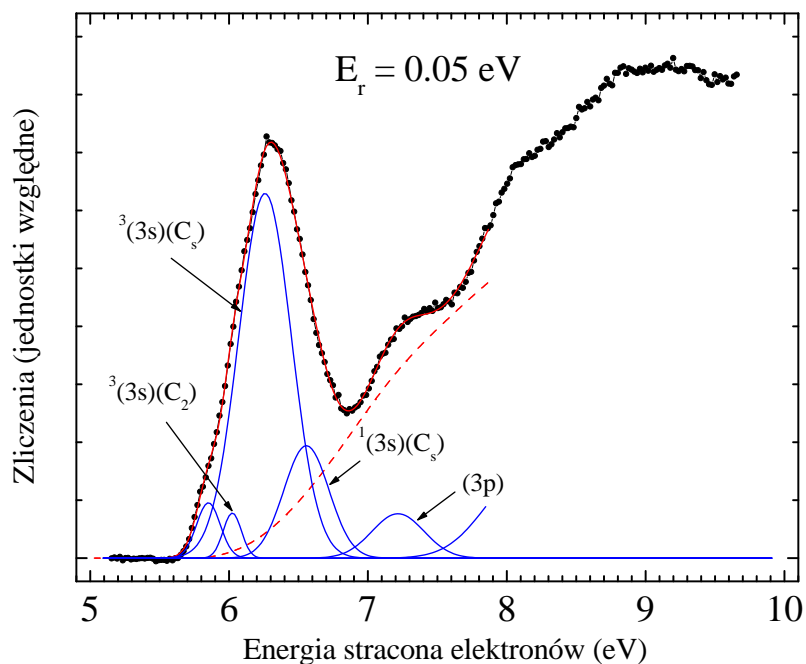
Przesuwanie się maksimum pierwszego pasma wzbudzenia na skali energii straconej elektronów, oraz zmiana jego kształtu, wraz z energią końcową elektronów wskazuje na wzbudzenie kilku stanów elektronowych. Znaczne zmiany względnej intensywności pasma sugerują występowanie progowego wzbudzenia rezonansowego. W celu dalszego zidentyfikowania stanów wzbudzonych,

widma energii straconej dopasowano profilami Gaussa, zwracając szczególną uwagę na to, aby liczba zakładanych stanów, koniecznych do uzyskania zgodności ze zmierzonymi widmami, była minimalna. Rezultaty dopasowania przedstawiono na Rys.4.17 do 4.20, na których otrzymane pasma stanów wzbudzonych zaznaczono kolorem niebieskim. Obserwowane pasma wzbudzenia leżą na narastającym zboczu, utworzonym przez niezidentyfikowane, nakładające się elektronowe stany wzbudzone. Wzrost tła aproksymowano zależnością, przedstawioną na Rys.4.17 do 4.20 czerwoną, przerywaną linią. Energie pasm wzbudzenia uzyskane z dopasowywania poszczególnych widm wykazują wzajemną zgodność, z dokładnością do 20 meV.



Rysunek 4.17: Widmo energii straconej elektronów zmierzone dla energii końcowej elektronów $E_r = 0,02$ eV [83]. Czerwona linia pokazuje końcowe dopasowanie pasm wzbudzenia zaznaczonych kolorem niebieskim. Narastające tło zaznaczono czerwoną linią przerywaną.

W widmie zmierzonym dla $E_r = 0,02$ eV (Rys. 4.17) pasmo wzbudzenia z maksimum położonym przy energii 6,25 eV jest asymetryczne i poszerzone od strony wyższych energii straconych elektronów. Przeprowadzony proces dopasowania wskazuje na istnienie pasma wzbudzenia o energii 6,56 eV, leżącego powyżej pasma wzbudzenia o energii 6,25 eV, które dominuje w widmie. Energia 6,56 eV pasma wzbudzenia dobrze zgadza się z energią stanu singletowego n_o3s dla konformacji C_s tetrahydrofuranu, obserwowanego w ramach tej rozprawy w pomiarach dla wyższych energii końcowych elektronów. Stan o energii 6,25 eV nie był obserwowany w pomiarach fotoabsorpcji wykonanych przez Giulianiego *i wsp.*[61]. Stan o energii 6,25 eV można więc zidentyfikować jako wzbudzony stan trypletowy 3n_o3s który był przewidywany

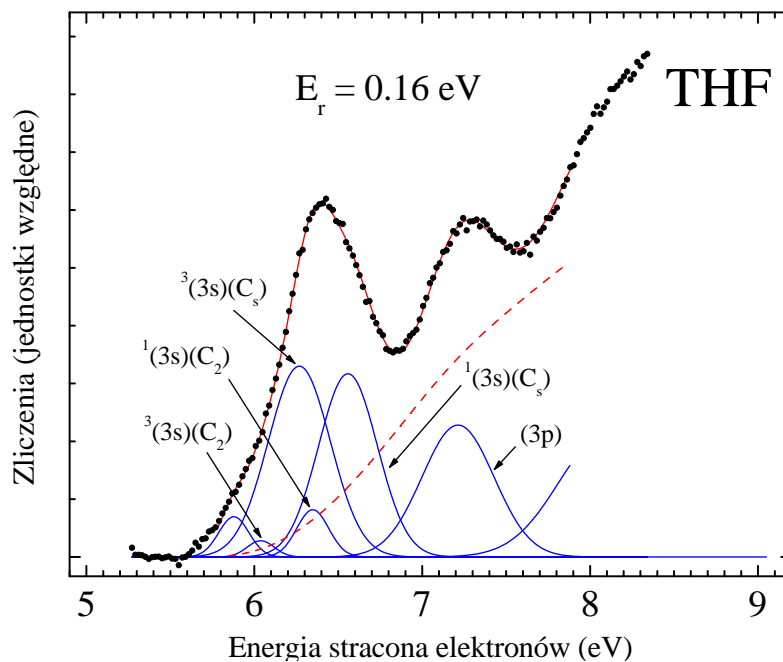


Rysunek 4.18: Widmo energii straconej elektronów zmierzone dla energii końcowej elektronów $E_r = 0,05$ eV [83]. Czerwona linia pokazuje końcowe dopasowanie pasm wzbudzenia zaznaczonych kolorem niebieskim. Narastające tło zaznaczono czerwoną linią przerywaną

w tym zakresie energii przez Bremner *i wsp.*[66]. Jednocześnie widoczne są dwa kolejne pasma wzbudzenia o energiach równych 5,87 eV i 6,03 eV. Różnica energii drugiego stanu (6,03 eV) i stanu 3n_o3s wynosi 0,22 eV i dobrze zgadza się z różnicą pomiędzy pionowymi energiemi wzbudzenia singletowego stanu 1n_o3s dla obu konformacji tetrahydrofuranu, wyznaczonmi przez Giulianiego *i wsp.*[61]. Stąd pasma o energiach 6,03 eV i 6,25 eV można zidentyfikować jako stany 3n_o3s odpowiednio dla konformacji C_2 i C_S . Otrzymana różnica energii wzbudzenia pomiędzy stanem sigletowym i trypletowym n_o3s wynosząca 0,31 eV jest typową wartością dla stanów rydbergowskich. Stan wzbudzony o energii 5,87 eV leżący poniżej pierwszego stanu rydbergowskiego może być stanem walencyjnym.

Analiza widma energii straconej zmierzonego dla energii końcowej elektronów $E_r = 0,05$ eV potwierdza obraz wzbudzenia progowego otrzymany z widma dla $E_r = 0,02$ eV. Jednakże widać, że intensywność pasm trypletowych maleje w porównaniu do pasma singletowego, co wskazuje na silne wzbudzenie stanu trypletowego przy progu.

W widmie energii straconej otrzymanym dla energii końcowej elektronów $E_r = 0,16$ eV przedstawionym na Rys.4.19 widoczne staje się pasmo wzbudzenia stanu 1n_o3s dla konformacji C_2 tetrahydrofuran, przy energii 6,35 eV. Biorąc pod uwagę, że stosunek względnych intensywności pasm dla obu konformacji molekuly wynosi około 4,0, nie można wykluczyć, że pasmo C_2 stanu 1n_o3s obecne jest również w widmach o niższej energii końcowej elektronów, jednak jego



Rysunek 4.19: Widmo energii straconej elektronów zmierzone dla energii końcowej elektronów $E_r = 0,16$ eV. Czerwona linia pokazuje końcowe dopasowanie pasm wzbudzenia zaznaczonych kolorem niebieskim. Narastające tło zaznaczono czerwoną linią przerywaną.

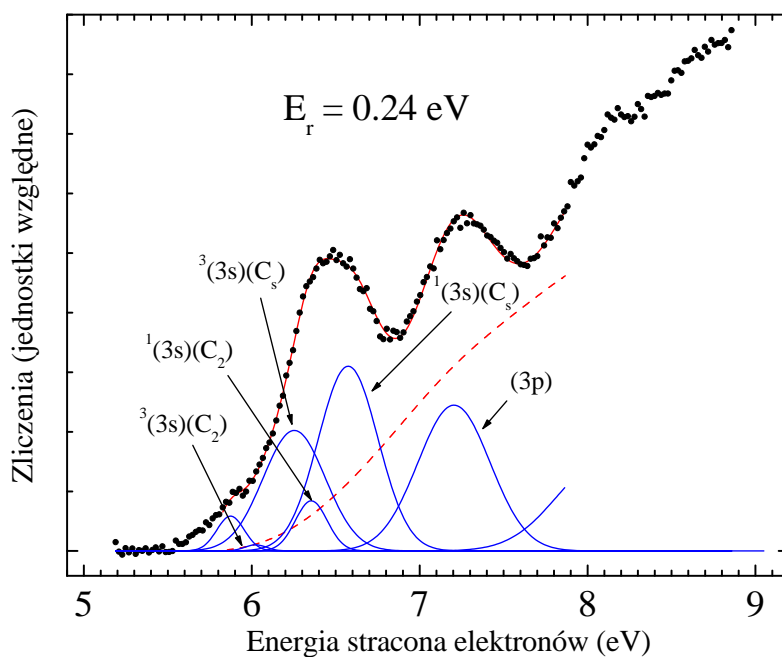
Stan elektronowy	Energia wzbudzenia (eV)		
	obecne wyniki		Tam i Brion [111]
	C_2	C_S	
walencyjny	5,87		
3n_o3s	6,03	6,25	6,33
1n_o3s	6,35	6,56	6,57
1n_o3p		7,21	7,19
1n_o3d		8,1	8,03
1n_o4d	8,53	8,74	
1n_o5p		8,93	
1n_o5d		9,15	
1n_o6d		9,33	
1n_o7d		9,52	

Tabela 4.4: Energie stanów elektronowych tetrahydrofuranu, dla konformacji C_2 i C_S molekuly [83]. Uzyskane wartości porównano z wynikami Tama i Briona [111] oraz Bremner *i wsp.*[66].

spodziewana niewielka intensywność uniemożliwia jego jednoznaczne zidentyfikowanie. Kształt widma wzbudzenia w pobliżu 5,7 eV prawdopodobnie wskazuje na obecność jeszcze jednego stanu walencyjnego, poniżej stanu o energii 5,87 eV. Wskazuje na to również widmo energii straconej zmierzone dla energii końcowej $E_r = 0,24$ eV, przedstawione na Rys.4.19, które zaczyna narastać już przy energii 5,5 eV. Pasma wzbudzenia stanu rydbergowskiego n_o3p widoczne jest wyraźnie

w obu widmach.

Wyznaczone w procedurze dopasowania energie elektronowych stanów wzbudzonych dla obu konformacji cząsteczki tetrahydrofuranu, wraz z ich identyfikacją zamieszczono w Tab.4.4.



Rysunek 4.20: Widmo energii straconej elektronów zmierzone dla energii końcowej elektronów $E_r = 0,24$ eV [83]. Czerwona linia pokazuje końcowe dopasowanie pasm wzbudzenia zaznaczonych kolorem niebieskim. Narastające tło zaznaczono czerwoną linią przerywaną.

Rozdział 5

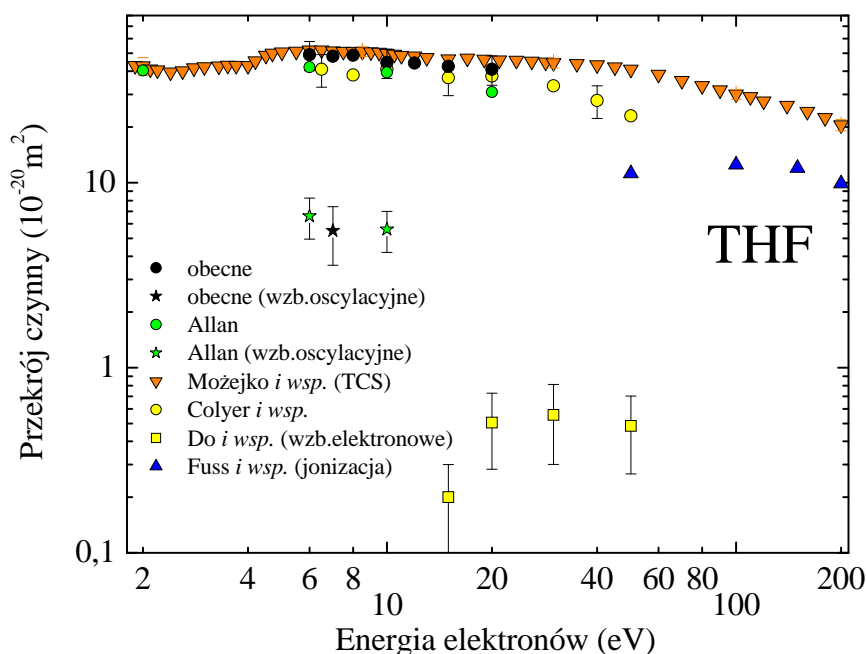
Podsumowanie i wnioski

W ramach niniejszej rozprawy przeprowadzono badania oddziaływania niskoenergetycznych elektronów z molekułą tetrahydrofuranu. Wykonano pomiary rozproszenia elastycznego elektronów oraz wzbudzenia oscylacyjnego i elektronowego cząsteczki tetrahydrofuranu w zderzeniach z elektronami. Na podstawie pomiarów wyznaczono:

1. Absolutne, różniczkowe przekroje czynne na rozproszenie elastyczne dla energii elektronów padających równej 6 eV, 7 eV, 8 eV, 10 eV, 12 eV, 15 eV i 20 eV w zakresie kątów rozproszenia $20^\circ - 180^\circ$, przy czym w zakresie kątów rozproszenia $90^\circ - 180^\circ$ wykorzystano technikę lokalnego pola magnetycznego [113].
2. Całkowy przekrój czynny na rozproszenie elastyczne oraz przekrój czynny na przekazanie pędu dla wyżej wymienionych energii [113].
3. Absolutne, różniczkowe przekroje czynne na wzbudzenie oscylacyjne grup modów oscylacyjnych zaobserwowanych dla energii wzbudzenia 140 meV i 350 meV, dla energii elektronów padających odpowiednio 7 eV oraz 7 eV i 10 eV [114].
4. Całkowy przekrój czynny na wzbudzenie oscylacyjne dla energii elektronów padających równej 7 eV [114].
5. Energie elektronowych stanów wzbudzonych 3n_o3s , 1n_o3s , 1n_o4d dla konformacji C_2 i C_s oraz stanów wzbudzonych 1n_o3p , 1n_o3d , 1n_o5p , 1n_o5d , 1n_o6d i 1n_o7d dla konformacji C_s .
6. Różniczkowe przekroje czynne na wzbudzenie stanów rydbergowskich n_o3s i n_o3p dla energii elektronów równej 15 eV.

Różniczkowe przekroje czynne na rozproszenie elastyczne przedstawione w niniejszej rozprawie, zmierzone w przedziale kątów rozproszenia $130^\circ - 180^\circ$ były pierwszymi wynikami dostępnymi w literaturze [113]. Wyznaczone na podstawie tych pomiarów całkowite przekroje czynne na rozproszenie elastyczne zamieszczono na Rys.5.1 wraz z pomiarami całkowitego przekroju czynnego wyznaczonego metodą transmisyjną przez Możejkę *i wsp.*[107], przekrojem czynnym na wzbudzenie oscylacyjne wyznaczonym w niniejszej pracy oraz zmierzonym przez Allana [98], oraz przekrojem czynnym na wzbudzenie elektronowe zmierzonym przez Do *i wsp.*[112] i na jonizację, wyznaczonym przez Fuss *i wsp.* [104]. Wyznaczony całkowity przekrój czynny na rozpraszanie elastyczne jest mniejszy od całkowitego przekroju czynnego o 5-10%. Całkowity przekrój czynny jest sumą przekrojów czynnych na rozproszenie elastyczne i na wszystkie procesy nieelastyczne oraz na wychwyty elektronu. Dla energii elektronów padających równej 7 eV, przekrój czynny na dysocjacyjny wychwyty elektronu zmierzony przez Alfatooniego *i wsp.*[41] wynosi $0,8 \times 10^{-24} m^2$. Badania wzbudzenia elektronowego wykonane przez Do *i wsp.*[112] wskazują, że przekroje czynne na wzbudzenie elektronowe tetrahydrofuranu są małe. Przykładowo, przekrój czynny na wzbudzenie stanu rydbergowskiego $n_o 3p$, dla energii elektronów 15 eV wynosi $5,3 \times 10^{-22} m^2$. Otrzymany w niniejszej pracy przekrój czynny na wzbudzenie oscylacyjne najintensywniejszych grup oscylacji, o energiach wzbudzenia 140 meV i 350 meV, wynosi $5,4 \times 10^{-20} m^2$, dla energii elektronów 7 eV. Jest w dobrej zgodności z wartością wyznaczoną przez Allana [98] dla energii 6 eV, obejmującą wszystkie mody o energii wzbudzenia do 1,1 eV, która wynosiła $6,6 \times 10^{-20} m^2$. Suma całkowitych przekrojów czynnych elastycznego i oscylacyjnego daje wartość $53,6 \times 10^{-20} m^2$, która jest w dobrej zgodności z całkowitym przekrojem czynnym zmierzonym przez Możejkę *i wsp.*[107] dla energii 7 eV, równym $51,3 \times 10^{-20} m^2$. Warto zauważyć, że powyższa zgodność wskazuje, że całkowity przekrój czynny w pomiarach Zecci *i wsp.*[106] jest zaniżony, co najprawdopodobniej wyniknęło ze słabej rozdzielczości kątowej zastosowanego spektrometru. Sumy przekrojów czynnych na rozproszenie elastyczne wyznaczonych przez Coylea *i wsp.* [97] i Allana [98] oraz przekroju czynnego na wzbudzenie oscylacyjne uzyskanego przez Allana [98] dają wartości odpowiednio $46,6 \times 10^{-20} m^2$ i $45,0 \times 10^{-20} m^2$ dla energii elektronów padających 10 eV. Są one niższe od całkowitego przekroju czynnego wyznaczonego przez Możejkę *i wsp.*[107] równego $49,8 \times 10^{-20} m^2$. Jednocześnie suma wyznaczonego w niniejszej pracy przekroju czynnego na rozproszenie elastyczne i przekroju czynnego Allana [98] na wzbudzenie oscylacyjne dla tej samej energii wynosi $50,2 \times 10^{-20} m^2$ i jest w dobrej zgodności ze zmierzonym całkowitym przekrojem czynnym, biorąc pod uwagę, że przekrój czynny na wzbudzenie elektronowe i jonizację dla 10 eV jest mały. Suma obu tych przekrojów dla 10 eV wyznaczona w obliczeniach przez Fuss *i wsp.* [104]

wynosi $0,07 \times 10^{-20} \text{m}^2$. Wyznaczone w ramach niniejszej pracy absolutne różniczkowe i całkowe przekroje czynne na rozproszenie elastyczne i wzbudzenie oscylacyjne mogą być użyte w modelach teoretycznych, stosowanych w celu symulowania propagacji wiązki promieniowanie w środowisku biologicznym [115]



Rysunek 5.1: Zestawienie wyznaczonych eksperymentalnie przekrojów czynnych na rozpraszanie elastyczne wyznaczonych przez Coyle'a i wsp. [97], Allana [98] oraz w niniejszej pracy [113], przekrojów czynnych na wzbudzenie oscylacyjne Allana [98], dla energii elektronów 6 eV i 10 eV oraz dla 7 eV pochodzącego z niniejszej pracy [114]. Ponadto przedstawiono przekroje czynne na wzbudzenie elektronowe Do i wsp.[112] oraz na jonizację Fuss i wsp. [104].

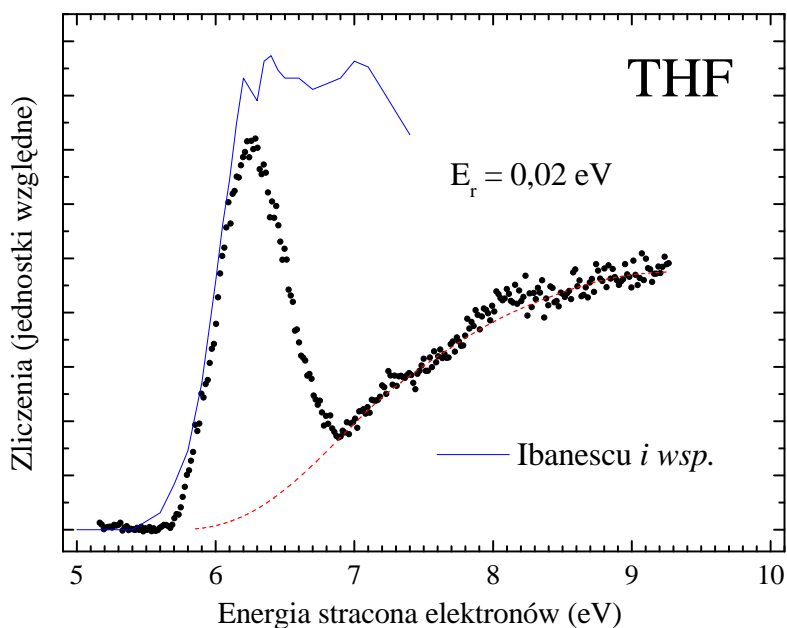
Energie wzbudzenia stanów elektronowych tetrahydrofuranu wyznaczono wykonując pomiary widm energii straconej w warunkach, przy których obowiązują optyczne reguły wyboru jak i w pobliżu progów wzbudzenia. Uzyskane wyniki pozwoliły wyznaczyć energię wzbudzenia singletowych stanów rydbergowskich $n_o n l$ dla $n = 3-7$. Ponadto wyznaczono energie stanu trypletowego $^3 n_o 3 s$ oraz prawdopodobnie stanu walencyjnego o energii wzbudzenia 5,87 eV. Oba te stany nie były dotychczas obserwowane. Przeprowadzone pomiary umożliwiły również zaobserwowanie wzbudzenia elektronowego z obu konformacji cząsteczki tetrahydrofuranu, potwierdzając z dobrą zgodnością wyniki Giulianiego i wsp.[61] uzyskane w pomiarach fotoabsorpcji. Dla stanów singletowych obecne badania przyniosły pierwsze wyniki identyfikujące wzbudzenie elektronowe z obu konformacji molekuly tetrahydrofuranu uzyskane w zderzeniach

z elektronami.

W ramach obecnej pracy, w pomiarach rozpraszania elastycznego elektronów na molekułę tetrahydrofuranu zaobserwowano obecność struktury rezonansowej w różniczkowym przekroju czynnym, dla energii równej 6 eV, wskazującej na proces tworzenia się stanów rezonansowych w rozproszeniu elektronów. Stany te, poprzez proces wychwytu dysocyjnego elektronów mogą prowadzić do dysocjacji molekuły tetrahydrofuranu. Wychwyt dysocyjny elektronów przez cząsteczkę tetrahydrofuranu badał Sulzer *i wsp.*[116] przy użyciu metod spektroskopii masowej. Zaobserwowali powstawanie anionu macierzystego oraz $C_4H_6O^-$ przy energii elektronów padających równej 1,25 eV oraz masy 41 amu, którą zidentyfikowali jako C_2HO^- , przy energii elektronów padających równej 7,5 eV. Ibanescu *i wsp.*[69], posługując się identyczną metodą eksperymentalną, również zaobserwowali C_2HO^- przy energii równej 7,65 eV oraz $C_2H_3O^-$ przy energii 6,70 eV i 8,50 eV, identyfikując prowadzący do dysocjacji stan jako stan rezonansowy Feshbacha. Anion H^- zaobserwowano przy energiach 6,88 eV i 8,61 eV. Ibanescu *i wsp.*[69] nie zarejestrował jednak obecności rezonansu przy 1,25 eV i powstających w jego efekcie mas 72 amu i 70 amu. Całkowity przekrój czynny na wychwyt dysocyjny wyznaczyli Alfatooni *i wsp.*[41], obserwując obecność stanów rezonansowych przy energii równej 6,2 eV i 8 eV.

Stan rezonansowy przy 6,2 eV Alfatooni *i wsp.*[41] zidentyfikowali jako stan o wzbudzeniu rdzeniowym. Ibanescu *i wsp.*[69] wyznaczyli energię stanu rezonansowego prowadzącego do powstania anionu $C_2H_3O^-$, równą 6,70 eV. Wzrost rejestrowanego sygnału w ich funkcji pojawienia się anionu rozpoczyna się jednak przy energii 5,5 eV. Funkcja wzbudzenia oscylacyjnego otrzymana w niniejszej pracy, ukazuje strukturę rezonansową przy energii 6 eV. Ponieważ stany rezonansowe Feshbacha są słabo widoczne we wzbudzeniu oscylacyjnym, stan rezonansowy przy 6 eV można zidentyfikować jako stan typu shape, zgodnie z sugestią Allana [98].

Widoczne w pomiarach progowych silne wzbudzenie przy progu stanu trypletowego 3n_o3s konformacji C_s (Rys.4.17 i Rys.4.18) wskazuje na wzbudzenie rezonansowe. Powstający stan rezonansowy Feshbacha rozpada się do elektronowo wzbudzonego stanu 3n_o3s emitując jednocześnie powolny elektron rejestrowany w pomiarach progowych. Na Rys.5.2 porównano zmierzone widmo wzbudzenia progowego z funkcją pojawienia się anionu otrzymanego przez Ibanescu *i wsp.*[69]. Z porównania widać że jednocześnie ten sam stan może prowadzić do powstania jonów $C_2H_3O^-$ poprzez wychwyt dysocyjny. Możliwy jest również proces zachodzący poprzez stan rezonansowy typu shape o wzbudzeniu rdzeniowym, prowadzący do wzbudzenia stanu trypletowego oraz wychwytu dysocyjnego.



Rysunek 5.2: Widmo energii straconej zmierzone dla końcowej energii elektronów $E_r = 0,02 \text{ eV}$ [83]. Narastające tło zaznaczono czerwoną linią przerywaną. Na rysunku przedstawiono również widmo dysocyjnego wychwytu elektronu prowadzącego do powstania jonu $C_2H_3O^-$ otrzymane przez Ibanescu *i wsp.*[69].

Struktura rezonansowa widoczna w funkcji wzbudzenia oscylacyjnego przy energii 7,9 eV (Rys. 4.10) może odpowiadać maksimum w całkowitym przekroju czynnym na wychwyt dysocyjny obserwowanym przez Alfatooniego *i wsp.*[41] oraz Ibanescu *i wsp.*[69] w pobliżu 8 eV. Ponieważ odpowiedzialny za jej powstanie stan rezonansowy prowadzi do wzbudzenia oscylacyjnego, zaobserwowanego również przez Allana [98], oraz ma znaczną szerokość (około 1,5 eV), można zidentyfikować go jako stan rezonansowy typu shape. Wskazują na to również wyniki obliczeń Trevisan *i wsp.*[100], Winstead a i McKoya [101] oraz Tonzanigo i Greena [103] identyfikujące strukturę w pobliżu 8 eV w rozproszeniu elastycznym jako pochodzącą od stanu lub stanów rezonansowych typu shape. Ibanescu *i wsp.*[69] stany rezonansowe prowadzące do powstania jonów ujemnych w wychwycie dysocyjnym elektronu identyfikuje jednak jako stany rezonansowe Feshbacha.

Stan rezonansowy tworzący strukturę widoczną w funkcji wzbudzenia oscylacyjnego przy energii 10,3 eV (Rys. 4.10) prawdopodobnie odpowiada stanowi rezonansowemu obserwowanemu w funkcjach wzbudzenia oscylacyjnego przy energii 10,8 eV przez Allana [98]. Zaobserwowany w obecnej pracy stan jest prawdopodobnie stanem rezonansowym typu shape. Funkcje pojawienia się anionu zmierzone przez Ibanescu *i wsp.*[69] dla mas 1 amu i 43 amu ($C_2H_3O^-$) wykazują prawie jednostajny spadek natężenia w zakresie od maksimum przy 8,6 eV aż do 12 eV. Może to

wskazywać na obecność stanów rezonansowych w tym zakresie energii. Wyniki Antica *i* *wsp.*[117] badającego wywołaną elektronami desorpcję anionu H^- z osadzonych na powierzchni warstw tetrahydrofuranu wskazują na istnienie szerokiego maksimum desorpcji przy energii około 10 eV. Należy jednak zaznaczyć, że w pomiarach desorpcji energie pojawienia się anionów będą przesunięte ku wyższym wartościom, a maksima będą poszerzone w porównaniu z wynikami z fazy gazowej. Jest więc bardziej prawdopodobne, że struktura obserwowana przez Antica *i* *wsp.*[117] odpowiada stanowi rezonansowemu leżącemu przy energii 8,6 eV a obserwowany w niniejszej rozprawie stan nie jest obecny w funkcjach pojawienia się anionu.

Bibliografia

- [1] G. Breit, E. Wigner, *Phys. Rev.* 49, 519 (1939)
- [2] M. Zubek *Zeszyty Naukowe Politechniki Gdańskiej* 486, 1351-1363 (1992)
- [3] M. Allan *J. Electr. Spectr. Rel. Phenom.* 48, 219-351 (1989)
- [4] G. Mendel, *Verhandlungen des Naturforschenden Vereins zu Brünn* 4: 3-47, (1866)
- [5] R. Dahm, *Dev. Biol.* 278, 274-288 (2005)
- [6] W.S. Sutton, *Biol. Bull.* 4, 231-251 (1903)
- [7] O.T. Avery, C.M. MacLeod, M. McCarty, *J. Exp. Med.* 79,137-158 (1944)
- [8] F. Miescher, *Med.-Chem. Unters.* 4, 441-460 (1871)
- [9] F. Griffith, *J. Hyg.* 27, 113-159 (1928)
- [10] J.D. Watson, F.H.C. Crick, *Nature* 171, 737-738 (1953)
- [11] M.H.F. Wilkins, A.R. Stokes, H.R. Wilson, *Nature* 171, 738-740 (1953)
- [12] R. Franklin, R.G. Gosling, *Nature* 171, 740-741 (1953)
- [13] S.G. Gregory et al. *Nature* 441, 315-21 (2006)
- [14] B. Essevaz - Rouleta, U. Bockelmann, F. Heslot, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* 94, 11935-11940 (1997)
- [15] J. Marmur, P. Doty, *J. Mol. Biol.* 5, 109 - 118 (1962)
- [16] P. Yakovchuk, E. Protozanova, M.D. Frank - Kamenetskii, *Nucl. Acids Res.* 34, 564-574 (2006)
- [17] T. Phillips, K. Shaw, *Nature Education* 1(1) (2008)

- [18] T. Lindahl, D. E. Barnes, *Cold Spring Harb. Symp. Quant. Biol.* 65, 127-134 (2000)
- [19] L. T. Chow, R.E. Gelinias, T.R. Broker, R.J. Roberts, *Cell* 12, 1-8 (1977)
- [20] R.E. Johnson, M.T. Washington, S. Prakash, L. Prakash *J. Biol. Chem* 275, 7447-7450 (2000)
- [21] P. Sung, H. Klein, *Nature Rev. Mol. Cell Biol.* 7, 739-750 (2006)
- [22] M.R. Lieber, *J. Biol. Chem.* 283, 1-5 (2008)
- [23] S.P. Jackson, J. Bartek, *Nature* 461, 1071-1078 (2009)
- [24] R.P. Sinha, D-P. Hader, *Photochem. Photobiol. Sci.* 1, 225-236 (2002)
- [25] M. Ratner, *Nature* 397, 480-481 (1999)
- [26] K.K.K. Sharma, R. Tyagi, S. Purkayastha, W.A. Bernhard, *J. Phys. Chem. B* 114, 7672-7680 (2010)
- [27] B. Baudaiffa, P. Cloutier, D. Hunting, M.A. Huels, L. Sanche, *Science* 287, 1658-1660 (2000)
- [28] B. Baudaiffa, D. Hunting, P. Cloutier, M.A. Huels, L. Sanche, *Int. J. Radiat. Biol.* 76, 1209-1221 (2000)
- [29] M.A. Huels, B. Baudaiffa, P. Cloutier, D. Hunting, L. Sanche, *J. Am. Chem. Soc.* 125, 4467-4477 (2003)
- [30] F. Martin, P.D. Burrow, Z. Cai, P. Cloutier, D. Hunting, L. Sanche, *Phys. Rev. Lett.* 93, 068101 (2004)
- [31] X. Pan, P. Cloutier, D. Hunting, L. Sanche, *Phys. Rev. Lett.* 90, 208102 (2003)
- [32] V. Cobut, Y. Frongillo, J.P. Patau, T. Goulet, M.-J. Fraser, J.-P. Jay-Gerin, *Radiat. Phys. Chem.* 51, 229-243 (1998)
- [33] N. Bhargava Ram, V.S. Prabhudesai, E. Krishnakumar, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 42, 225203 (2009)
- [34] P. Rowntree, L. Paranteau, L. Sanche, *J. Chem. Phys.* 94, 8570-8576 (1991)
- [35] S. Denifl, S. Ptasińska, M. Probst, J. Hrusák, P. Scheier, T.D. Märk, *J. Phys. Chem A* 108, 6562-6569 (2004)

- [36] A.M. Scheer, K. Aflatooni, G.A. Gallup, P.D. Burrow, *Phys. Rev. Lett.* 92, 068102 (2004)
- [37] S. Gohlke, H. Aboul-Carime, E. Illenberger, *Chem. Phys. Lett.* 380, 595 - 599 (2003)
- [38] H. Aboul-Carime, S. Gohlke, E. Illenberger, *Phys. Rev. Lett.* 92, 168103 (2004)
- [39] G. Hanel, B. Gstir, S. Denifl, P. Scheier, M. Probst, B. Farizon, M. Farizon, E. Illenberger, T.D. Märk, *Phys. Rev. Lett.* 90, 188104 (2003)
- [40] R. Abouaf, H. Dunet, *Eur. Phys. J. D.* 35, 405 - 410 (2005)
- [41] K. Aflatooni, A.M. Scheer, P.D. Burrow, *J. Chem. Phys.* 125, 054301 (2006)
- [42] R. Barrios, P. Skurski, J. Simons, *J. Phys. Chem. B.* 106, 7991 - 1111 (2002)
- [43] J. Berdys, I. Anusiewicz, P. Skurski, J. Simons, *J. Am. Chem. Soc.* 126, 6441-6447 (2004)
- [44] S. Ptasińska, S. Denifl, V. Grill, T.D. Märk, E. Illenberger, P. Scheier, *Phys. Rev. Lett.* 95, 093201 (2005)
- [45] H. Aboul-Carime, S. Gohlke, E. Fischbach, J. Scheike, E. Illenberger, *Chem. Phys. Lett.* 387, 267 - 270 (2004)
- [46] S. Ptasińska, S. Denifl, S. Gohlke, P. Scheier, E. Illenberger, T.D. Märk, *Angew. Chem. Int. Ed.* 45, 1893 - 1896 (2006)
- [47] I. Bald, J. Kopyra, I. Dabkowska, E. Antonsson, E. Illenberger, *J. Chem. Phys.* 126, 074308 (2007)
- [48] I. Bald, J. Kopyra, C. König, H.D. Flosadottir, O. Ingolfsson, E. Illenberger, *J. Phys: Conf. Ser.* 115, 012008 (2008)
- [49] I. Baccarelli, F.A. Gianturco, A. Grandi, N. Sanna, R.R. Lucchese, I. Bald, J. Kopyra, E. Illenberger, *J. Am. Chem. Soc.* 129, 6269 - 6277 (2007)
- [50] P. Swiderek *Angew. Chem. Int. Ed.* 45, 4056 - 4059 (2006)
- [51] S. Ptasińska, S. Denifl, P. Scheier, T.D. Märk, *J. Chem. Phys.* 120, 8505-8511 (2004)
- [52] B. Cadioli, E. Gallinea, C. Coulombeau, H. Jobic, G. Berthier, *J. Phys. Chem.* 97, 7844-7856 (1993)
- [53] S.J. Han, Y.K. Kang, *J. Mol. Struct. Theochem* 369, 157-165 (1996)

- [54] A. Wu, D. Cremer *Int. J. Mol. Sci.* 4, 158-192 (2003)
- [55] A.H. Mamleev, L.N. Gunderova, R.V. Galley, *J. Struct. Chem.* 42, 365-370 (2001)
- [56] D.G. Melnik, S. Gopalakrishnan, T.A. Miller, *J. Chem. Phys.* 118, 3589-3599 (2003)
- [57] G.G. Engerholm, A.J.C Luntz, W.D. Gwinn, D.O. Harris, *J. Chem. Phys.* 50, 2446-2457 (1969)
- [58] R. Meyer, J.C. Lopez, J.L. Alonso, S. Melandri, P.G. Favero, W. Caminati, *J. Chem. Phys.* 111, 7871-7800 (1999)
- [59] V.M. Rayon, J.A. Sardo, *J. Chem. Phys.* 122, 7871 (1999)
- [60] T. Yang, G. Su, C. Ning, J. Deng, F. Wang, S. Zhang, X. ren, Y. Huang *J. Phys. Chem. A* 111, 4927 (2007)
- [61] A. Giuliani, P. Limao-Vieira, D. Duflot, A.R. Milosavljevic, B.P. Marinkovic, S.V. Hoffman, N. Mason, J. Delwiche, M.-J. Hubin-Franskin *Eur. Phys. J. D* 51, 97-108 (2009)
- [62] M. Dampc, B. Mielewska, M.R.F. Siggel-King, G.C. King, M. Zubek, *Chem. Phys.* 359, 77-81 (2009)
- [63] R. D. Nelson Jr. *NSRDS-NBS10* 1967
- [64] M. Lepage, S. Letarte, M. Michaud, F. Motte-Tollet, M.-J. Hubin-Franskin *J. Chem. Phys.* 109, 5980-5986 (1998)
- [65] J. Doucet, P. Sauvegeau, C. Sandorfy, *Chem. Phys. Lett.* 17, 316 (1972)
- [66] L.J. Bremner, M.G. Curtis, I.C. Walker, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 87, 1049-1055 (1991)
- [67] K. Kimura, S. Katsuwata, Y. Achiba, T. Yamazaki, S. Iwata, *Handbook of He I Photoelectron Spectra of fundamental Organic Molecules* Halsted Press, Nowy Jork (1984)
- [68] P.M. Mayer, M.F. Guest, L. Cooper, L.G. Shpinkova, E.E. Rennie, D.M.P. Holland, D.A. Shaw *J. Phys. Chem.* 113, 10923-10932 (2009)
- [69] B.C. Ibanescu, O. May, M. Allan *Phys. Chem. Chem. Phys.* 10, 5232-5237 (2008)
- [70] M. Yamauchi, H. Yamakado, K. Ohno, *J. Phys. Chem. A* 101, 6184-6194 (1997)
- [71] E.J. Gallegos, R.W. Kiser, *J. Phys. Chem.* 66, 136 (1962)

- [72] J.E. Collin, G. Conde-Caprace, *Int. J. Mass Spectrom.* 1, 216 (1968)
- [73] M. Dampc, E. Szymańska, B. Mielewska, M. Zubek, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 44, 055206 (2011)
- [74] I. Linert *Badania rozproszenia elektronów na cząsteczkach tlenu w szerokim zakresie kątów rozproszenia*, rozprawa doktorska, Politechnika Gdańska, Gdańsk (2006)
- [75] I. Linert, M. Zubek, *Chem. Phys. Lett* 429, 395-398 (2006)
- [76] I. Linert, M. Zubek, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 42, 085203 (2009)
- [77] E.M. Purcell, *Phys. Rev.* 54, 818 (1938)
- [78] D.F. Register, S. Trajmar, S.K. Srivastava, *Phys. Rev. A* 21, 1134 (1980)
- [79] K. Jost, *J. Phys. E* 12, 1001-1011 (1979)
- [80] www.electronoptics.com
- [81] F.H. Read, J.M. Channing, *Rev. Sci. Instrum.* 67, 2372-2377 (1996)
- [82] S. Cvejanovic, F.H. Read, *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* 7, 1180-1193 (1974)
- [83] M. Zubek, M. Dampc, I. Linert, T. Neumann, *J. Chem. Phys.* 135, 134317 (2011)
- [84] S.K. Srivastava, A. Chutjian, S. Trajmar, *J. Chem. Phys.* 63, 2659 (1975)
- [85] J.C. Nickel, P.W. Zetner, G. Shen, S. Trajmar, *J. Phys. E* 22, 730-738 (1989)
- [86] *Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen, Bd I, Atom und Molekularphysik, 1, Atome und Ionen* adytor: A. Eucken, Springer-Verlag, Berlin, (1950)
- [87] M.A. Khakoo, S. Trajmar, *Phys. Rev. A* 34, 138 (1986)
- [88] R.K. Nesbet, *Phys. Rev. A* 20, 58 (1979)
- [89] H.P. Saha, *Phys. Rev. A* 40, 2976 (1989)
- [90] J.N.H. Brunt, G.C. King, F.H. Read, *J. Phys. B* 10, 1289-1300 (1977)
- [91] J.C. Gibson, R.J. Gulley, J.P. Sullivan, S.J. Buckman, V. Chan, and P.D. Burrow, *J. Phys. B* 29, 3177-3194 (1996)
- [92] J.E. Furst, D.E. Golden, M. Mahgerefteh, J. Zhou, D. Mueller, *Phys. Rev. A* 40, 5592 (1989)

- [93] I. Linert, M. Zubek, *J. Phys. B* 39, 4087-4095 (2006)
- [94] R.K. Nesbet *Phys. Rev. A* 12, 444 (1975)
- [95] C. Schermann, I. Čadež, P. Delon, M. Tronc, R.I. Hall, *J. Phys. E* 11, 746-747 (1978)
- [96] R.I. Hall, I. Čadež, C. Scherman, M. Tronc, *Phys. Rev. A* 15, 599 (1977)
- [97] C.J. Colyer, V. Vizcaino, J.P. Sullivan, M.J. Brunger, S.J. Buckman, *New J. Phys.* 9, 41 (2007)
- [98] M. Allan, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 40, 3531-3544 (2007)
- [99] A.R. Milosavljević, A. Giuliani, D. Šević, M.J. Hubin-Franskin, B.P. Marinković, *Eur. Phys. J. D* 35, 411-416 (2005)
- [100] C.S. Trevisan, A.E. Orel, T.N. Rescigno, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 39, L255 (2006)
- [101] C. Winstead, V. McKoy, *J. Chem. Phys.* 125, 074302 (2006)
- [102] F. Blanco, G. García, *Phys. Lett. A* 350, 6, 707-712 (2007)
- [103] S. Tonzani, C.H. Greene, *J. Chem. Phys.* 125, 094504 (2006)
- [104] M. Fuss, A. Munoz, J.C. Oller, F. Blanco, D. Almeida, P. Limao-Vieira, T.P.D. Do, M.J. Brunger, G. García, *Phys. Rev. A* 80, 052709 (2009)
- [105] D. Bouchiha, J.D. Gorfinkiel, L.G. Caron, L. Sanche, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 39, 975-986 (2006)
- [106] A. Zecca, C. Perazzolli, M.J. Brunger, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 38, 2079-2086 (2005)
- [107] P. Mozejko, E. Ptasińska-Denga, A. Domaracka, Cz. Szmytkowski *Phys. Rev. A* 74, 012708 (2006)
- [108] S.-P. Breton, M. Michaud, C. Jäggle, P. Swiderek, L. Sanche, *J. Chem. Phys.* 121, 11240 (2004)
- [109] C. Jäggle, P. Swiderek, S.-P. Breton, M. Michaud, L. Sanche, *J. Phys. Chem. B* 110, 12512-12522 (2006)
- [110] M. Allan, L. Andric, *J. Chem. Phys.* 105, 3559-3568 (1996)
- [111] W.-C. Tam, C.E. Brion, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 3, 263-279 (1974).

- [112] T.P.T. Do, M. Leung, M. Fuss, G. Garcia, F. Blanco, K. Ratnavelu, M.J. Brunger, *J. Chem. Phys.* 134, 144302 (2011).
- [113] M. Dampc, A.R. Milosavljevic, I. Linert, B.P. Marinkovic, M. Zubek *Phys. Rev. A* 75, 042710 (2007)
- [114] M. Dampc, I. Linert, A.R. Milosavljevic, M.Zubek *Chem. Phys. Lett.* 443, 17–21 (2007)
- [115] *Radiation Damage in Biomolecular Systems* edytors: G. Garcia Gomez-Tejedor, M.C. Fuss, Springer, Dordrecht Heidelberg London New York, (2012)
- [116] P.Sulzer, S. Ptasinska, F. Zappa, B. Mielewska, A.R. Milosavljevic, P. Scheier, T.D. Märk, I. Bald, S. Gohlke, M.A. Huels, E. Illenberger, *J. Chem. Phys.* 125, 044304 (2006)
- [117] D. Antic, L. Parenteau, L. Sanche, *J. Phys. Chem. B* 104, 4711–4716 (2000)

[cytowanie na str. 10] [cytowanie na str. 10] [cytowanie na str. 10]

Spis rysunków

- 1.1 Wiązka elektronów, oznaczona czerwoną strzałką, porusza się zgodnie z kierunkiem osi z , ku początkowi układu współrzędnych, gdzie znajdują się tarcze. Elektrony zostają rozproszone w kąt bryłowy $d\Omega$, w kierunku danym przez kąty ϕ i θ 10
- 1.2 Rysunek zasad azotowych (a)-(d), odpowiednio: adenina, cytozyna, guanina, tymina. Deoksyryboza (e) oraz nukleozyd deoksyguanozyna (f), tworzony przez tyminę i deoksyrybozę. Przyłączenie grupy fosforanowej tworzy nukleotydy: kwas deoksyguanylowy (g). Atomy wodoru oznaczone są kolorem białym, węgla - szarym, azotu - niebieskim, tlenu - czerwonym, fosforu - żółtym. Rysunki wykonano w programie ChemSketch. 13
- 1.3 (a) Schemat fragmentu DNA. Przedstawiono dwie, komplementarne nici. Zasady azotowe łączą się wiązaniami wodorowymi, oznaczonymi przerywaną linią. Długości wiązań i kąty pomiędzy nimi nie są zachowane. (b) Podwójna helisa DNA. Nici tworzone przez deoksyrybozę i grupy fosforanowe przedstawione są jako dwie wstęgi. Łączące je poprzeczne odcinki to dwie, komplementarne zasady azotowe. Strzałki pokazują kierunek nici. Rysunek pochodzi z Watson i Crick [10] 14
- 1.4 Powstawanie pojedynczych i podwójnych przerwań nici w plazmidach pod wpływem wiązki elektronów o niskiej energii. Rysunek pochodzi z Martin *i wsp.*[30] 16
- 1.5 Powstawanie pojedynczych (a) i podwójnych (b) przerwań nici w plazmidach pod wpływem wiązki elektronów. Przerywana linia odpowiada ogólnemu kształtowi przekroju czynnego na nie rezonansowe uszkodzenia plazmidu pod wpływem elektronów. Rysunek pochodzi z Huels *i wsp.*[29] 17

- 1.6 Dysocjacja tymidyny na drodze rezonansowego, dysocjacyjnego wychwytu elektronu. (a) Elektron o energii $E = 1,2$ eV zostaje wychwycony na orbitalu molekularnym zlokalizowanym na przyłączonej do tyminy (T) deoksyrybozie (dR). Podczas dysocjacji, po zerwaniu wiązania C - N, (oznaczonego czerwoną strzałką) powstaje anion $(dR - 2H)^-$. (b) Elektron o energii $E = 5,5 - 10$ eV zostaje wychwycony na orbitalu molekularnym zlokalizowanym na tyminie. Na drodze dysocjacji powstaje anion zdeprotonowanej tyminy $(T - H)^-$. Rysunek wykonano w oparciu o wyniki Ptaśńskiej *i wsp.*[46] 19
- 2.1 Molekuła tetrahydrofuranu w konformacjach C_2 (z lewej) i C_s (z prawej). Atom tlenu oznaczony jest kolorem czerwonym, atomy węgla - szarym, wodoru - niebieskim. 22
- 2.2 Pseudorotacja molekuly tetrahydrofuranu. Atomy pierścienia wychylają się poza płaszczyznę, wyznaczaną przez atomy węgla w konformacji C_s . Dla jasności poszczególne fazy wychylenia zaznaczono strzałkami. Wychylenie w górę oznaczone jest niebieską strzałką, w dół - czerwoną. Rysunek wykonano w oparciu o Rayona *i wsp.*[59]. Kąty i długości wiązań na rysunku nie są zachowane. 23
- 3.1 Spektrometr elektronowy w przekroju. Niebieska strzałka pokazuje kierunek obrotu układu analizatora wokół osi wyznaczonej przez wiązkę gazu. Wiązka elektronów padających zaznaczona jest czerwoną, przerywaną strzałką. 28
- 3.2 (a) Rozkład pola magnetycznego pomiędzy cewkami. Pole ma symetrię walcową. (b) Tor wiązki elektronów w polu magnetycznym. Wiązka gazu przedstawiona jest jako pionowy odcinek w osi cewek. Pole magnetyczne powoduje zakrzywienie wiązki elektronów nierozproszonych o kąt 90° względem wiązki padającej. 32
- 3.3 Źródło penetrującego pola elektrycznego. Rozmiary elektrod podane są w milimetrach. W rzucie perspektywicznym kolorem różowym oznaczone są izolatory, uwzględniony jest też element mocujący układ do spektrometru. Obszar rozproszenia znajduje się w odległości 15 mm od elektrody O. 34
- 3.4 (a) Rozkład pola elektrycznego w źródle penetrującego pola elektrycznego [83]. Powierzchnie ekwipotencjalne pola elektrycznego przedstawione są kolorem szarym. Zaznaczono tory elektronów powstających w obszarze zderzeń, na skrzyżowaniu wiązki elektronów padających (nie zaznaczonej na rysunku) i wiązki gazu. (b) Powiększenie obszaru zderzeń. Elektrony w centrum obszaru zderzeń o energii 1 meV poruszają się radialnie. Zaznaczono tory co 5° 34

3.5	Zależność wydajności zbierania elektronów progowych od ich energii uzyskana w symulacjach w programie CPO. Wyniki symulacji (niebieskie punkty) aproksymowano krzywą.	41
3.6	Progowe widmo wzbudzenia otrzymane dla helu. Wzbudzenia do kolejnych stanów oznaczone są liczbami n . Pionową strzałką oznaczono położenie prógu jonizacji. . .	42
4.1	Absolutne, różniczkowe przekroje czynne na rozproszenie elastyczne elektronów na molekułach tetrahydrofuranu, dla energii:(a) 6 eV,(b) 7 eV [113]. Na rysunku przedstawiono wyniki eksperymentalne Allana [98] oraz obliczenia teoretyczne Trevisan <i>i wsp.</i> [100], Winsteda i McKoy'a [101].	45
4.2	Absolutne, różniczkowe przekroje czynne na rozproszenie elastyczne elektronów na molekułach tetrahydrofuranu, dla energii:(a) 8 eV,(b) 10 eV [113]. Na rysunku przedstawiono wyniki eksperymentalne Coylera <i>i wsp.</i> [97] i Allana [98] oraz obliczenia teoretyczne Trevisan <i>i wsp.</i> [100], Winsteda i McKoy'a [101].	46
4.3	Absolutne, różniczkowe przekroje czynne na rozproszenie elastyczne elektronów na molekułach tetrahydrofuranu, dla energii:(a) 12 eV,(b) 15 eV [113]. Na rysunku przedstawiono wyniki eksperymentalne Coylera <i>i wsp.</i> [97] oraz obliczenia teoretyczne Trevisan <i>i wsp.</i> [100], Winsteda i McKoy'a [101].	47
4.4	Absolutne, różniczkowe przekroje czynne na rozproszenie elastyczne elektronów na molekułach tetrahydrofuranu, dla energii równej 20 eV [113]. Na rysunku przedstawiono wyniki eksperymentalne Milosavljevica <i>i wsp.</i> [99], Coylera <i>i wsp.</i> [97] i Allana [98] oraz obliczenia teoretyczne Trevisan <i>i wsp.</i> [100], Winsteda i McKoy'a [101] oraz Blanco i Garcii [102].	48
4.5	Całkowy przekrój czynny na rozproszenie elastyczne elektronów na molekułach tetrahydrofuranu [113]. Na rysunku przedstawiono również wyniki eksperymentalne Coylera <i>i wsp.</i> [97] i Allana [98] oraz obliczenia teoretyczne Winsteda i McKoy'a [101], Tonzanigo i Greena [103] oraz Fussa <i>i wsp.</i> [104]. Na rysunku przedstawiono także wyniki pomiarów całkowitego przekroju czynnego otrzymanego przez Zecę <i>i wsp.</i> [106] i Możejkę <i>i wsp.</i> [107].	50
4.6	Przekrój czynny na przekazanie pędu w rozproszeniu elektronów na molekułach tetrahydrofuranu [113]. Na rysunku przedstawiono również wyniki eksperymentalne Coylera <i>i wsp.</i> [97] i Allana [98] oraz obliczenia teoretyczne Winsteda i McKoy'a [101] i Trevisan <i>i wsp.</i> [100].	51

- 4.7 Zależność różniczkowego przekroju czynnego na elastyczne rozpraszanie elektronów otrzymane dla kąta rozproszenia równego 60° i 80° [113]. Kwadratami zaznaczono absolutne różniczkowe przekroje czynne zmierzone dla wybranych wartości energii. 52
- 4.8 Widma energii straconej [114] zmierzone w tetrahydrofuranie dla energii elektronów (a) 7 eV i (b) 10 eV. Na rysunku zaznaczono energie modów oscylacyjnych tetrahydrofuranu. 53
- 4.9 Widma energii straconej [114] zmierzone w tetrahydrofuranie dla energii elektronów (a) 7 eV i (b) 10 eV. Na rysunku zaznaczono energie modów oscylacyjnych tetrahydrofuranu. 53
- 4.10 Funkcja wzbudzenia modów oscylacyjnych rozciągających CH_2 ($\nu_1, \nu_2, \nu_3, \nu_4$) (energia stracona 350 meV) [114]. Pomiar wykonano dla kąta rozproszenia 80° . . . 55
- 4.11 Absolutne, różniczkowe przekroje czynne na wzbudzenie modów oscylacyjnych obserwowanych przy energii E_{str} równej 140 meV i 350 meV, dla energii elektronów padających 7 eV i 10 eV. 57
- 4.12 Widmo energii straconej zmierzone w tetrahydrofuranie dla energii końcowej elektronów 10 eV i kąta rozproszenia 0° [83]. Przedstawione są wyniki dopasowania pasm widma funkcjami gaussowskimi (linie niebieskie) oraz dopasowanie końcowe (linia czerwona). Energie pionowych przejść do odpowiednich stanów rydbergowskich, podane przez Giulianiego *i wsp.*[61] zaznaczone są pionowymi odcinkami. 58
- 4.13 Widma energii straconej zmierzone dla energii końcowej elektronów 10 eV i dla kąta rozproszenia: (a) 20° , (b) 50° . Zaznaczone energie stanów rydbergowskich, za wyjątkiem nd dla $n = 5, 6, 7$ pochodzą z pracy [61]. 61
- 4.14 Widma energii straconej zmierzone dla kąta rozproszenia 20° i energii końcowej elektronów 2,3 eV, 3,7 eV i 10 eV. Przedstawiono również widmo zmierzone dla kąta rozproszenia 20° i energii końcowej elektronów 3,7 eV. Zaznaczone energie stanów rydbergowskich, za wyjątkiem nd dla $n = 5, 6, 7$, pochodzą z pracy [61]. . . 62
- 4.15 Różniczkowe przekroje czynne na wzbudzenie elektronowe cząsteczek tetrahydrofuranu do stanów rydbergowskich n_o3s i n_o3p zmierzone dla energii elektronów padających równej 15 eV. Przekroje unormowano do wartości absolutnych, różniczkowych przekrojów czynnych uzyskanych przez Do *i wsp.*[112]. 63

- 4.16 Progowe widma energii straconej elektronów zmierzone z wykorzystaniem techniki penetrującego pola elektrycznego, dla końcowych energii elektronów E_r od 0,02 eV do 0,34 eV. Poszczególne widma zostały rozsuniete na skali zliczeń. Widmo energii straconej elektronów dla energii końcowej 10 eV zmierzono dla kąta rozproszenia 0° . 64
- 4.17 Widmo energii straconej elektronów zmierzone dla energii końcowej elektronów $E_r = 0,02$ eV [83]. Czerwona linia pokazuje końcowe dopasowanie pasm wzbudzenia zaznaczonych kolorem niebieskim. Narastające tło zaznaczono czerwoną linią przerywaną. 65
- 4.18 Widmo energii straconej elektronów zmierzone dla energii końcowej elektronów $E_r = 0,05$ eV [83]. Czerwona linia pokazuje końcowe dopasowanie pasm wzbudzenia zaznaczonych kolorem niebieskim. Narastające tło zaznaczono czerwoną linią przerywaną 66
- 4.19 Widmo energii straconej elektronów zmierzone dla energii końcowej elektronów $E_r = 0,16$ eV. Czerwona linia pokazuje końcowe dopasowanie pasm wzbudzenia zaznaczonych kolorem niebieskim. Narastające tło zaznaczono czerwoną linią przerywaną. 67
- 4.20 Widmo energii straconej elektronów zmierzone dla energii końcowej elektronów $E_r = 0,24$ eV [83]. Czerwona linia pokazuje końcowe dopasowanie pasm wzbudzenia zaznaczonych kolorem niebieskim. Narastające tło zaznaczono czerwoną linią przerywaną. 68
- 71figure.5.1
- 5.2 Widmo energii straconej zmierzone dla końcowej energii elektronów $E_r = 0,02$ eV [83]. Narastające tło zaznaczono czerwoną linią przerywaną. Na rysunku przedstawiono również widmo dysocjacyjnego wychwytu elektronu prowadzącego do powstania jonu $C_2H_3O^-$ otrzymane przez Ibanescu *i wsp.*[69]. 73

Spis tabel

2.1	Energie drgań oscylacyjnych molekuly tetrahydrofuranu. Opis drgań podany za Lepage <i>i wsp.</i> [64]	24
2.2	Energie wzbudzenia trzech, najniżej leżących pasm stanów elektronowych molekuly tetrahydrofuranu otrzymane eksperymentalnie [61], [66].	25
4.1	Absolutne, różniczkowe przekroje czynne na rozproszenie elastyczne elektronów na molekułach tetrahydrofuranu, zmierzone dla energii 6, 7, 8, 10, 12, 15 i 20 eV [113]. Przekrój czynny podany jest w jednostkach $10^{-20}m^2sr^{-1}$	44
4.2	Całkowy przekrój czynny na rozproszenie elastyczne σ_c otrzymany dla tetrahydrofuranu. Otrzymane przekroje czynne [113] porównano z wynikami eksperymentalnymi Coylera <i>i wsp.</i> [97] i Allana [98] oraz obliczeniami teoretycznymi Winsteda i McKoy'a [101], Tonzanigo i Greena [103], Fuss <i>i wsp.</i> [104] i Bouchihy <i>i wsp.</i> [105]	49
4.3	Przekroje czynne na przekazanie pędu σ_m otrzymane dla tetrahydrofuranu. Uzyskane przekroje czynne [113] porównano z wynikami eksperymentalnymi Coylera <i>i wsp.</i> [97] i Allana [98] oraz obliczeniami teoretycznymi Winsteda i McKoya [101] i Trevisan <i>i wsp.</i> [100]	49
4.4	Energie stanów elektronowych tetrahydrofuranu, dla konformacji C_2 i C_S molekuly [83]. Uzyskane wartości porównano z wynikami Tama i Briona [111] oraz Bremner <i>i wsp.</i> [66].	67

[cytowanie na str. 11]