

Autoreferat

Andrzej Pelc

Lublin, 2012

Spis treści

I. Dane osobowe	3
II. Przebieg pracy naukowej	4
2.1. Przed uzyskaniem stopnia doktora.....	4
2.2. Badania po uzyskaniu stopnia doktora.....	6
III. Osiągnięcia będące podstawą o ubieganie się o stopień doktora habilitowanego	12
3.1. Publikacje naukowe będące podstawą o ubieganie się o stopień doktora habilitowanego.....	12
3.2. Wstęp – proces przyłączenia elektronu do molekuly	13
3.3. Aparatura badawcza stosowana w badaniach	16
3.4. Przyłączenie elektronu do molekuł prostych kwasów organicznych (mrówkowego, octowego i propionowego)	21
3.5. Badania przyłączenia elektronu do molekuł związków wykrytych w atmosferze ziemskiej.....	27
3.6. Wychwyty elektronu przez molekuly związków nitro.....	31
3.7. Wytwarzanie jonów ujemnych w procesie ujemnej jonizacji powierzchniowej	34
3.8. Literatura.....	40
Załącznik 2 - Pozostałe osiągnięcia naukowo-badawcze	42
1. Pozostałe publikacje w czasopismach wyróżnionych przez Journal Citation Reports (JCR)	42
2. Inne publikacje.....	42
3. Podstawowe informacje bibliometryczne (impact factor, liczba cytowań, indeks Hirscha).....	43
4. Wykaz przygotowanych recenzji	43
5. Udział w projektach badawczych.....	44
6. Nagrody za pracę naukową.....	44
7. Międzynarodowe i krajowe konferencje tematyczne.....	44

I. Dane osobowe

Imię i nazwisko: Andrzej Pelc

Stopień naukowy: doktor nauk fizycznych

Wykształcenie: stopień doktora - 2000
Wydział Matematyki i Fizyki
Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej
rozprawa doktorska:
Masowo-spektrometryczne badania mikroklasterów $(CS_2)_n$
promotor: prof. dr hab. Leszek Michalak

ukończony I rok studiów doktoranckich 1996-1997
Wydział Matematyki i Fizyki
Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej

tytuł magistra – 1996
Wydział Matematyki i Fizyki
Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej
praca magisterska:
Pomiary TDPAC w związkach hafnu
promotor: prof. dr hab. Mieczysław Budzyński

Przebieg pracy zawodowej: od 2002 - adiunkt,
Instytut Fizyki
Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej

2000 - 2002, staż podoktorski,
Ion Physics Institute,
University of Innsbruck
Austria

1997-2000, asystent,
Instytut Fizyki
Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej

II. Przebieg pracy naukowej.

2.1. Przed uzyskaniem stopnia doktora.

Studia fizyczne w Instytucie Fizyki UMCS rozpocząłem w 1991 roku. Po trzecim roku studiów wybrałem sekcję fizyki doświadczalnej równocześnie rozpoczynając pod kierunkiem prof. dr hab. Mieczysława Budzyńskiego badania oddziaływań nadsztylnych w metalach. Przeprowadzone eksperymenty stały się podstawą do napisania pracy magisterskiej pt. „Pomiary TDPAC w związkach hafnu” i jej obronienia w 1996 roku. W pracy zawarłem wyniki badań metodą różniczkowych zaburzonych korelacji kierunkowych (Time Differential Perturbed Angular Correlation) magnetycznych oddziaływań nadsztylnych na jądrach $^{181}\text{Hf}(\text{Ta})$ w stopach Lavesa $\text{Zr}_{0,99}\text{Hf}_{0,01}(\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x)_2$. Istotą pracy było zbadanie i przeanalizowanie przyczyn zmian wewnętrznego pola magnetycznego na jądrach ^{181}Ta po podstawieniu części atomów żelaza niemagnetycznymi atomami miedzi.

Po obronie pracy magisterskiej rozpocząłem kolejny etap nauki (01.10.1996) na studiach doktoranckich w IF UMCS. Równocześnie pod kierunkiem prof. dr hab. Leszka Michalaka w Zakładzie Fizyki Stosowanej IF UMCS rozpocząłem badania struktur większych od jąder atomowych – klastrow gazowych. Klasterzy ze względu na to, że są przejściowym stanem materii (między fazą gazową a skondensowaną) stały się dla mnie bardzo interesującym obiektem badawczym. Ich własności ewoluują wraz ze zmianą rozmiaru klastera. Szczególnie pasjonujące były dla mnie badania wzrostu klastrow.

W trakcie badań nad klastremi, po zaliczeniu pierwszego roku studiów doktoranckich otrzymałem propozycję objęcia funkcji asystenta w Zakładzie Fizyki Stosowanej, z której skorzystałem.

Na początku swojej współpracy z prof. dr hab. Leszkiem Michalakiem zaangażowałem się w konstrukcję i budowę aparatury masowo - spektrometrycznej do badania klastrow gazowych. Podczas prac konstrukcyjnych najwięcej uwagi poświęciłem budowie źródeł klastrow wykorzystujących metodę generacji klastrow poprzez adiabatyczne schłodzenie gazu podczas jego wypływu przez niewielki otwór.

Zasadniczymi elementami źródła klastrow są układ dozujący, komora z gazem otoczona zbiornikiem na ciekły azot, przesłona separująca oraz układ próżniowy. Zbiornik z ciekłym azotem otaczający komorę źródła służył jako termostat – pozwalał utrzymać znajdujący się w komorze gaz w żądanej temperaturze. U wylotu komory z gazem znajdował się okrągły otwór (dysza) o średnicy 40 μm . Temperatura komory kontrolowana była przy użyciu termopary przymocowanej w niewielkiej odległości od wylotu dyszy, zaś ciśnienie gazu w komorze mierzone było przy użyciu manometru piezoelektrycznego [1,2,30,31].

W czasie prac konstrukcyjnych przetestowano dwa typy źródeł klastrow. Różniły się one odległością dyszy od wiązki elektronowej źródła jonów spektrometru mas (SM), rozmiarem dyszy oraz zastosowaniem przesłony separującej. Okazało się, że zastosowanie stożkowej przesłony separującej i jednocześnie pompowanie różnicowe źródła klastrow (pompa dyfuzyjna 800 l/s) i źródła jonów (pompa dyfuzyjna 700 l/s) znacznie polepsza wydajność formowania klastrow oraz ich jonizacji [1,30]. Sam proces klasteryzacji, jak również rozmiar formowanych klastrow badałem przy użyciu podwójnie ogniskującego SM ze źródłem jonów z wiązką elektronową. Wiązka neutralnych klastrow wchodziła do komory jonizacyjnej źródła jonów, gdzie była przecinana prostopadłą do niej wiązką elektronową. Natężenie prądu elektronowego oraz energię elektronów w wiązce można było regulować odpowiednio w zakresach 0 – 40 μA oraz 0 - 90 eV. Jony klastrow powstałe w komorze jonizacyjnej były wyciągane z obszaru komory przez odpowiednie pole elektryczne (ok. -15V

względem komory) ogniskowane i przyspieszane (potencjał przyspieszający w tych eksperymentach wynosił 4 kV). Wiązka jonów była następnie analizowana w sektorowych (90°) polach elektrycznym i magnetycznym. Rozdzielone pod względem m/z (masa/krotność ładunku elektrycznego) jony rejestrowane były przez powielacz jonowo-elektronowy. Sygnał z powielacza kierowany był dalej na oscyloskop, a poprzez interfejs do komputera w celu dalszej obróbki danych [1-4].

Zbudowane źródła klasterów przetestowano podczas wytwarzania dobrze poznanych i opisanych w literaturze klasterów argonu [2]. Pozytywne wyniki testów stały się zachętą do bardziej szczegółowej analizy formowania klasterów dwusiarczku węgla oraz ich jonów [1,3,4].

Badania skoncentrowały się na dwóch zagadnieniach: jak zmieniają się własności klasterów wraz z jego rozmiarem oraz jakie prawa rządzą ich wzrostem. Ze względu na stosunkowo małą prężność par CS₂ w badaniach klasteryzacji tego związku używano jego mieszaniny z argonem. W eksperymentach obserwowano klaster (CS₂)_n o rozmiarach n ≤ 11. Dla najintensywniej formowanych klasterów (n ≤ 9) oszacowano energie pojawiania się jonów danego rozmiaru klasterów. Energia pojawiania jonów (CS₂)_n⁺ maleje wraz z rozmiarem klastera. Bazując na tych wynikach oszacowano również energię jonizacji dla makroskopowej próbki (CS₂)_n (dla n = ∞). Wynosi ona 6,55 eV [1] i jest mniejsza od otrzymanej wcześniej przez Ono i współpracowników – 8,77 eV [Ono, 1980]. Oszacowana wartość energii jonizacji fazy stałej CS₂ powinna być dokładniejsza niż wartość energii otrzymana przez grupę Ono, gdyż we wcześniejszych rozważaniach wzięto pod uwagę tylko energie pojawiania dla mniejszych klasterów o rozmiarach n ≤ 5.

Wyznaczono również ciśnienia mieszaniny CS₂ z argonem w zbiorniku, przy których w temperaturze 276K zaczynają być formowane klaster (p_{ap} – ciśnienie pojawiania). Ciśnienia te rosną niemonotonicznie wraz ze wzrostem rozmiarów klasterów [1].

Bardziej szczegółowo opisano formowanie dimerów (CS₂)₂ [3]. Analiza wyników pozwoliła na stworzenie charakterystyk ciśnieniowych i temperaturowych wydajności formowania jonu (CS₂)₂⁺. Bazując na tych wynikach podano empiryczne wyrażenie dobrze opisujące natężenie prądu jonowego (I⁺) dimera dwusiarczku węgla w funkcji ciśnienia p₀ i T₀ mieszaniny CS₂ i Ar w zbiorniku [3]:

$$I^+ \approx \frac{(p_0 - p_{ap})^3}{\exp\left(\frac{(p_0 - p_{ap})^2}{\alpha T_0}\right)}, \quad (1)$$

gdzie: α - parametr dopasowania zależny od T₀.

Wedle mojej wiedzy jest to pierwsze tego typu wyrażenie opisujące generację klasterów z par ciekłej próbki. Bardziej szczegółowy wgląd w widma masowe jonów klasterów pozwolił zaobserwować również ich homologi (CS₂)_nX⁺ dla n ≤ 6, gdzie X oznacza C, S, CS lub S₂. W pracy [4] wyjaśniono mechanizmy jonizacyjne, które prowadzą do powstania tego typu jonów. Na szczególną uwagę zasługuje fakt formowania jonu (CS₂)_nS₂⁺, gdyż S₂⁺ nie może powstawać podczas jonizacji bezpośredniej cząsteczki CS₂. Z tego powodu zaproponowano dwuetapowy mechanizm (rozpad klastera, a następnie fragmentację formowanego w tym procesie [(CS₂)_kS⁺]^{*}) prowadzący do powstawania tego typu jonów.

Dla najbardziej intensywnie generowanych jonów homologów określono ich energie pojawiania. Podobnie jak w przypadku jonów klasterów (CS₂)_n⁺ widać tu tendencję do obniżania się energii pojawiania wraz ze wzrostem rozmiaru klastera, choć np. dla (CS₂)_nS⁺ energia pojawiania dla klastera o n = 2 jest większa od analogicznej energii dla monomeru.

Wyznaczono również optymalne z punktu widzenia wydajności formowania jonu klastarów $(\text{CS}_2)_n^+$ temperatury mieszaniny CS_2 i Ar w zbiorniku dla kilku różnych ciśnień mieszaniny. Optymalna temperatura dla powstawania danego typu jonu klastra wzrasta wraz ze wzrostem ciśnienia mieszaniny CS_2 i Ar w zbiorniku. Z pomiarów prądu jonowego klastarów w funkcji temperatury mieszaniny w zbiorniku oszacowano również maksymalną temperaturę mieszaniny przy jakiej zachodzi jeszcze formowanie klastarów $(\text{CS}_2)_n$. W warunkach przeprowadzonych eksperymentów temperatura ta wynosiła około 310K [4].

Powyższe badania zaowocowały napisaniem i obronieniem przeze mnie w listopadzie 2000 r. rozprawy doktorskiej pt. „Masowo-spektrometryczne badania mikroklastarów $(\text{CS}_2)_n$ ”.

Podobne badania przeprowadzono również dla klastarów amoniaku [5]. Wyniki tych badań nie są ujęte jednak w treści mojej rozprawy doktorskiej. W badaniach obserwowano klastery $(\text{NH}_3)_n^+$ o rozmiarach $n \leq 14$. Bazując na otrzymanych energiach pojawiania się jonów klastarów amoniaku oszacowano energię jonizacji na 8,5 eV dla fazy skondensowanej amoniaku (dla $n = \infty$). Według mojej wiedzy jest to pierwsza próba oszacowania energii jonizacji fazy skondensowanej amoniaku. Wartościowymi wynikami otrzymanymi dla klastarów amoniaku są również:

- charakterystyki określające wpływ ciśnienia amoniaku na tworzenie się jonów klastarów o danym rozmiarze dla kilku różnych temperatur amoniaku w zbiorniku. Z wyników tych można wysunąć wniosek, że ciśnienie, przy jakim dany klastery zaczyna być formowany rośnie wraz ze wzrostem temperatury amoniaku w zbiorniku i rozmiarem klastra.
- oszacowanie maksymalnej temperatury amoniaku w zbiorniku, powyżej której nie następuje formowanie klastarów dla kilku wybranych ciśnień amoniaku w zbiorniku. Maksymalna temperatura rośnie wraz ze wzrostem ciśnienia amoniaku i zmniejszeniem rozmiaru klastra. Oszacowana dla warunków eksperymentu temperatura, przy której zanika formowanie klastarów amoniaku wynosi ok. 400K.
- empiryczne wyrażenie opisujące generację jonów klastarów amoniaku $(\text{NH}_3)_n^+$ [5].

2.2. Badania po uzyskaniu stopnia doktora.

Prawie jednocześnie z obroną rozprawy doktorskiej na konferencji „ION 2000” odbywającej się w Kazimierzu Dolnym (w czerwcu 2000r.) po rozmowie przy prezentowanym tam przeze mnie posterze otrzymałem od prof. T.D. Märka propozycję wyjazdu na 3 miesięczny staż podoktorski do Instytutu Fizyki Jonów w Innsbrucku. Wkrótce po obronie rozprawy doktorskiej wyjechałem tam na staż naukowy, który przedłużył się w sumie do 18 miesięcy. Początkowo na stażu miałem zajmować się badaniami kinetyki rozpadu klastarów. Zaintrygowany technikami jonizacji ujemnej i możliwościami tego typu badań w Innsbrucku postanowiłem (oczywiście za aprobatą i zachętą ze strony prof. T. D. Märka) zająć się tą tematyką badawczą. Dodatkowym bodźcem do zajęcia się tą tematyką były również oprócz celów poznawczych także możliwe aplikacje tej metody badawczej. Oddziaływanie niskoenergetycznych elektronów z materią ogrywa ogromną rolę zarówno w procesach formowania Wszechświata jak i w życiu organizmów żywych. Szczegółowa wiedza na temat relacji elektron – molekula ma zastosowanie w różnych dziedzinach fizyki, chemii, biologii, medycyny, technologii materiałowej itd..

W czasie stażu naukowego w tym ośrodku skupiłem się więc na badaniach oddziaływania elektronów z molekułami ze szczególnym uwzględnieniem formowania jonów ujemnych poprzez wychwyty elektronu przez molekuly.

Pierwsze tygodnie poświęciłem na zapoznanie się z aparaturą badawczą służącą do tego typu pomiarów. Wychwyty elektronów przez molekuly zachodzi dla niewielkich energii elektronów od ok. 0 eV do ok. 10 eV. Wiele molekuł związków przyłącza elektrony o

energiach bliskich 0 eV. Aby takie procesy badać należy więc stosować odpowiednie źródła elektronów, zdolne do formowania wiązek elektronów o niskich energiach. Aby otrzymane dane były dokładne elektrony w wiązce powinny mieć niewielki rozrzut energetyczny, a powstałe jony ujemne analizowane za pomocą spektrometru mas.

W badaniach wykorzystywałem aparaturę do spektroskopii wychwytu elektronowego składającą się z trochoidalnego monochromatora energii elektronów (TEM – Trochoidal Electron Monochromator), kwadrupolowego spektrometru mas oraz channeltronu jako detektora jonów. W czasie mojego pobytu w Innsbrucku stosowana w badaniach aparatura pomiarowa została przy moim udziale przebudowana, w celu optymalizacji jej parametrów pracy. Przebudowa dotyczyła głównie ograniczenia wpływu zewnętrznych pól magnetycznych na wiązkę elektronów, a co za tym idzie zmniejszenie rozrzutu energetycznego elektronów oraz zwiększenie natężenia wiązki. Zmieniona została cała obudowa oraz stelaż spektrometru na wykonane z materiałów niemagnetycznych. Zmianie uległa również geometria pola magnetycznego (wytwarzanego po przebudowie przez dwie cewki o średnicy 80 cm) stosowanego do prowadzenia wiązki elektronów w monochromatorze. Zastosowanie dużych cewek Helmholtza spowodowało, że cały obszar monochromatora znajdował się w obszarze jednorodnego pola magnetycznego niezbędnego do jego prawidłowej pracy.

Ze względu na różnorodność zjawisk, w których wychwytywanie elektronu odgrywa istotną rolę również moje badania miały różne kierunki. Jedną z tematów, jaką się zająłem były badania przyłączenia elektronu do molekuł związków mających wpływ na atmosferę ziemską. Z tą tematyką wiążą się badania wychwytywania elektronu przez molekuly takie jak SF₅CF₃, CHClF₂ czy CH₃CN [8,11,12]. Wymienione tu substancje są rozpoznawane jako związki zubożające warstwę ozonu w stratosferze ziemskiej lub jako powodujące efekt cieplarniany. Z tych powodów poznanie procesów prowadzących do ich rozkładu (np. dysocjacji) ma kluczowe znaczenie dla wyjaśnienia i przeciwdziałania niekorzystnym zmianom w atmosferze. Ponadto badania tego typu dostarczają wielu danych na temat możliwych kanałów rozpadów i możliwych reakcji chemicznych, w których te molekuly mogą uczestniczyć, co ma znaczenie dla chemii i fizyki atmosfery ziemskiej.

Dodatkowo w przypadku CHClF₂ podczas badania generacji jonów dodatnich poprzez zderzenia elektronów z tymi molekułami zauważono, że energia jonizacji jonu macierzystego CHClF₂⁺ jest większa od energii jonizacji formowanych jonów fragmentacyjnych. Wyjaśnienie tego fenomenu przyniosły dalsze badania kinetyki rozpadu jonu macierzystego przy użyciu spektrometru mas z trzema sektorami – tzw. analiza MIKES (Mass-analyzed Ion Kinetic Energy Spectrometry) [14]. Okazało się, że jony macierzyste są formowane w dwóch stanach energetycznych. Jedna składowa jest metastabilna z krótkim czasem życia (2 μs), a druga składowa - stabilna w czasie potrzebnym na przelot jonów z komory jonizacyjnej do detektora (> 20 μs). Jon metastabilny może być wzbudzony elektronowo i ulec rozpadowi poprzez dostępne kanały prowadząc również do powstania jonów fragmentacyjnych.

Drugim kierunkiem badawczym, w którym zastosowałem spektrometrię wychwytywania elektronów były badania powstawania anionów i procesów fragmentacyjnych podczas oddziaływania biomolekuł z elektronami o niskich energiach. Badania skupiły się na dwóch rodzajach biomolekuł – wykrytych w przestrzeni międzygwiazdnej (ISM – interstellar medium) oraz biomolekuł z dużym momentem dipolowym (zawierających grupę nitrową). Badania biomolekuł wykrytych w ISM, mających fundamentalne znaczenie w budowie aminokwasów i uważanych za prekursorów powstania życia biologicznego, mogą umożliwić wyjaśnienie mechanizmów formowania życia we wszechświecie. Oddziaływanie elektronów o małych energiach z biomolekułami może także prowadzić także do ich destrukcji – rozpadu molekuly. Jest to szczególnie ważne w przypadku dużych biomolekuł jak np. DNA. Badanie takich zjawisk pozwala przeanalizować procesy mutagenne i kancerogenne zachodzące w

organizmach żywych. Szczegółowe poznanie procesów towarzyszących przyłączeniu elektronu do izolowanych molekuł (w fazie gazowej) ma zasadnicze znaczenie przy próbie zrozumienia bardziej skomplikowanych reakcji jak przeniesienie elektronu w reakcjach chemicznych, czy np. transfer ładunku w roztworach (elektrochemicznych czy biologicznych). Rozpatrywane molekuły mogą służyć jako modelowe dla większych biomolekuł.

Na tym etapie badano przyłączenie elektronu do molekuł prostych kwasów organicznych (kwas mrówkowy i octowy) [6,7,10,15,17] wykrytych w ISM. Do grupy molekuł wykrytych w ISM należy też zaliczyć wymieniony wcześniej acetonitryl [11]. W przypadku molekuł kwasów organicznych w widmie energetycznym najintensywniej formowanych jonów powstałych poprzez odłączenie atomu wodoru od cząsteczki kwasu zaobserwowano pewne dodatkowe struktury. Chcąc wyjaśnić ich pochodzenie przeanalizowano również wychwyty elektronu przez molekuły kwasu - propanowego [16]. Na podstawie analizy tych wyników zasugerowano, że za struktury w widmie jonów może być odpowiedzialne przyłączenie elektronów do molekuł w różnych stanach oscylacyjnych [17]. Według moich informacji badania wychwyty elektronu przez molekuły kwasów organicznych były pierwszymi w świecie tego typu badaniami.

Przebadano też dysocjacyjny wychwyty elektronu dla trzech związków zawierających grupę nitrową (NO_2): nitrometanu, nitroetanu i nitrobenzenu [9,13,18]. Badania te miały na celu poznanie procesów towarzyszących formowaniu jonów ujemnych podczas oddziaływania tych molekuł z niskoenergetycznymi elektronami. Ze względu na duży moment dipolowy tych molekuł ($> 3 \text{ D}$), ciekawe było, jakie jony będą formowane w oddziaływaniach tych molekuł z elektronami. Ponadto związki te stosowane są w procesach technologicznych z użyciem plazmy oraz są znanymi materiałami wybuchowymi. Specyficzne energie rezonansowe, przy jakich te molekuły przyłączają elektrony mogą być pomocne w wykrywaniu tego typu substancji [Laramee, 1996].

Po powrocie ze stażu nadal aktywnie współpracowałem z grupą prof. T. D. Märka. Wymiernym wynikiem tej współpracy są opublikowane (w latach 2003 – 2007) artykuły związane z tą tematyką badawczą [10-18]. Mój pobyt w Innsbrucku zaowocował również w nawiązaniu współpracy naukowej między Zakładem Fizyki Stosowanej (ZFS) a Instytutem Fizyki Jonów, rezultatem czego były chociażby wyjazdy kolejnych osób z ZFS na staże do Innsbrucka.

Dzięki opisanym powyżej badaniom związanych z formowaniem jonów ujemnych scharakteryzowano procesy wychwyty elektronu przez poszczególne molekuły. Dla wszystkich rozpatrywanych molekuł obserwowano dysocjacyjne przyłączenie elektronu (DEA – dissociative electron attachment) determinujące również średni czas życia danej molekuły w atmosferze ziemskiej. W przypadku nitrobenzenu oprócz procesów DEA obserwowano również powstawanie macierzystego jonu ujemnego [18].

Wydajność formowania poszczególnych jonów została oceniona poprzez oszacowanie względnych przekrojów czynnych na wychwyty elektronu prowadzący do powstania anionów danego typu. Przekroje czynne oszacowano dla procesów DEA zachodzących w większości zbadanych molekuł (dla CH_3COOH i $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$ tylko dla anionów formowanych z największą wydajnością). Dla molekuł kwasów, nitrobenzenu, SF_5CF_3 , CHClF_2 i CH_3CN są to pierwsze (według mojej wiedzy) tego typu oszacowania [6-9,11-13,15,16,18]. Są to bardzo istotne wyniki gdyż niosą ze sobą informacje chociażby o prawdopodobieństwie zajścia danego procesu wychwyty. Na podstawie badań przekrojów czynnych wyznaczono również progi energetyczne i energie rezonansowe obserwowanych procesów przyłączenia elektronu.

W eksperymentach zaobserwowano wiele nowych energii rezonansowych, przy których możliwe jest formowanie jonów ujemnych w oddziaływaniach rozpatrywanych molekuł z elektronami (np. dla nitrobenzenu jest to około 20 nowych wartości energii [18]). Dzięki

wyznaczeniu energii pojawiania dla obserwowanych jonów oraz energii rezonansowych wychwytu ustalono większość kanałów dysocjacji prowadzących do generacji danych typów anionów, skupiając się na najbardziej prawdopodobnych z energetycznego punktu widzenia.

Ze względu na wysoką czułość detekcji używanego spektrometru wychwytu elektronów (możliwość obserwacji jonów, dla których przekrój czynny na przyłączenie elektronu jest rzędu 10^{-26} m²) w eksperymentach wykryto również formowanie wielu nowych typów anionów, nieobserwowanych we wcześniejszych badaniach. Są to odpowiednio dla:

- SF₅CF₃: (CF₃⁻, F⁻) [8],
- CHClF₂: (CFCl⁻, CF₂⁻) [12],
- kwasu mrówkowego: (CHOO⁻, OH⁻ i O⁻) [6,7],
- kwasu octowego: (CH₃-COO⁻, CH₂-COO⁻, CHCO⁻, CCO⁻, CH₂OO⁻, CHOO⁻, CH₂⁻, OH⁻ i O⁻) [15],
- kwasu propionowego: (CH₃-CH₂-COO⁻, CH₂OO⁻, CHOO⁻, CH₂-CHOO⁻, CH₃-C⁻, OH⁻, CH₂-C⁻, CH₂-CO⁻, CH₃-CH₂-C⁻, O⁻, CH₃-C-COO⁻) [16],
- nitrometanu: (CH⁻, NO⁻) [9],
- nitroetanu: (HCN⁻, NO⁻) [13],
- nitrobenzenu: (C₃H₃⁻, C₃H₄⁻, C₄H⁻, C₄H₂⁻, C₄H₃⁻, C₄H₄⁻, C₅H₄⁻, C₄H₂O⁻, C₄H₃O⁻, C₄H₄O⁻, C₆H₄⁻, C₅H₃O⁻, C₅H₄NO⁻) [18].

Bazując na bilansie energetycznym procesu DEA podano również pierwsze szacunkowe wartości:

- energii dysocjacji wiązań w molekułe CF₃SF₅ (D(CF₃SF₄-F) < 3,4 ± 0,1 eV, D(SF₅CF₂-F) < 3,8 ± 0,1 eV) [8],
- standardowe entalpie formowania dla kilku molekuł ΔH_f⁰(CH₂O₂) ≤ -790 ± 30 kJmol⁻¹ [15], ΔH_f⁰(CH₃NO) ≤ 129 ± 30 kJmol⁻¹ oraz ΔH_f⁰(CNO) ≤ -790 ± 30 kJmol⁻¹ [9].

Równocześnie w Zakładzie Fizyki Stosowanej budowałem od podstaw aparaturę naukową do masowo-spektrometrycznych badań wychwytu elektronów przez molekuly. Przy użyciu skonstruowanego trochoidalnego monochromatora energii elektronów otrzymano wiązkę elektronów o minimalnym rozrzucie energii wynoszącym 52 meV i natężeniu 3 nA [39]. Budowa spektrometru była po części finansowana z grantu KBN, w którym byłem głównym wykonawcą (grant nr. 1 P03B 021 30)

W 2007 roku rozpocząłem współpracę naukową z prof. dr hab. Stanisławem Hałasem w Zakładzie Spektrometrii Mas w Instytucie Fizyki UMCS. Zakład ten specjalizuje się w badaniach izotopów stabilnych i zastosowaniem tych badań w różnych dziedzinach (np. geologii czy ochronie środowiska). Pierwszym zadaniem, którego się podjąłem było rozpracowanie analizy składu izotopowego chloru. Zasadniczo wszystkie laboratoria zajmujące się stabilnymi izotopami chloru wykonują analizy w oparciu o spektrometrię mas jonów dodatnich powstałych podczas oddziaływania wiązki elektronów z wiązką molekuł chlorometanu. Badania izotopowe w oparciu o jonizacją dodatnią chlorometanu napotykają jednak kilka problemów. Różnorakie procesy jonizacyjne prowadzą np. do nakładania się na siebie wiązek jonowych zawierających różne izotopy chloru, co nie jest bez znaczenia dla dokładności pomiarów. Ze względu na doświadczenia z wychwytem elektronu wydawało mi się rzeczą oczywistą, by w przypadku analizy izotopowej chloru - pierwiastka o dużym powinowactwie elektronowym (EA_{Cl} = 3,61 eV) - wykorzystać proces formowania jonów ujemnych.

Współpraca z prof. S. Hałasem w tej tematyce badawczej zaowocowała opracowaniem [19,20] i opatentowaniem [35] nowej metody analizy składu izotopowego chloru. Metoda ta jest oparta na masowo-spektrometrycznej analizie jonów ujemnych chloru powstałych podczas dysocjacyjnego wychwytu elektronu przez molekułę chlorometanu (CH₃Cl). W ramach tych prac, bazując na obliczeniach teoretycznych wykorzystujących fizykę

statystyczną wyjaśniono również proces powstawania anionu Cl^- w procesie jonizacji powierzchniowej. Jon ten może być formowany w dwuetapowej reakcji – najpierw następuje dysocjacja termiczna chlorometanu, a następnie atom chloru przyłącza elektron [19]. Dodatkowo zaobserwowano istnienie dużego tła w sygnale jonowym chloru nawet po długim czasie od zaprzestania dozowania chlorometanu do źródła jonów. Analizując wyniki przeprowadzonych eksperymentów zasugerowano, że za powstawanie tła odpowiedzialne jest formowanie HCl w źródle jonów [19].

Opracowana metoda analizy izotopów chloru jest przynajmniej o rząd wielkości dokładniejsza oraz czulsza od metod stosowanych dotychczas w świetle [20]. Zastosowana metoda formowania jonów ujemnych chloru ze względu na swoją selektywność (brak formowania innego typu jonów) pozwala również skrócić i uprościć metodę otrzymywania CH_3Cl z rozpatrywanej próbki, np. wody zawierającej jon Cl^- .

Badania izotopowe wymagały skonstruowania nowego typu gazowego źródła jonów ujemnych, którego zasada działania oparta jest na zjawisku ujemnej jonizacji powierzchniowej (NSI - Negative Surface Ionization). Głównymi elementami źródła jonów są: (a) katoda w kształcie spirali, wykonana z materiału o stosunkowo niskiej pracy wyjścia i niewymagająca wysokiej temperatury do prawidłowego działania, (b) cylindryczna komora jonizacyjna wykonana z mało aktywnego chemicznie materiału o wysokiej temperaturze topnienia [19]. Aby móc przeprowadzać eksperymenty dotyczące jonizacji ujemnej chloru zbudowałem w Zakładzie Spektrometrii Mas nowy spektrometr do badań NSI (w oparciu o grant MNiSW i NCN o nr. N N307 062136, w którym byłem głównym wykonawcą). Jest to spektrometr z pojedynczym sektorem magnetycznym służącym do analizy masowej powstałych w źródle jonów oraz dwukolektorowym detektorem.

Analiza izotopowa bazująca na opracowanej metodzie może być z powodzeniem stosowana w badaniach stosunków izotopowych innych pierwiastków lub związków o stosunkowo dużym powinowactwie elektronowym, Skonstruowany SM może być również użyty do badań podstawowych związanych z przyłączeniem elektronu do molekuł.

Mając to na uwadze wykorzystałem zbudowaną aparaturę do badań wychwytu elektronu w procesie NSI do kolejnej molekuly mogącej przyczynić się do efektu cieplarnianego – SF_6 [23]. Badania skupiły się na wyjaśnieniu różnic w wynikach pomiędzy wcześniejszymi pomiarami opartymi na metodzie NSI i badaniach z oddziaływaniem wiązki elektronów z wiązką molekuł. Jednym z ważniejszych wyników tej pracy jest obserwacja jonu macierzystego SF_6^- świadcząca o wychwycie przez badane molekuly swobodnych elektronów. W pracy [23] przedstawiono charakterystyki temperaturowe formowania kilku najintensywniej tworzonych jonów. Zaobserwowano również istnienie optymalnych temperatur katody, przy których dany jon jest najintensywniej formowany. Zależności natężenia prądów jonowych anionów w funkcji temperatury są wykonane po raz pierwszy w tak wysokim zakresie temperatur (od ok. 700 do ok. 2200 °C). Wyniki te spotkały się już z zainteresowaniem, gdyż na ich podstawie można wyznaczyć powinowactwa elektronowe molekuł [Chen, 2012].

W Zakładzie Spektrometrii Mas zająłem się ponadto badaniami stosunków izotopowych tlenu w fosforanach. Badania tego typu niosą informacje między innymi o temperaturze, w jakiej były formowane fosforany, a więc mają zastosowania w np. paleoklimatologii. Opracowałem wspólnie z prof. S. Hałasem nową metodę ekstrakcji tlenu z fosforanów opartą na termicznej redukcji Ag_3PO_4 grafitem [21]. Podczas reakcji redukcji powstaje zarówno CO_2 jak i CO . Jako, że w badaniach masowo-spektrometrycznych bardzo wygodne jest używanie CO_2 , powstały CO jest konwertowany do CO_2 podczas wyładowania jarzeniowego między platynowymi elektrodami. Opracowana metoda pozwala na uzyskanie lepszej powtarzalności i dokładności pomiarowej niż stosowane dotychczas metody nie stosujące konwersji CO do CO_2 . Z tego też powodu metoda ta została zastosowana do określenia składu izotopowego

wzorców laboratoryjnych fosforanu srebra (UMCS-1, UMCS-2, AGPOSCRI), przy współpracy z laboratoriami z Australii i Szkocji. Wzorce te stosuje obecnie większość laboratoriów zajmujących się analizą izotopów tlenu w fosforanach. Tematyka ta zaowocowała już powstaniem trzech publikacji naukowych [21,22,40] z czego 2 z listy JCR.

W przyszłości planuję kolejne eksperymenty z wychwytem elektronu do molekuł (biomolekuł) przede wszystkim odkrytych w ISM. Chciałbym także dostosować źródło jonów do pomiarów związków stałych, a także zastosować bardziej czuły detektor jonów w zbudowanym spektrometrze mas. Przy użyciu skonstruowanej aparatury chciałbym również przeprowadzić próby badań izotopowych innych pierwiastków chemicznych (tlen, siarka, brom, azot, ...) w oparciu o związki o stosunkowo dużym powinowactwie elektronowym. Dzięki dwóm wizytom studyjnym (w 2012 roku) nawiązałem ponownie współpracę naukową z Instytutem Fizyki Jonów i Fizyki Doświadczalnej w Innsbrucku i z Zakładem Fizyki Doświadczalnej w Bratysławie.

Numery bibliograficzne zgodne z numeracją ze spisu publikacji (załącznik nr. 4).

Andrzej Pelt

III. Osiągnięcia będące podstawą o ubieganie się o stopień doktora habilitowanego

Jako osiągnięcie, wynikające z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule naukowym, zgłoszonym do postępowania habilitacyjnego, wskazuję jednotematyczny cykl czternastu publikacji [A1 - A14] zatytułowany: „*Masowo spektrometryczne badania przyłączenia elektronu do molekuł prostych kwasów organicznych, związków nitro oraz chloro- i fluoro-pochodnych*”.

3.1. Publikacje naukowe będące podstawą o ubieganie się o stopień doktora habilitowanego.

- [A1] W. Sailer, H. Drexel, A. Pelc, V. Grill, N. J. Mason, E. Illenberger, J. D. Skalny, T. Mikoviny, P. Scheier and T. D. Märk, “Low energy electron attachment to SF₅CF₃”, Chem. Phys. Lett., 351 (2002) 71-78. (IF: 2,526)
- [A2] A. Pelc, W. Sailer, P. Scheier, M. Probst, N. J. Mason, E. Illenberger and T. D. Märk, “Dissociative electron attachment to formic acid (HCOOH)”, Chem. Phys. Lett., 361 (2002) 277-284. (IF: 2,526)
- [A3] W. Sailer, A. Pelc, S. Matejcik, E. Illenberger, P. Scheier and T. D. Märk, “Dissociative electron attachment study to nitromethane” J. Chem. Phys., 117/17 (2002) 7989-7994. (IF: 2,998)
- [A4] W. Sailer A. Pelc, P. Limão-Vieira, N. J. Mason, J. Limtrakul, P. Scheier, M. Probst, T. D. Märk, “Low Energy Electron Attachment to CH₃CN”, Chem. Phys. Lett., 381 (2003) 216-222. (IF: 2,438)
- [A5] P. Cicman, A. Pelc, W. Sailer, S. Matejcik, P. Scheier, T. D. Märk, “Dissociative electron attachment to CHF₂Cl”, Chem. Phys. Lett., 371 (2003) 231-237. (IF: 2,438)
- [A6] A. Pelc, W. Sailer, S. Matejcik, P. Scheier and T. D. Märk, “Dissociative electron attachment to nitroethane: C₂H₅NO₂”, J. Chem. Phys., 119 (2003) 7887-7892. (IF: 2,950)
- [A7] W. Sailer, A. Pelc, M. Probst, J. Limtrakul, P. Scheier, E. Illenberger, T. D. Märk, “Dissociative electron attachment to acetic acid (CH₃COOH)”, Chem. Phys. Lett., 378 (2003) 250-256. (IF: 2,438)
- [A8] A. Pelc, W. Sailer, P. Scheier, E. Illenberger, T. D. Märk, “Fragmentation of propanoic acid by subexcitation electrons”, Chem. Phys. Lett., 392 (2004) 465-469. (IF: 2,438)
- [A9] A. Pelc, W. Sailer, P. Scheier and T. D. Märk, „Generation of (M-H)⁻ ions by dissociative electron attachment to simple organic acids M”, Vacuum, 78 (2005) 631-634. (IF: 0,909)
- [A10] A. Pelc, W. Sailer, P. Scheier and T. D. Märk, ” Low energy electron interaction with nitrobenzene: C₆H₅NO₂” – Vacuum, 81 (2007) 1180-1183. (IF: 0,881)
- [A11] A. Pelc, S. Hałas, “Negative ion source for chlorine isotope ratio measurements”, Rapid Commun. Mass Spectrom., 22 (2008) 3977–3982. (IF: 2,772)
- [A12] S. Hałas, A. Pelc, „Spektrometr mas do analizy izotopowej” patent nr 211908 (z 10.03.2008)
- [A13] S. Hałas, A. Pelc, “New isotope ratio mass spectrometric method of precise d³⁷Cl determinations” Rapid Commun. Mass Spectrom., 23 (2009) 1061–1064. (IF: 2,695)
- [A14] A. Pelc, “Generation of negative ions from SF₆ by means of hot surface ionization”, Rapid Commun. Mass Spectrom. 26 (2012) 577-582. (IF: 2,790)

W nawiasach podany został impact factor (IF) (zgodnie z rokiem opublikowania), artykułom opublikowanym w roku 2012 przypisany został impact factor za rok 2011.

3.2. Wstęp – proces przyłączenia elektronu do molekuly.

Oddziaływanie elektronu z molekułą w fazie gazowej w warunkach niskiego ciśnienia (gdzie nie są możliwe wielokrotne zderzenia między molekułami) można podzielić na:

- rozpraszanie bezpośrednie,
- rozpraszanie rezonansowe.

W procesie bezpośredniego rozpraszania elastycznego zachowana jest całkowita energia kinetyczna układu: elektron-molekuła. W procesie bezpośredniego rozpraszania nieelastycznego ma miejsce przemiana energii kinetycznej elektronu na energię wewnętrzną molekuly. Transfer energii zmieniający stan rotacyjny i oscylacyjny molekuly jest mało prawdopodobny ($m_e \ll M_m$) i zależy od momentu dipolowego molekuly. Z tego powodu bezpośrednie rozpraszanie nieelastyczne powoduje wzbudzenie elektronowe molekuly. Ekscytacja elektronu w molekule może następnie powodować wzbudzenie oscylacyjne molekuly.

W przypadku gdy elektron jest uwięziony w obrębie molekuly AB przez czas dłuższy niż czas przelotu przez elektron odległości porównywalnej z rozmiarami molekuly mamy do czynienia z rozpraszaniem rezonansowym. Elektron z molekułą można traktować wtedy jako ujemnie naładowany kompleks - krótkozyciowy, tymczasowy jon ujemny TNI (Temporary Negative Ion) $(AB^-)^*$. Rozpraszanie rezonansowe elektronu przez molekułę jest traktowane jako przyłączenie (wychwyt) elektronu do molekuly:



Taki proces może zajść dla niskich energii elektronów zazwyczaj mniejszych niż 10 eV. Proces przyłączenia elektronu jest schematycznie pokazany na hipotetycznym wykresie krzywych energii potencjalnych molekuly dwuatomowej AB i jej anionu AB^- (rys. 1). Taki proces jest reprezentowany przez przejście elektronowe ze stanu gdzie molekułę AB i elektron e^- możemy traktować jako nie oddziałujące ze sobą do dyskretnego stanu energetycznego w anionie (AB^-) . Wychwyt elektronu może nastąpić, gdy energia elektronu E_e jest dopasowana do odpowiedniego stanu energetycznego w anionie TNI. Zgodnie z regułą Francka-Condon proces przyłączenia elektronu do molekuly jest możliwy jedynie wtedy, gdy energia elektronu E_e jest zawarta w przedziale $E_2 \leq E_e \leq E_1$. W takiej sytuacji na widmie energetycznym powstałych jonów ujemnych (prawa część rysunku 1) możemy zaobserwować charakterystyczny wierzchołek. Energia TNI jest oczywiście wyższa niż energia stanu

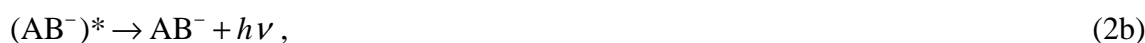
podstawowego molekuly z elektronem w nieskończoności ($AB + e^-$), dlatego też tymczasowy anion jest niestabilny.

Nadwyżka energii w TNI może zostać wykorzystana (lub oddana) w następujących procesach:

(1) zderzenie z inną molekułą:



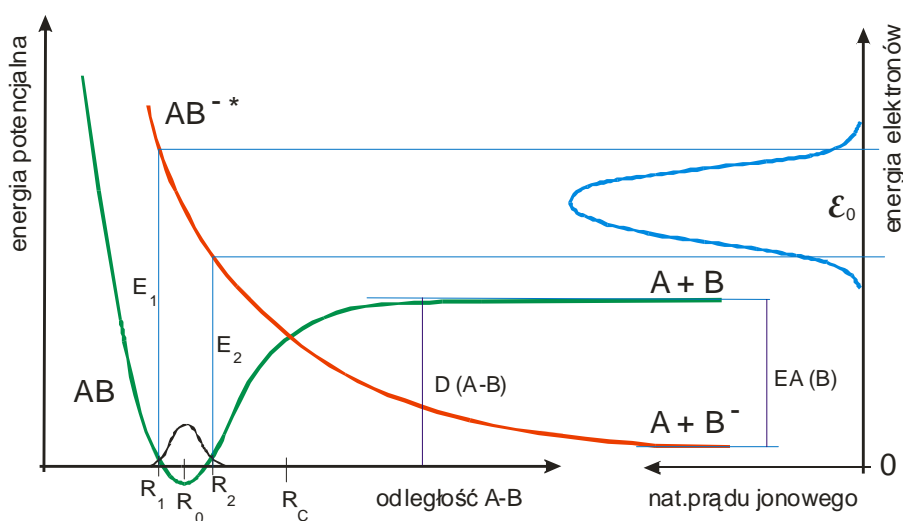
(2) emisja promieniowania elektromagnetycznego:



(3) dysocjacyjny wychwyt elektronu DEA (Dissociative Electron Attachment):



(4) samoodłączenie elektronu:



Rys. 1. Schemat powstawania jonu TNI i jego dysocjacji.

Dla niskich ciśnień gazu najbardziej prawdopodobnymi procesami, w dodatku konkurującymi ze sobą są samoodłączenie i DEA. Proces DEA polega na rozpadzie jonu TNI na fragmenty, z których jeden jest jodem ujemnym, a pozostałe mają ładunek obojętny. Proces samoodłączenia elektronu polega z kolei na odrzuceniu przez molekułę wcześniej przyłączonego elektronu. Taki proces jest możliwy dopóki atomy w molekułe nie oddalą się

na odległość większą od R_C (miejsce przecięcia krzywych energii potencjalnych dla AB i $(AB^-)^*$) (rys. 1).

W związku z dłuższym przebywaniem elektronu w obszarze molekuly, po odłączeniu elektronu molekula może pozostać w wzbudzonym stanie oscylacyjnym. Tak się dzieje, gdy w ujemnym jonie tymczasowym nastąpiły znaczące zmiany w geometrii ustawienia atomów w porównaniu do geometrii molekuly neutralnej. W takim przypadku wychwytywanie elektronu powoduje zmiany w ruchu elektronów i jąder poszczególnych atomów wchodzących w skład molekuly. Jeśli przyłączenie elektronu następuje bez zmian konfiguracji elektronowej molekuly tzn. gdy stan TNI jest osiągnięty poprzez dodanie dodatkowego elektronu na pusty orbital molekularny mamy do czynienia z tzw. rezonansem jednocząstkowym 1p (one particle resonance). W tym wypadku przyłączony elektron zajmuje zazwyczaj pierwszy nieobsadzony orbital molekularny LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital). Proces wychwytywania elektronu stowarzyszony ze wzbudzeniem elektronowym molekuly, gdzie dwa elektrony znajdują się na normalnie nieobsadzonych orbitalach molekularnych nosi nazwę rezonansu dwu cząstkowego 2p-1h (two particle - one hole resonance) z powstaniem wolnego miejsca na najwyższym zajmowanym orbitalu molekularnym HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital).

Zgodnie z zasadą nieoznaczoności szerokość energetyczna stanu dyskretnego w TNI zależy od czasu życia stanu rezonansowego. W przypadku procesu wychwytywania elektronu można mówić o rozpraszaniu rezonansowym, gdy czas życia stanu rezonansowego jest wystarczająco długi, by dodatkowy elektron zaczął brać udział w kolektywnym ruchu rdzeni atomowych w molekule. Czas życia tymczasowego jonu ujemnego zależy od wartości energii rezonansowej oraz od wielkości molekuly i zawiera się w przedziale od $\sim 10^{-14}$ s (dla np. N_2^-) do kilkunastu μs dla większych wieloatomowych molekuł (np. SF_6^-).

Na rysunku 1 zaznaczono również dwie ważne w przypadku przyłączenia elektronu wielkości: energię dysocjacji molekuly $D(A-B)$ oraz powinowactwo elektronowe EA (Electron Affinity). Z punktu widzenia formowania jonów ujemnych największe znaczenie determinujące zdolność atomu bądź molekuly do formowania termodynamicznie stabilnego anionu ma powinowactwo elektronowe. Dodatnia wartość EA wskazuje na istnienie stabilnego jonu ujemnego danej molekuly, w którym dodatkowy elektron znajduje się w stanie związanym. W przypadku ujemnego EA stan podstawowy jonu ujemnego jest niestabilny i może zajść proces samoodłączenia elektronu. Dla wielu molekuł

termodynamicznie stabilny anion nie może zostać wytworzony (np. N_2 czy CO_2). Możliwa jest natomiast generacja krótkożyciowego jonu ujemnego TNI.

Rozpatrując proces przyłączenia elektronu do molekuly można pokusić się o rozpisanie bilansu energetycznego dla procesu DEA:

$$AP(B^-) = D(AB) - EA(B) + E_{kin} + E_{wzb}, \quad (3)$$

gdzie: $AP(B^-)$ - energia pojawiania jonu B^- (równa energii E_2), $D(AB)$ – energia dysocjacji wiązania między atomami A i B, E_{kin} – energia kinetyczna powstałych fragmentów (A i B), E_{wzb} - energia wzbudzenia powstałych fragmentów (A i B).

Bazując na bilansie energetycznym i wynikach eksperymentalnych (energia pojawiania jonu, energie rezonansowe) można oszacować niektóre własności energetyczne molekuly i fragmentów biorących udział w procesie. W takich badaniach można wyznaczyć standardowe entalpie formowania molekuly w fazie gazowej, powinowactwa elektronowe obserwowanych fragmentów czy energie dysocjacji.

Dokładna analiza wyników otrzymanych w badaniach wychwytu elektronu do molekuly dostarcza szerokiej informacji na temat procesów przyłączenia elektronu i dysocjacji molekuly, dzięki czemu możliwe jest wyznaczenie przekrojów czynnych na wychwyt elektronu lub stałych szybkości reakcji wychwytu, które niosą informację o wydajności procesu i prawdopodobieństwie jego wystąpienia.

3.3. Aparatura badawcza stosowana w badaniach

W badaniach wychwytu swobodnego elektronu z wiązki elektronów przez molekuly zastosowanie mają dwie podstawowe techniki badawcze: spektroskopia transmisji elektronów ETS (Electron Transmission Spectroscopy) oraz spektroskopia przyłączenia elektronu EAS (Electron Attachment Spectroscopy). W metodzie ETS wiązka elektronów przepuszczana jest przez zbiornik z badanymi molekułami. Poprzez pomiar zmiany natężenia wiązki elektronowej otrzymuje się informację na temat zaistnienia rozpraszania elektronów i energiach rezonansowych. W metodzie ETS mierzony jest całkowity przekrój czynny na wszystkie zachodzące procesy rozpraszania (również wychwytu) elektronu. Bazując na tych wynikach można też wyznaczyć stałą szybkości wychwytu elektronu.

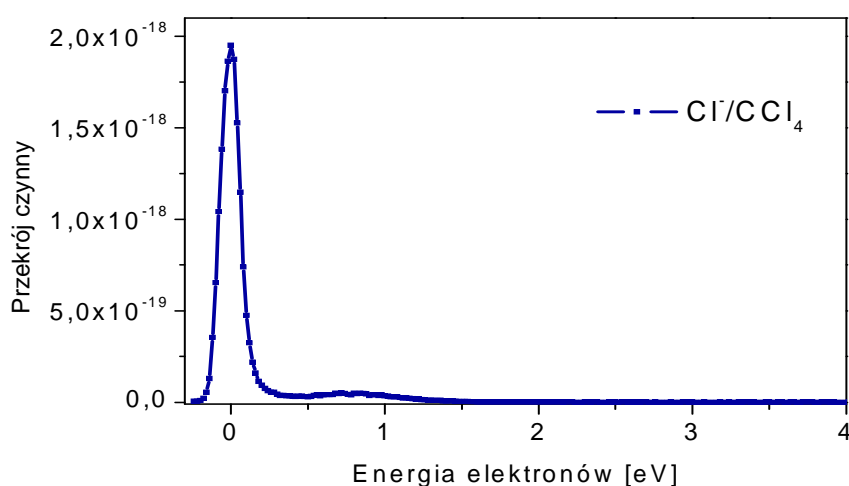
W metodzie EAS oddziałują ze sobą dwie skrzyżowane wiązki elektronów i molekuł, a powstałe jony są analizowane przy użyciu spektrometru mas. Zaletą aparatury EAS jest możliwość pomiaru wydajności formowania danego typu jonów w funkcji energii oddziaływających z molekułami elektronów. Wadą z kolei brak możliwości detekcji wszystkich procesów wychwytu elektronu, zwłaszcza przez molekuły, dla których bardzo efektywnie zachodzi proces samoodłączenia elektronu. W przypadku metody EAS można zmierzyć parcjalne przekroje czynne na proces przyłączenia elektronu, prowadzący do powstania konkretnego anionu. Poprzez sumowanie wszystkich przekrojów parcjalnych otrzymuje się całkowity przekrój czynny na wychwytywanie elektronu. Korzystając z odpowiednich przekształceń można bazując na pomiarach przekroju czynnego wyznaczyć stałe szybkości poszczególnych reakcji wychwytu elektronu. Dużym niedostatkim metody EAS są trudności w bezpośrednim pomiarze absolutnych wielkości przekroju czynnego na wychwytywanie elektronu. Związane jest to z trudnościami w określeniu: gęstości badanego gazu w komorze zderzeń, objętości gazu, w której zachodzi oddziaływanie molekula-elektron, wydajności ekstrakcji formowanych jonów z komory zderzeń, wydajności transmisji anionów w spektrometrze mas oraz nieznannej wydajności detekcji anionów.

Z tych powodów mierzone w eksperymentach z wiązką molekularną względne przekroje czynne są kalibrowane poprzez absolutną wartość przekrojów czynnych otrzymanych metodami EAS. W tym celu stosuje się metody porównawcze, polegające na bezpośrednim pomiarze w danym eksperymencie dwóch przekrojów czynnych: jednego dla związku nieznanego i drugiego dla związku, dla którego wartość przekroju czynnego na wychwytywanie elektronu jest znana. Takim związkiem jest czterochlorek węgla, który jest jednym z najlepiej poznanych i przebadanych w aspekcie formowania jonów ujemnych i jest obok SF_6 jednym ze związków stosowanych do kalibracji aparatury użytej do badań wychwytywania elektronu przez molekuły.

Procesy DEA w przypadku CCl_4 prowadzą do bardzo wydajnej generacji jonu Cl^- przy dwóch energiach elektronów (ok. 0 eV i 0,8 eV) (rys. 2). Ze względu na to, że przekrój czynny na proces DEA dla rezonansów bliskich 0 eV jest zależny od energii elektronów, do oszacowań przekroju względnego bierze się pod uwagę powstawanie Cl^- przy energii 0,8 eV. Wartości absolutnych przekrojów czynnych na powstawanie Cl^- z CCl_4 dla rezonansu 0,8 eV są wyznaczone z dużą dokładnością ($\sigma_{\text{Cl}^-/\text{CCl}_4} = 5 \times 10^{-20} \text{ m}^2$) [Klar, 2001] i wobec tego mogą służyć jako wartości wzorcowe do względnego wyznaczania przekroju czynnego dla innych jonów. Rezonans 0 eV, służy natomiast do kalibracji skali energii wiązki elektronów wytwarzanej w źródle elektronów.

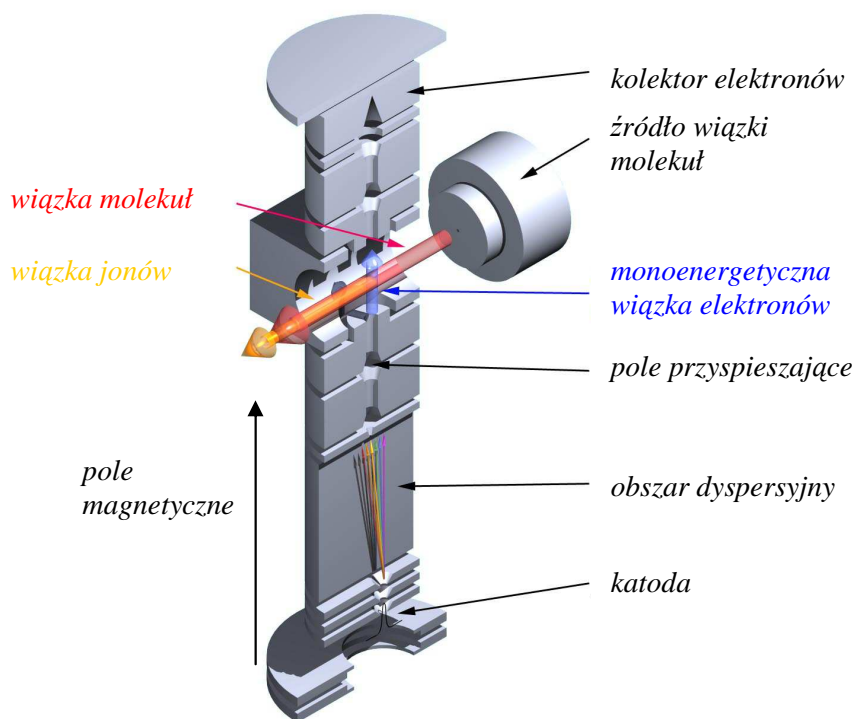
W badaniach przyłączenia elektronów do molekuł stosowałem technikę spektroskopii przyłączenia elektronu, która pozwalała poznać oprócz energii rezonansowych również typy formowanych jonów.

Podstawą wszystkich technik eksperymentalnych, których zadaniem jest wyznaczenie przekrojów czynnych na wychwytywanie elektronu jest kontrola rozrzutu energetycznego przyłączanych do molekuły elektronów. Aby otrzymać dokładne wyniki niezbędne jest stosowanie wiązek elektronów o niewielkim rozrzucie energetycznym. Ważne jest też otrzymywanie wiązek elektronowych o niewielkich energiach ze szczególnym uwzględnieniem energii bliskich 0 eV. Z tego też powodu do wytworzenia wiązek elektronów w aparaturach badawczych stosuje się różnego typu monochromatory energii elektronów.



Rys. 2. Przekrój czynny na powstawanie jonu Cl^- w procesie DEA do molekuły CCl_4 .

W przeprowadzonych badaniach stosowano tzw. trochoidalny monochromator energii elektronów TEM (Trochoidal Electron Monochromator). Główną cechą takiego filtra energii elektronów jest to, że zastosowane w nim pole magnetyczne ma kierunek zgodny z kierunkiem prędkości elektronów. Stąd też elektrony są niejako uwięzione w polu magnetycznym, a co za tym idzie do komory oddziaływania elektron-molekuła mogą być wprowadzone nawet bardzo powolne elektrony – o energiach bliskich 0 eV [Stamatovic, 1968]. Schematyczna budowa TEM jest przedstawiona na rysunku 3.



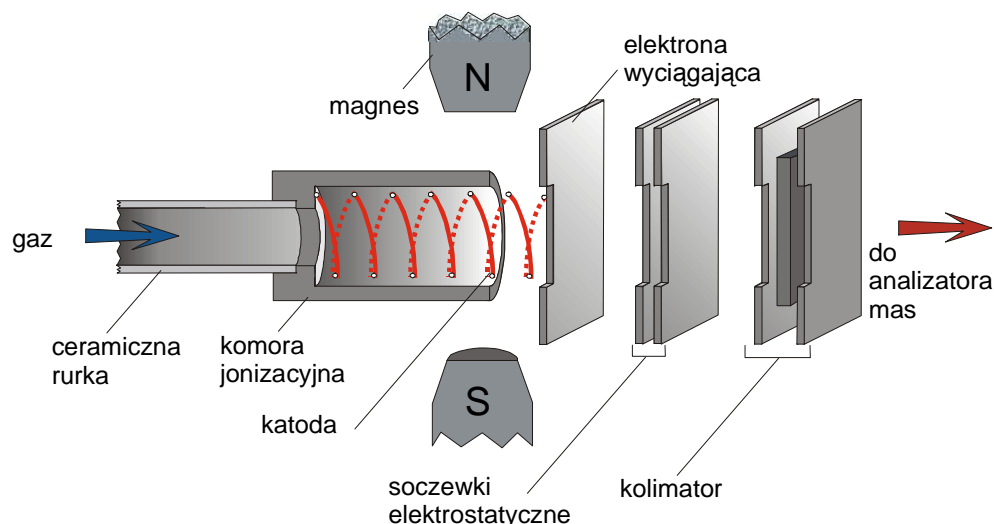
Rys. 3. Schemat trochoidalnego monochromatora energii elektronów.

Pole magnetyczne wytwarzane jest przez znajdujące się na zewnątrz aparatury cewki Helmholtza. Dyspersja energetyczna elektronów zachodzi w skrzyżowanych polach: magnetycznym i elektrycznym, przy czym kierunek pola elektrycznego jest prostopadły względem indukcji pola magnetycznego. Przy takiej konfiguracji pól elektrycznego i magnetycznego, w zależności od czasu przebywania elektronu w obszarze dyspersyjnym (a więc od energii elektronów) nastąpi rozszczenie wiązki elektronowej. Wybierając odpowiednie wzajemne przesunięcie osi otworów w elektrodach wejściowej i wyjściowej do obszaru dyspersji (w mojej konfiguracji 2 mm) jak również średnic tych otworów (0,3 mm) możemy z pierwotnej wiązki elektronów wybrać jej część o znacznie zmniejszonym rozrzucie energetycznym [Grill, 2001]. Po dobraniu odpowiednich parametrów pracy TEM otrzymywano wiązkę elektronów w zakresie energii od około 0 eV do 10 eV i minimalnym rozrzucie energetycznym ok. 30 meV. Zastosowanie w TEM pola magnetycznego o kierunku zgodnym z kierunkiem prędkości elektronów zapobiega rozszerzaniu się wiązki elektronów, oraz pozwala na rozdzielenie wiązek elektronów i jonów ujemnych, zapewniając przy tym niezależność warunków ekstrakcji jonów od energii elektronów. Aby uniknąć powstawania ładunków powierzchniowych na elektrodach TEM,

które mogłyby zakłócić pracę monochromatora zwłaszcza dla małych energii elektronów jest on ogrzewany do temp ok. 200°C.

Gaz do komory jonizacyjnej monochromatora doprowadzany jest poprzez kapilarę z niewielkim otworem (20 μm) na jej końcu. Powstałe w czasie oddziaływania elektron – molekula aniony są następnie kierowane poprzez optykę jonową do kwadrupolowego spektrometru mas. W spektrometrze mas następuje rozdzielenie jonów pod względem stosunku m/z , a następnie jony podlegają detekcji w channeltronie.

W badaniach formowania jonów ujemnych korzystałem również ze skonstruowanej przez siebie aparatury - spektrometru mas do badań jonizacji ujemnej w procesie ujemnej jonizacji powierzchniowej NSI (Negative Surface Ionization) [A11,A12]. Główne elementy zbudowanego spektrometru to źródło jonów ujemnych, sektor magnetyczny, dwukolektorowy detektor jonów. Sercem spektrometru i najważniejszą jego częścią jest gazowe źródło jonów wytwarzające jony ujemne w procesie NSI. Stopień jonizacji ujemnej zależy (zgodnie z wzorem Sahy-Langmuira) od temperatury i powinowactwa elektronowego molekuly oraz pracy wyjścia elektronu z metalu [A11]. Aby wydajność formowania jonów ujemnych była duża należy stosować katody z materiału o stosunkowo niskiej pracy wyjścia. Schemat zbudowanego źródła jonów jest przedstawiony na rysunku 4, a jego szczegółowy opis budowy i działania zawarty jest w publikacjach [A11,A12].



Rys. 4. Schemat skonstruowanego źródła jonów [A11].

W skrócie, źródło jonów ujemnych składa się z komory jonizacyjnej, katody i optyki jonowej kierującej powstałe w komorze jonizacyjnej aniony do części analizującej

spektrometru mas. Komora jonizacyjna ma kształt wydrążonego cylindra i wykonana jest z tantalu. Wewnątrz komory znajduje się spiralne włókno jonizujące ze stopu ren/molibden (stop mało aktywny chemicznie i o niskiej pracy wyjścia). Dodatkowo na zewnątrz komory próżniowej źródła jonów znajdują się dwa ustawione osiowo magnesy stałe. Zmieniając pozycję magnesów względem źródła możliwa jest korekcja toru elektronów i jonów w źródle, w celu uzyskania optymalnej wydajności jonizacji i transmisji źródła.

W zbudowanym źródle jonów badany gaz jest dostarczany do komory jonizacyjnej poprzez ceramiczną rurkę, do której przymocowana jest komora. Opływające rozgrzaną katodę molekuly gazu przez pewien czas przebywają w jej bezpośrednim sąsiedztwie, gdzie ulegają jonizacji ujemnej.

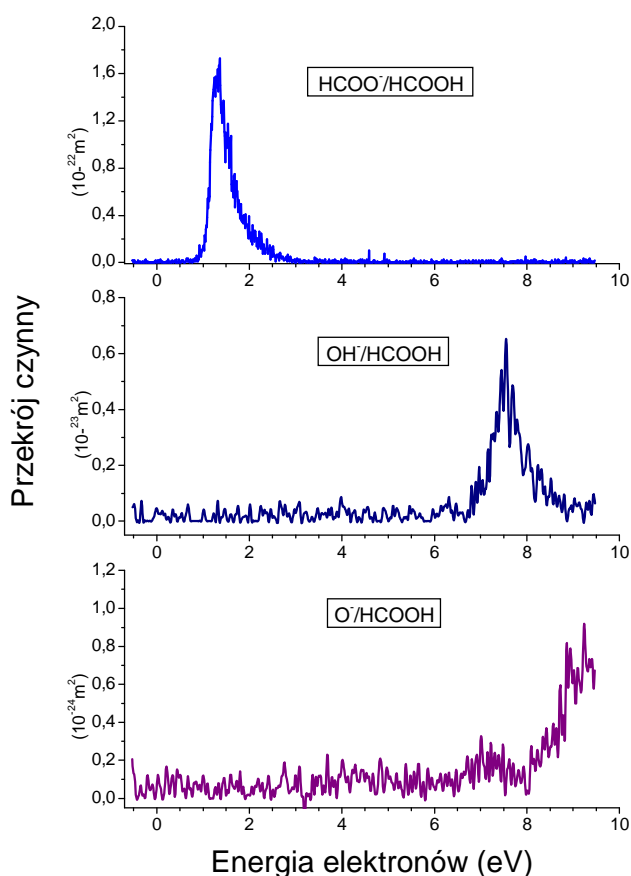
3.4. Przyłączenie elektronu do molekuł prostych kwasów organicznych (mrówkowego, octowego i propionowego)

Kwas mrówkowy (HCOOH) oraz octowy (CH_3COOH) to najprostsze kwasy organiczne odkryte w przestrzeni międzygwiazdnej i jądrze komety Hale-Bopp [Elder, 1980; Rodgers, 2001; Bockelee, 2000]. Z tego powodu sugeruje się, że związki te mogą być kluczowymi w formowaniu większych biomolekuł (np. glicyny) w ISM. Jako jedne z mniejszych molekuł organicznych mogą służyć jako model przy poznawaniu własności większych i kompleksowych aminokwasów i białek, np. ich zachowania podczas ekspozycji na różnego typu promieniowanie. W badaniach oddziaływania cząsteczek DNA z elektronami o energiach 3 – 20 eV obserwowano również efektywne rozrywanie wiązań w DNA [Boudaiffa, 2000]. W artykułach [A2,A7-A9] zawarte są pierwsze w świecie wyniki badań dysocjacyjnego wychwytu elektronu przez molekuly najprostszych kwasów organicznych.

Przyłączenie elektronu do molekuly kwasu mrówkowego prowadzi z największym prawdopodobieństwem do generacji jonu HCOO^- z rezonansem przy energii elektronów 1,25 eV. W czasie pomiarów zidentyfikowano również kolejne fragmenty: OH^- (przy energii 6,8 eV) oraz O^- przy energiach elektronów wyższych od 8 eV [A2]. Bazując na metodzie porównawczej oszacowano względne przekroje czynne na wychwyt elektronu prowadzący do generacji wykrytych jonów (rys. 5).

Bardzo interesujący jest proces formowania anionu HCOO^- . Badania transmisji elektronów przez kwas mrówkowy wykazały istnienie prawie symetrycznego rezonansu w zakresie energii od około 0,9 eV do 3 eV z maksimum dla energii 1,8 eV [Tronc,1987]. W przeprowadzonych badaniach [A2] dla tych energii obserwowano DAE prowadzący do

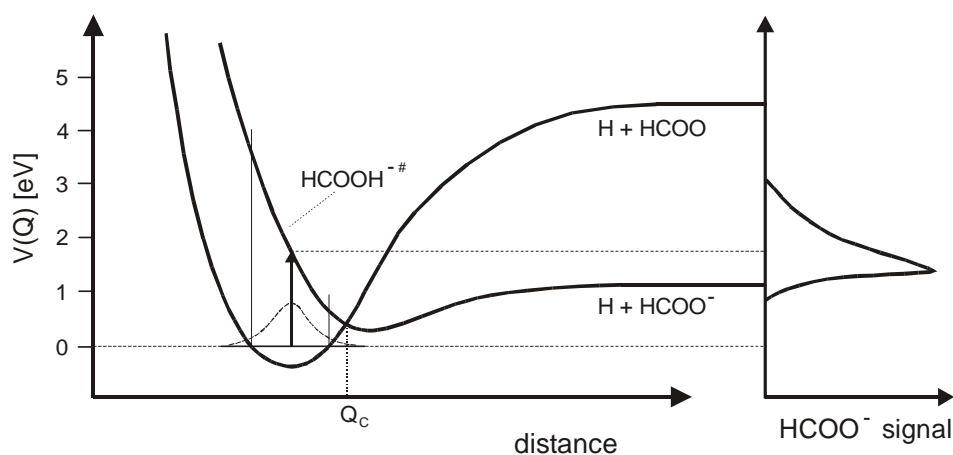
powstania jedynie jonu HCOO^- , przy czym widmo energetyczne tego jonu ma wyraźnie asymetryczny kształt. Formowanie anionów HCOO^- rozpoczyna się przy energiach elektronów ok. 1,15 eV, gwałtownie osiągając maksimum dla ok. 1,25 eV. Następnie natężenie prądu jonowego HCOO^- stopniowo maleje osiągając niemierzalną wartość dla energii elektronów ok. 3,0 eV. Asymetryczny kształt widma energetycznego dla rozważanego jonu można wyjaśnić w oparciu o hipotetyczny (oparty na danych eksperymentalnych) wykres krzywych energii potencjalnych dla neutralnego HCOOH i anionu HCOO^- (rys. 6). Asymetria wydajności procesu DEA do kwasu mrówkowego jest rezultatem wzajemnego przesunięcia krzywych energii potencjalnej dla neutralnego HCOOH i jego wzbudzonego jonu, a w szczególności obszaru gdzie możliwe są przejścia Francka-Conдона.



Rys. 5. Formowanie jonów ujemnych podczas procesu DEA do molekuł HCOOH [A2].

W badaniach transmisji elektronów obserwuje się każdy proces oddziaływania elektronu z molekułą, niekoniecznie prowadzący do powstania jonu ujemnego, czyli niejako badany jest cały obszar Francka-Conдона, gdzie możliwe jest przyłączenie elektronu. Proces DEA może być natomiast obserwowany tylko dla elektronów o energiach przewyższających próg energii

niezbędnej do dysocjacji molekuly. Wobec tego obserwowany przy niższych energiach elektronów gwałtowny wzrost wydajności formowania jonu HCOO^- wynika z konwolucji energii otwarcia kanału DEA i rozrzutu energetycznego wiązki elektronów. W tym przypadku otrzymane wyniki świadczą o wyższości metody EAS nad ETS. Podczas gdy widmo ETS dostarcza informacji na temat obszaru gdzie, możliwe są przejścia Francka-Condon badania DEA dają dodatkowo informację na temat dynamiki rozpadu molekuli. Dysocjacja krótkożyciowego jonu HCOOH^{\ddagger} jest uzależniona również od konkurującego z nią procesu samoodłączenia elektronu. Prawdopodobieństwo wystąpienia procesu samoodłączenia elektronu wzrasta wraz z energią elektronu, co prowadzi do tego, że proces DEA jest bardziej prawdopodobny dla mniejszych energii elektronu. Te dwa konkurujące kanały są odpowiedzialne za przesunięcie o 0,55 eV między maksimami obserwowanymi w EAS i ETS.



Rys. 6. Schematyczny diagram energii potencjalnej ilustrujący formowanie jonu HCOO^- [A2].

Wraz ze zwiększeniem liczby atomów w molekule zwiększa się również liczba rodzajów formowanych jonów. W przypadku molekuli kwasu octowego w wyniku procesu DEA powstaje dziewięć rodzajów anionów [A7]. Podobnie jak dla kwasu mrówkowego najwydajniej formowany jest jon powstały z odłączenia atomu wodoru od molekuli macierzystej - CH_3COO^- . Oszacowana wartość przekroju czynnego dla energii rezonansowej na formowanie tego jonu jest znacznie niższa od wartości geometrycznego przekroju czynnego, co stawia molekulę kwasu octowego w grupie molekuli słabo przyłączających elektron [A7]. W wykonanych eksperymentach nie wykryto jonu macierzystego kwasu octowego, który był obserwowany we wcześniejszych badaniach [Hadjiantoniou, 1973]. W eksperymentach, w których obserwowano ujemny jon macierzysty stosowano jednak

przynajmniej o dwa rzędy wielkości wyższe ciśnienia. Możliwe jest, że przy wyższych ciśnieniach wtórne zderzenia molekuł mogły spowodować transformację tymczasowego jonu macierzystego do konfiguracji, w której jest on stabilny lub metastabilny względem samoodłączenia elektronu.

Dla niskich energii wychwyty elektronu przez molekuly kwasu octowego może zachodzić przy dwóch po części nachodzących na siebie energiach rezonansowych (z maksimami przy 0,75 eV i 1,5 eV) prowadząc do powstania jonów CH_3COO^- , CH_2O_2^- oraz HCOO^- . Pozostałe jony fragmentaryczne formowane są w zakresie energii elektronów 9 – 11 eV. Dodatkowo anion tlenu jest również generowany z małą wydajnością dla rezonansu w zakresie energii 5 – 6 eV.

Dla molekuł kwasu mrówkowego i octowego wykonano także obliczenia *ab initio* uzyskując informacje o strukturze i stabilności anionów oraz o charakterze najniższych wolnych orbitali molekularnych. Z obliczeń wynika chociażby, że HCOOH ma ujemne powinowactwo elektronowe, a więc nie może przyłączyć dodatkowego elektronu formując stabilny termodynamicznie anion macierzysty [A2].

W przypadku CH_3COOH obliczenia pozwoliły przypisać niskoenergetyczne rezonanse do dwóch różnych stanów elektronowych tymczasowego jonu macierzystego z dodatkowym elektronem przebywającym na pierwszym wolnym (0,75 eV) oraz drugim wolnym (1,5 eV) orbitalu molekularnym. Przyłączenie elektronu przy wyższych energiach odbywa się poprzez wychwyty elektronu przez wzbudzoną elektronowo molekułę kwasu octowego [A7].

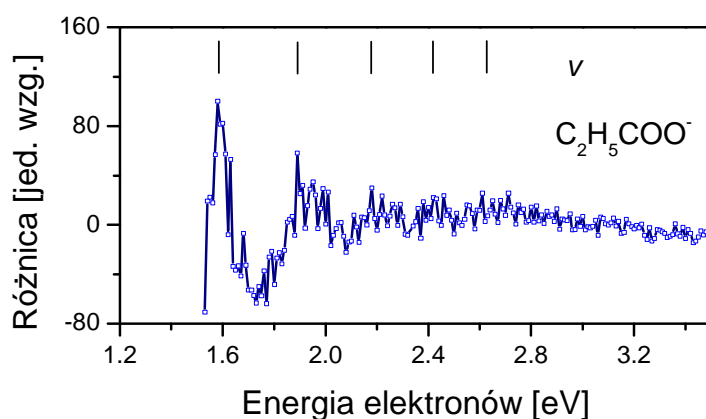
Dodatkowo w widmie energetycznym anionu molekuly macierzystej obu wspomnianych kwasów z oddysocjowanym wodorem (HCOO^- , CH_3COO^-) zaobserwowano pewną strukturę, o nieznanym pochodzeniu. Aby wyjaśnić tą kwestię oraz poznać kolejne procesy prowadzące do powstawania jonów ujemnych wykonano badania wychwyty elektronu przez kolejny (po mrówkowym i octowym) kwas organiczny – propionowy ($\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$). W zastosowanym przedziale energii elektronów oddziaływujących z badanymi molekułami (ok. 0 – 10 eV) zaobserwowano formowanie dziesięciu anionów [A8]. Również w przypadku przyłączenia elektronu do molekuly kwasu propionowego został oszacowany względny przekrój czynny na proces DEA dla najwydajniej generowanych jonów. Powstawanie jonów ujemnych z rozpatrywanej molekuly można scharakteryzować poprzez pięć głównych energii rezonansowych (ok. 0 eV, 1,5 eV, 4 eV oraz 7 eV i 9 eV).

Biorąc pod uwagę klasyfikację rezonansów, te przy niskich energiach (0 - 1,5 eV) są stowarzyszone z przyłączeniem elektronu do wolnych orbitali molekularnych. Pozostałe procesy DEA (dla energii większych od 4 eV) mogą być przypisane do wychwyty elektronu

do wzbudzonej elektronowo molekule. Dla kilku fragmentów ($C_3H_5O_2^-$, CHO_2^- , $C_2H_3O_2^-$, $C_2H_3^-$, $C_2H_2^-$) kształt krzywej wydajności formowania poszczególnych jonów dla rezonansu ok. 1,5 eV jest wyraźnie asymetryczny z gwałtownym wzrostem wydajności od strony małych energii (jak to ma miejsce w przypadku jonu $HCOO^-$ powstałego z kwasu mrówkowego) [A8]. Formowanie tych jonów można wytłumaczyć podobnie jak formowanie $HCOO^-$ z kwasu mrówkowego poprzez odpowiednie ułożenie krzywych energii potencjalnej molekule neutralnej i anionu. Najbardziej efektywnie formowany jest anion powstały poprzez rozerwanie wiązania O-H w macierzystym jonie krótkożyciowym z elektronem przyłączonym do większego fragmentu (reakcja odwodornienia). Ciekawa sytuacja jest także w przypadku formowania jonu $CH_2O_2^-$ podczas DEA do C_2H_5COOH . Jest on jonem ujemnym izomerycznym względem jego neutralnego odpowiednika – kwasu mrówkowego ($HCOOH$). Jak wykazały wcześniejsze badania [A2] kwas mrówkowy nie może związać elektronu tworząc stabilny jon. Z tego powodu można sądzić, że obie te molekule różnią się geometrią budowy.

Również w przypadku kwasu propionowego w widmie energetycznym jonu macierzystego z odłączonym atomem H obserwowano pewną strukturę widma energetycznego jonu. Aby zbadać te struktury szczegółowo wykonano oddzielne serie pomiarowe dla jonów $(M-H)^-$ (anion molekule kwasu (M) z odłączonym atomem wodoru H) z wiązką elektronową o rozrzucie energetycznym wynoszącym 60 meV. Aby uwypuklić istnienie tych struktur od otrzymanego w badaniach widma energetycznego odjęto teoretyczne dopasowanie gaussowskie do danych eksperymentalnych [A9]. W widmie energetycznym procesu DEA wierzchołek o gaussowskim kształcie oczekiwany jest dla sytuacji kiedy widmo energetyczne formowania jonu reprezentuje rzut gęstości oscylacyjnej funkcji falowej molekule na krzywą energii potencjalnej anionu (gdzie główną rolę mają oddziaływania o charakterze odpychającym - jak na rys. 1). Taka sytuacja ma miejsce np. dla molekul dwuatomowych, dla których wewnętrzne wzbudzenia fragmentu atomowego mogą być zaniedbane. Dla molekul wieloatomowych dysocjacja tymczasowego jonu macierzystego zwykle nie zachodzi wzdłuż części krzywej energii potencjalnej gdzie przeważa odpychanie między atomami wchodzącymi w skład molekule. Dla takiego przypadku możliwe są wewnętrzne wzbudzenia w jonie TNI. Po wykonaniu opisanej procedury w widmach energetycznych anionów $(M-H)^-$ obserwuje się wyraźnie dodatkowe wierzchołki [A9]. Dla przykładu na rys. 7 przedstawiono otrzymane widmo dla $C_2H_5COO^-$. Obserwowana energetyczna odległość między wierzchołkami struktury (maksimami) widma dla jonu $HCOO^-$ (z kwasu mrówkowego) wynosi 340 ± 60 meV. Dla jonu $(M-H)^-$ powstałego z kwasu

octowego odstepy energetyczne między maksimami są równe: 340 ± 60 meV, 320 ± 60 meV i 300 ± 60 meV, a dla kwasu propanowego: 310 ± 60 meV, 270 ± 60 meV, 250 ± 60 meV. Zaobserwowane zmniejszanie odstepów energetycznych między kolejnymi maksimami dla danego jonu można wytłumaczyć poprzez anharmoniczność oscylacji. Dodatkowo widać, że odstepy energetyczne maleją wraz ze wzrostem masy molekuly, co jest charakterystyczne dla oscylacji molekuly. Jako, że formowanie omawianych jonów zachodzi poprzez rozerwanie wiązania O-H w grupie hydroksylowej, zaobserwowane struktury można by przypisać do wzbudzeń oscylacyjnych $\nu(\text{OH})$ w macierzystym jonie krótkozyciowym. Sprawdzenie tej hipotezy wymaga odpowiednich badań struktury oscylacyjnej molekuly rozpatrywanych kwasów organicznych.



Rys. 7. Różnica między dopasowaniem gaussowskim do danych a danymi eksperymentalnymi dla formowania jonu $\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^-$ w procesie DEA do kwasu propionowego [A9].

Z faktu, że reakcja odwodornienia jest dominującym procesem podczas DEA do wszystkich badanych kwasów organicznych wynikają ważne implikacje związane z uszkodzeniami radiacyjnymi. Otóż elektrony z niskimi energiami mogą powodować uwalnianie mobilnych i wysoce reaktywnych rodników wodorowych. Ze względu na swą reaktywność rodniki te mogą być następnie wykorzystane w różnych reakcjach prowadzących np. do generacji OH i/lub powodować uszkodzenia np. DNA.

Dla wszystkich anionów obserwowanych w badaniach procesów wychwytu elektronu przez molekuly kwasów organicznych przeprowadzono dyskusję bilansu energetycznego oraz możliwych kanałów reakcji prowadzących do ich powstania [A2,A7,A8].

3.5. Badania przyłączenia elektronu do molekuł związków wykrytych w atmosferze ziemskiej.

Z tematyką fizyki i chemii atmosfery ziemskiej wiążą się badania wychwytu elektronu przez molekuly takie jak SF₅CF₃, CHClF₂ czy CH₃CN [A1, A4, A5].

Związek SF₅CF₃ został wykryty w stratosferze w koncentracji wynoszącej 0,12 ppt. Stężenie tej substancji systematycznie rośnie o 6% w skali roku [Sturges, 2000]. Ze względu na własności absorpcji promieniowania podczerwonego SF₅CF₃ zaliczany jest do najbardziej efektywnych gazów cieplarnianych. SF₅CF₃ jest związkiem o małej aktywności chemicznej, z tego powodu jego egzystencja w atmosferze może być dość długa. Ze względu na niewielkie prawdopodobieństwo rozpadu tego związku podczas fotolizy rozważane są inne mechanizmy (reakcje jonowo i rodnikowo – molekularne) prowadzące do rozpadu tego związku. Z tego powodu badanie oddziaływania z powolnymi elektronami dostarcza wartościowych informacji na temat czasu życia rozważanego związku w atmosferze.

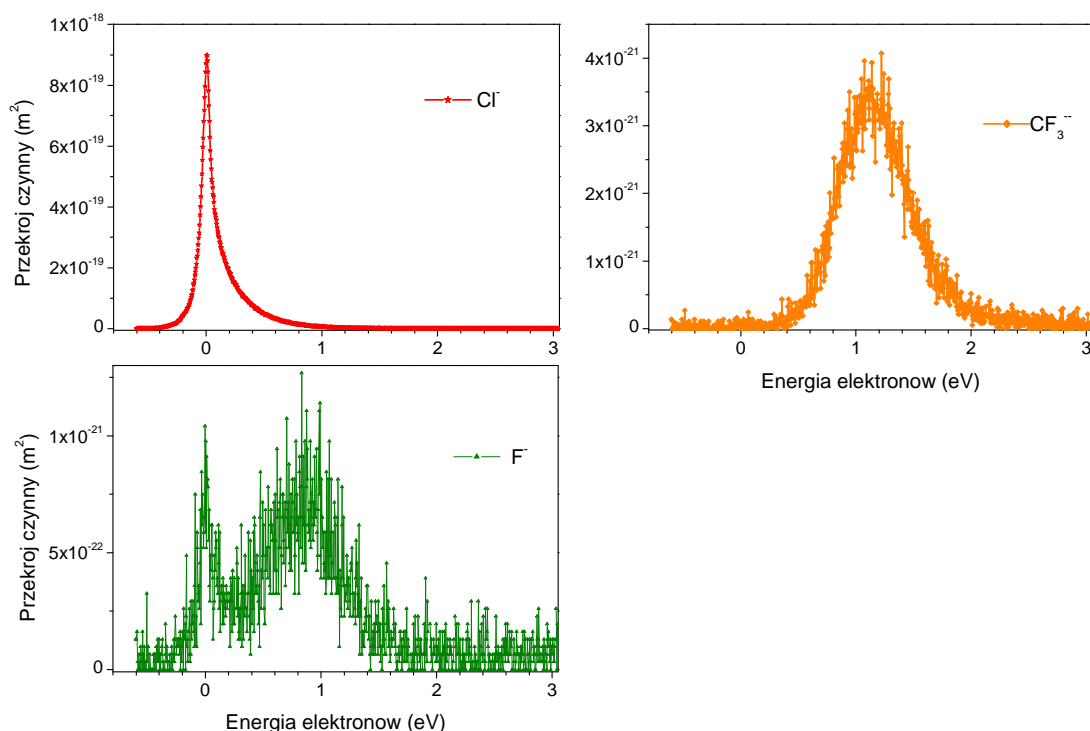
Wcześniejsze badania [Kennedy, 2001] oddziaływania wiązki elektronów z SF₅CF₃ przy użyciu komory dryfowej pokazały, że związek ten bardzo efektywnie przyłącza elektrony termalne ze stałą szybkości wychwytu wynoszącą $k = (7,7 \pm 0,6) \times 10^{-8} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ co stanowi 25% wartości tej stałej dla SF₆ (molekuly o jednym z największych przekrojów czynnych na wychwyty elektronu). W tych badaniach zaobserwowano jedynie formowanie jonów SF₅⁻.

Przeprowadzone eksperymenty [A1] pokazały że wychwyty elektronów przez cząsteczki SF₅CF₃ niemal wyłącznie prowadzi do generowania jonu SF₅⁻, ale zaobserwowano również niewykryte w badaniach Kennedyego i Mayhewa [Kennedy, 2001] niewielkie natężenia prądów jonowych CF₃⁻ i F⁻ (rys. 8). Wydajność formowania wykrytych jonów odzwierciedlają stosunki prądów jonowych SF₅⁻, CF₃⁻ i F⁻ wynoszące 1:0,004:0,0007.

Dla wszystkich zmierzonych jonów podano pierwsze oszacowane względne przekroje czynne na formowanie wykrytych jonów w procesie dysocjacyjnego przyłączenia elektronu do SF₅CF₃ [A1].

Badania pokazały, że jon SF₅⁻ formowany jest podczas oddziaływania SF₅CF₃ z elektronami o energiach około 0 eV, w dość szerokim rezonansie (sygnał jonowy SF₅⁻ mierzony jest nawet dla energii elektronów około 1,2 eV). Pozostałe wykryte jony są tworzone podczas rezonansowego wychwytu elektronu o energiach 1,1 eV dla jonu CF₃⁻ oraz 0 eV i 0,9 eV dla jonu F⁻. Do ciekawych wniosków prowadzą rozważania termodynamiczne

dotyczące reakcji prowadzących do powstawania zaobserwowanych w badaniach jonów. Biorąc pod uwagę dostępne wartości standardowej entalpii formowania neutralnej molekuly CF_3 ($\Delta_f H_0 = -470,28 \text{ kJ/mol}$ lub $-429 \pm 30 \text{ kJ/mol}$) [Nist, 2000] otrzymuje się energię dysocjacji $D(\text{SF}_5\text{-CF}_3)$ o wartościach $3,5 \text{ eV}$ lub $3,94 \pm 0,31 \text{ eV}$. Obserwacja jonów SF_5^- przy energii elektronów około 0 eV faworyzuje mniejszą energię dysocjacji SF_5CF_3 , a co za tym idzie mniejszą wartość $\Delta_f H_0$ dla CF_3 .



Rys. 8. Widma energetyczne jonów formowanych podczas wychwytu elektronu przez molekulę SF_5CF_3 [A1].

Ze względu na brak danych termodynamicznych dla dysocjacji SF_5CF_3 , podczas której formowany jest atom F niemożliwe jest bezpośrednie wyjaśnienie istnienia dwóch rezonansów prowadzących do powstania jonu F. Rozpatrując znane wartości energii dysocjacji $D(\text{SF}_5\text{-F})$ w molekule SF_6 i $D(\text{CF}_4\text{-F})$ w CF_4 , można dojść do konkluzji, że F formowany jest poprzez rozerwanie wiązania z siarką dla rezonansu przy 0 eV i z węglem dla rezonansu $0,9 \text{ eV}$, a energia dysocjacji $D(\text{SF}_5\text{CF}_2\text{-F}) < 3,8 \pm 0,1 \text{ eV}$, oraz $D(\text{CF}_3\text{SF}_4\text{-F}) < 3,4 \text{ eV}$ [A1].

Bazując na oszacowanych względnych przekrojach czynnych wyliczono również absolutny przekrój czynny i stałe szybkości reakcji wychwytu [A1]. Otrzymane wartości tych wielkości wykazują dużą zgodność z wynikami wcześniejszych badań (w zakresie do ok. 1

eV) [Chen, 1982]. W badaniach tych [Chen, 1982] wykryto jednak dodatkowo szeroki rezonans z maksimum przy energii 3,5 eV. Rezonans ten nie był obserwowany w eksperymentach opisanych w publikacji [A1].

Wychwył elektronu przez SF₅CF₃ ma charakter czysto dysocjacyjny. Z tego powodu można wnioskować, że średni czas życia tego związku w atmosferze będzie znacząco krótszy niż SF₆.

Kolejnym badanym związkiem mającym znaczenie w procesach zachodzących w atmosferze ziemskiej był CHF₂Cl [A5]. Związek ten stał się jednym z substytutów dla chlorofluoroalkanów (CFC) po tym jak wykryto ich destrukcyjny wpływ na warstwę ozonową Ziemi [Wayne, 1991]. Ostatnie obliczenia wykazały jednak, że CHF₂Cl stanie się niedługo dominującym źródłem atomowego chloru w stratosferze [Energie, 1990]. Proces DEA dla tego freonu występuje również w górnej warstwie atmosfery i dane kinetyczne (np. przekroje czynne lub stałe szybkości reakcji) są niezbędne do modelowania zachodzących w atmosferze reakcji chemicznych. We wcześniejszych badaniach wychwył elektronu przez CHF₂Cl otrzymano maksymalne wartości przekroju czynnego (od 2×10⁻¹⁸ do 4×10⁻¹⁹ cm²) dla rezonansu przy energii 1,1 eV oraz wykryto formowanie trzech jonów ujemnych: Cl⁻, F⁻ i H⁻ [Brüning, 2000; Aflatooni, 2001]. W przeprowadzonych badaniach [A5] zweryfikowano rodzaje formowanych anionów i energie rezonansowe, przy jakich są one generowane jak również oszacowano wartości przekrojów czynnych na powstawanie jonów.

Przy zastosowaniu aparatury z wiązką elektronów o rozrzucie energetycznym 150 meV wykryto cztery aniony (Cl⁻, F⁻, CFCI⁻ i CF₂⁻) [A5]. Podobnie jak we wcześniejszych pracach [Brüning, 2000] otrzymane rezultaty wskazują, że najbardziej wydajnie formowany jest jon Cl⁻, przy czym zaobserwowano dla tego jonu dwie energie rezonansowe 0 i 1,1 eV. Dostępne dane termodynamiczne określają próg energetyczny na formowanie anionu chloru na 0,14 eV, czyli powyżej obserwowanego rezonansu. Z tego powodu formowanie jonu Cl⁻ dla energii ok. 0 eV jest prawdopodobnie stowarzyszone z przyłączeniem elektronu do oscylacyjnie wzbudzonej molekuly CHF₂Cl. Oszacowany przekrój czynny na formowanie Cl⁻ przy energii 1,1 eV ma wartość 2×10⁻¹⁹ cm² i jest mniejszy od wartości otrzymanych we wcześniejszych badaniach [Brüning, 2000; Aflatooni, 2001]. Energie rezonansowe oraz przekrój czynny na formowanie kolejnego pod względem wydajności anionu F⁻ pokrywają się z wcześniejszymi wynikami [Brüning, 2000]. W przeciwieństwie do poprzednich prac nie wykryto jonu H⁻, którego wydajność formowania powinna (na podstawie wcześniejszych wyników [Brüning, 2000]) być porównywalna z wydajnością generacji jonu F⁻. W eksperymentach obserwowano natomiast dodatkowo dwa jony dotychczas niewykryte. Są to CFCI⁻ oraz CF₂⁻, podczas

formowania, których możliwe jest także powstawanie atomowego wodoru, co sugerowałoby możliwość powstawania ujemnego jonu wodoru. Przekrój czynny na formowanie tych dwu jonów ma wartości $\sim 10^{-21} \text{ cm}^2$. Bazując na całkowitym przekroju czynnym obliczono współczynniki szybkości reakcji dla DEA do rozpatrywanej molekuly [A5].

Kolejnym badanym związkiem z grupy „atmosferycznej” był acetonitryl (CH_3CN) [A4]. Związek ten bierze udział w reakcjach chemicznych w atmosferze oraz służy również jako marker spalania biomasy [Laat, 2001]. Jednoczesne pomiary zawartości CO i acetonitrylu mogą być użyte do wyznaczenia stosunku między ilością spalanej biomasy i paliw kopalnych. Jest to kluczowe zagadnienie z punktu widzenia efektu cieplarnianego. Acetonitryl jest również ważną molekułą odkrytą w przestrzeni międzygwiazdnej, gdzie syntetyzowany jest podczas różnorodnych reakcji chemicznych. Z tego powodu związek ten jest uznawany jako jeden z fundamentalnych przy powstawaniu aminokwasów i ważny prekursor w badaniach nad powstaniem życia biologicznego na Ziemi [Brack, 2000]. Interesujące są więc badania mechanizmów prowadzących do dysocjacji CH_3CN poprzez oddziaływanie z fotonami, elektronami i powierzchniami substancji. Przyłączenie elektronu do acetonitrylu było już wcześniej badane i opisane w kilku pracach naukowych [Tsuda, 1970; Stockdale, 1973]. W pracach tych pojawiło się kilka nieścisłości, jak choćby energetyczne położenie rezonansów czy obserwacja jonu macierzystego.

Aby rozwiązać nieścisłości w przeprowadzonych badaniach przyłączenia elektronu do tej molekuly zastosowano wiązkę elektronów o najmniejszym (w porównaniu z poprzednimi eksperymentami) rozrzucie energetycznym – 140 meV. Analizując wyniki pomiarów po raz pierwszy oszacowano parcjalne przekroje czynne na proces DEA dla wszystkich obserwowanych anionów [A4]. Badania wykazały, że przyłączenie elektronu do acetonitrylu jest procesem czysto dysocjacyjnym, podczas którego formowane były następujące aniony: CH_2CN^- , CHCN^- , CCN^- , CN^- i CH_3^- . Nie obserwowano natomiast jonu macierzystego, którego detekcja we wcześniejszych pomiarach [Stockdale, 1973] tłumaczona była poprzez przyłączenie elektronu do klastrów acetonitrylu [Heni, 1996]. Dla energii elektronów poniżej 5 eV najbardziej wydajnie formowane są jony powstałe podczas fragmentacji, w której z anionu molekuly macierzystej odłączane są atomy lub cząsteczka wodoru (CH_2CN^- , CHCN^-). Oba te jony mają podobną energię pojawiania i podobny kształt widma energetycznego, ale przekrój czynny na formowanie anionu powstałego po odłączeniu H_2 jest dwa rzędy wielkości mniejszy niż dla CH_2CN^- . Dla niskich energii rezonansowych obserwowano również powstawanie jonu CN^- [A4].

Dla wyższych energii (> 6 eV) elektronów oddziaływujących z molekułami acetonitrylu formowane są cztery aniony (bez CH_2CN^-). Formowanie CCN^- wymaga rozerwania wszystkich wiązań C-H w molekuł macierzystej, z tego powodu energia pojawiania tego jonu ma stosunkowo dużą wartość - 7,8 eV [A4]. Profile przekrojów czynnych dla wszystkich obserwowanych w tym przedziale energii jonów sugerują, że te jony fragmentacyjne mogą pochodzić od serii związanych ze sobą procesów DEA.

Aby lepiej poznać procesy fragmentacyjne wykonano również obliczenia kwantowo-mechaniczne, które dostarczyły informacji na temat orbitali molekularnych czy powinowactwa elektronowego fragmentów uwikłanych w proces DEA [A4]. Dzięki otrzymanym wynikom wytłumaczono chociażby mały przekrój czynny na formowanie jonu CN^- . Dysocjacja na fragmenty CN^- i CH_3 w elektronowych stanach podstawowych jest wzbroniona i może nastąpić tylko poprzez predysocjację jonu macierzystego. Z tego powodu przekrój czynny na formowanie CN^- dla małych energii (< 6 eV) elektronów jest mały – rzędu 10^{-25} m². Dla wszystkich „niskoenergetycznych” rezonansów eksperymentalne energie pojawiania pokrywały się z obliczonymi na podstawie danych termodynamicznych.

3.6. Wychwył elektronu przez molekuły związków nitro.

W ramach badań wychwył elektronu przez molekuły wykonano też pomiary przyłłączenia elektronu do najprostszych związków zawierających grupę nitrową (NO_2). Wśród tych substancji znalazły się nitrometan (CH_3NO_2), nitroetan ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$) i nitrobenzen ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$) [A3, A6, A10]. Związki te mają szerokie zastosowania jako substancje wybuchowe i paliwa. Ponadto są modelowymi związkami zawierającymi grupę nitrową, posiadającymi stosunkowo duży moment dipolowy (> 3 D). Duża polarność tych molekuł stanowi dodatkową inspiracją do zajęcia się tymi molekułami. Badania wiązania elektronu do takich molekuł pokazały, że dodatkowy (przyłłączony) elektron jest z nimi związany słabymi wiązaniami o charakterze dipolowym, a przyłłączenie elektronu do molekuły polarnej powoduje duże zamiany w geometrii powstałego anionu [Compton, 1996]. Aniony takiego typu były obserwowane np. w reakcjach transferu ładunku między polarnymi molekułami a atomami rydbergowskimi oraz w wychwył swobodnych elektronów przez rozprężający się z wysokiego ciśnienia gaz [Hendricks, 1996]. Ciekawym było, czy w warunkach eksperymentu formowane będą aniony z wiązaniem dipolowym.

Formowanie jonów ujemnych z wymienionych powyżej związków z grupą nitrową było badane wcześniej [Jäger, 1959; Jäger, 1967; Modelli, 2001; Tsuda, 1969, Walker, 2001], ale

w pracach opisujących te badania istnieją rozbieżności w zakresie typu formowanych jonów jak również wartości energii rezonansowych.

Próbując rozwikłać przyczyny różnic w wynikach badano formowanie jonów ujemnych z tych związków stosując aparaturę o wyższej czułości i mniejszym rozrzucie energetycznym wiązki elektronów (140 meV dla nitrometanu oraz 120 meV – dla nitrometanu i nitrobenzenu). Dla wykrytych jonów oszacowano względne przekroje czynne na procesy DEA [A3, A6, A10].

Przyłączenie elektronu do nitrometanu prowadzi do powstania następujących jonów: NO_2^- , O^- , OH^- , CN^- , CNO^- , CH^- , NO^- [A3]. W eksperymentach potwierdzono formowanie jonów ujemnych przy wszystkich dotychczas wyznaczonych energiach rezonansowych, jak również wykryto nowe rezonanse. Dla przykładu dla jonu NO_2^- dotychczasowe rezultaty wskazywały na DEA dla energii 0,6 eV [Modelli, 2001], a w przeprowadzonych eksperymentach pojawiły się rezonanse przy energiach 0,62 eV, ~5 eV oraz ~8 eV [A3].

Podczas gdy generacja anionów NO_2^- , O^- jest wynikiem prostego przełamania wiązania w krótkożyciowym jonie macierzystym nitrometanu to formowanie takich jonów jak OH^- , CNO^- , CH^- , NO^- i CN^- wymaga rozerwania kilku wiązań i reorganizacji molekuly, a więc wymaga dostarczenia do molekuly większej energii. Dziwną więc może wydawać się sytuacja, że jony OH^- i CNO^- są formowane podczas DEA do nitrometanu przy energiach bliskich 0 eV. Jak wynika z termodynamicznej analizy reakcji prowadzących do powstania OH^- są one endotermiczne i wymagają dostarczenia energią wynoszącej przynajmniej 1 eV [A3]. Z tego powodu rozważono następujące kanały generacji jonu OH^- : (a) DEA do wibracyjnie wzbudzonej molekuly CH_3NO_2 , (b) DEA do ewentualnych zanieczyszczeń badanej próbki nitrometanu i (c) reakcje jonowo-molekularne. W rozważaniach odrzucono punkty b i c. Jedynym znanym związkiem, z którego podczas procesu DEA formowany jest jon OH^- przy energiach bliskich 0 eV jest H_2O_2 , który nie jest potencjalnym zanieczyszczeniem badanej próbki nitrometanu. Ciśnienie w komorze źródła jonów jest także o kilka rzędów za małe by OH^- był formowany w reakcjach jonowo-molekularnych. Natomiast prawdopodobieństwo posiadania przez molekulę nitrometanu energii wewnętrznej przekraczającej termodynamiczny próg na powstanie OH^- jest większe od 0,045 [A3]. Z tego też powodu jedynym logicznym wytłumaczeniem powstawania OH^- przy małych energiach rezonansowych jest proces DEA do wibracyjnie wzbudzonej molekuly CH_3NO_2 . Podobnie można wytłumaczyć również proces powstawania jonu CNO^- . Analizując bilans energetyczny poszczególnych kanałów wychwytu elektronu przez molekuly CH_3NO_2 oszacowano standardowe entalpie formowania CH_3NO oraz rodnika CNO , których to wartości nie

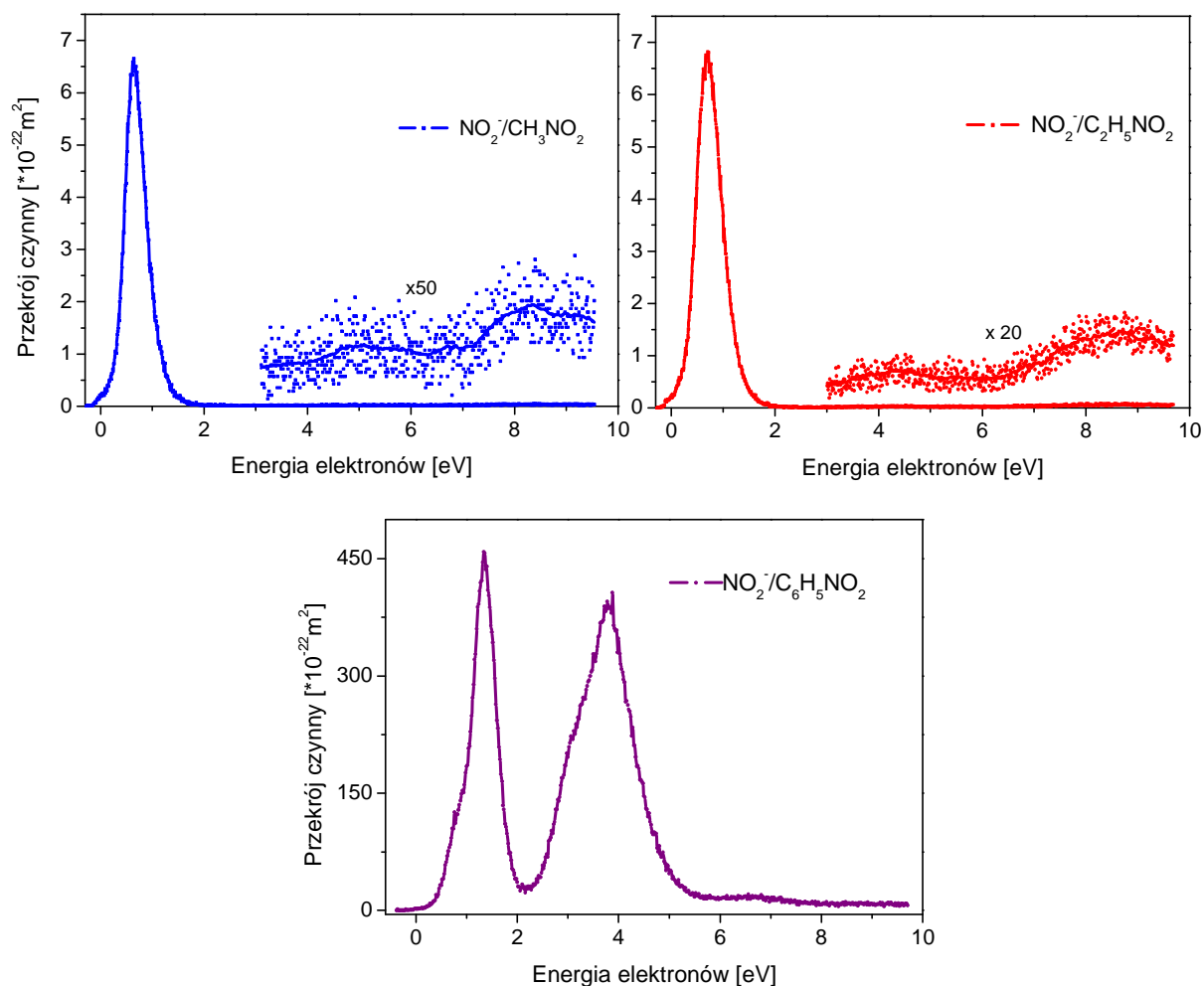
podawały żadne tabele ($\Delta H_f^0(\text{CH}_3\text{NO}) \leq 129 \pm 30 \text{ kJmol}^{-1}$ oraz $\Delta H_f^0(\text{CNO}) \leq -790 \pm 30 \text{ kJmol}^{-1}$) [A3].

Dla nitroetanu wykryto osiem anionów fragmentacyjnych (NO_2^- , $\text{C}_2\text{H}_3\text{NO}_2^-$, O^- , OH^- , CN^- , CNO^- , HCN^- , NO^-) [A6]. W porównaniu do wcześniejszych badań [Jäger, 1967; Tsuda, 1969], w przeprowadzonych pomiarach obserwowano formowanie dwóch niewykrytych wcześniej anionów HCN^- i NO^- , nie wykrywając jednocześnie jonu CH_2NO_2^- , którego detekcję potwierdził wcześniej jeden z zespołów badawczych [Tsuda, 1969]. Generalnie otrzymane w wykonanych pomiarach wartości przekrojów czynnych na formowanie jonów ujemnych z tej molekuly są mniejsze od otrzymanych we wcześniejszych badaniach (wyjątkiem od tej reguły jest jon $\text{C}_2\text{H}_3\text{NO}_2^-$) [A6, Jäger, 1967]. Na uwagę zasługuje fakt, że przekroje czynne na formowanie jonów ujemnych poprzez proste przełamanie wiązań (NO_2^- , O^-) mają podobne profile i wartości zarówno dla nitrometanu jak i nitroetanu. Sugeruje to podobne mechanizmy formowania anionów podczas wychwytu elektronu przez te dwie molekuly.

Kontynuując badania wykonano pomiary wychwytu elektronu dla najprostszego związku aromatycznego zawierającego grupę nitrową – nitrobenzenu [A10]. Ze względu na inną strukturę tego związku od nitrometanu i nitroetanu w badaniach wykryto liczne możliwe kanały dysocjacji prowadzące do formowania aż 33 typów anionów. Zmierzono również prądy jonowe 13 rodzajów jonów nieobserwowanych we wcześniejszych pracach [Jäger, 1967; Modelli, 2001; Compton, 1968], nie wykrywając przy tym generacji 2 typów jonów [A10]. Wykryto również wiele nowych możliwych energii rezonansowych prowadzących do powstawania obserwowanych jonów. Ze względu na rozmiary molekuly, i jej możliwości do wykorzystania nadmiaru energii przyłączanego elektronu na wewnętrzne wzbudzenia w molekule w badaniach obserwowano także jon macierzysty nitrobenzenu [A10].

W procesie wychwytu elektronu do związków nitro na szczególną uwagę zasługuje fakt formowania jonu NO_2^- . W przypadku nitrobenzenu występuje aż pięć rezonansowych energii elektronów, przy których jon NO_2^- może być formowany. Najsilniejsze rezonanse występują dla energii elektronów wynoszących 1,4 eV i 3,8 eV a słabsze dla energii: 0,7 eV; 3,1 eV i 6,6 eV [A10]. Ten sam anion dla wychwytu elektronu przez nitrometan jest formowany dla energii 0,62 eV; ~5 eV oraz ~8 eV [A3], a dla nitroetanu energie te wynoszą 0,75 eV; 4,5 eV oraz 8,5 eV [A6]. Ten przykład przedstawia jedną z zalet badań wychwytu elektronu. Analizując widmo energetyczne lub przekrój czynny jednego jonu (w tym przypadku NO_2^-) można otrzymać informację z jakiego związku dany jon powstał. Metoda ta została wykorzystania do wykrywania związków z grupą nitrową – materiałów wybuchowych

[Laramee, 1996]. Przekroje czynne na formowni tego jonu z poszczególnych związków są przedstawione na rysunku 9 [A3, A6, A10].



Rys. 9. Formowanie jonu NO_2^- podczas wychwytu elektronu przez molekuly nitrometanu, nitroetanu i nitrobenzenu [A3, A6, A10].

W pracach [A3, A6, A10] szeroko opisane są również reakcje fragmentacji prowadzące do powstawania poszczególnych jonów jak również bilanse energetyczne tych reakcji.

3.7. Wytwarzanie jonów ujemnych w procesie ujemnej jonizacji powierzchniowej.

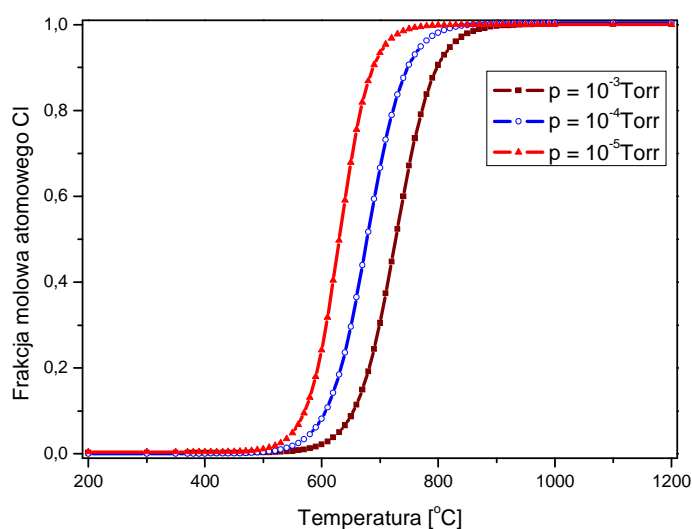
W ramach badań jonizacji w procesie NSI zbudowano nowy spektrometr mas ze specjalnym źródłem jonów ujemnych przystosowanym do badań próbek gazowych [A11,A12]. Źródło jonów zostało opisane wcześniej w rozdziale dotyczącym stosowanej w badaniach aparatury naukowej.

Pierwszym związkem, dla którego analizowano wychwytywanie elektronu był chlorometan (CH_3Cl). Związek ten, ze względu na brak efektu pamięci w układzie próżniowym spektrometru oraz stosunkowo łatwym jego otrzymywaniem po odpowiedniej preparatyce badanej próbki, np. wody, jest stosowany w badaniach izotopowych chloru [Eggenkamp, 1995]. W pracy [A11] wyjaśniono proces powstawania ujemnych jonów chloru podczas procesu DEA do chlorometanu (CH_3Cl). Bazując na bilansie energetycznym procesu wychwytywania elektronu z powierzchni katody, dysocjacyjne przyłączenie elektronu do atomu chloru musi zachodzić dwuetapowo:



gdzie: E_{DS} to energia dysocjacji chlorometanu, E_a – powinowactwo elektronowe chloru, a φ to praca wyjścia elektronu z materiału katody.

Najpierw chlorometan ulega dysocjacji, a następnie atom chloru przyłącza elektron. Fakt dysocjacji chlorometanu został potwierdzony przez teoretyczne obliczenia z wykorzystaniem metod fizyki statystycznej [A11]. Obliczenia wykazały, że przy stosowanych w komorze źródła jonów ciśnieniach gazu i temperaturach powyżej 900°C zdecydowana (99,8%) większość molekuł chlorometanu ulega dysocjacji (rys. 9).



Rys. 9. Frakcja molowa atomowego chloru w fazie gazowej w funkcji temperatury chlorometanu dla trzech typowych ciśnień w komorze jonizacyjnej [A11].

Stopień jonizacji ujemnej zależy od pracy wyjścia elektronu z katody, temperatury katody oraz powinowactwa elektronowego molekuly. Aby wydajność formowania jonów ujemnych była duża należy stosować katody z materiału o stosunkowo niskiej pracy wyjścia. W eksperymentach zaobserwano również, że dla formowania jonu ujemnego chloru istnieje optymalna temperatura, przy której jon ten jest najwydajniej generowany [A11]. Aby wyjaśnić istnienie tej temperatury należy wziąć pod uwagę procesy występujące na gorącej katodzie: adsorpcję, dysocjację i desorpcję, a co za tym idzie czas przebywania molekuly na rozgrzanej katodzie. Czas pozostawiania molekuly na katodzie rośnie ze spadkiem temperatury katody. Optymalna temperatura, przy której występuje największa wydajność DEA jest określona poprzez odpowiednie dobranie czasu przebywania molekuly na katodzie z szybkością i stopniem dysocjacji [A11].

Dodatkowo w czasie badań okazało się, że prąd jonowy Cl^- nie zanikał wraz z zamknięciem dopływu chlorometanu do źródła jonów. Dla katody wykonanej z wolframu torowanego (W/Th) stosunek natężenia prądu jonowego Cl^- po 5 minutach od zaprzestania dozowania gazu (do źródła jonów) do natężenia prądu jonowego Cl^- w czasie dozowania wynosił 0,1. Występowanie tła wytłumaczono poprzez formowanie na ściankach źródła HCl (związku o dużym efekcie pamięci) i stosunkowo dużym przekroju czynnym na generację anionu chloru. Aby zmniejszyć tło należało obniżyć temperaturę źródła, zmniejszając w ten sposób powierzchnię, na której HCl mógł być formowany. W eksperymentach stosowano cztery rodzaje materiałów katody: W99Th1, W75Re25, Hf97,5Zr2,5 oraz Mo52,5Re47,5. W tabeli 1 przedstawiono otrzymane wyniki dla poszczególnych materiałów katody. Tabela zawiera dane na temat pracy wyjścia elektronu z poszczególnych typów katody (ϕ), optymalną temperaturę pracy katody T_{opt} , przy której otrzymano maksymalny sygnał jonowy I_{max} oraz stosunek natężeń prądów jonowych I_b/I_o gdzie I_b to natężenie po 10 s od chwili zaprzestania dozowania chlorometanu, a I_o to natężenie podczas dozowania chlorometanu. Najlepszą wydajność formowania anionu chloru osiągnięto dla katody W99Th1, ale występowanie wysokiego tła wykluczyło użyteczność tego materiału w analizach izotopów chloru. Najlepszym materiałem, który cechuje dobra wydajność jonizacji, niska temperatura pracy oraz długi okres działania jest stop Mo52.5Re47.5.

Konstrukcja nowego źródła jonów oraz poznanie procesu jonizacji ujemnej chlorometanu zaowocowały opracowaniem nowej metody badawczej dla analizy składu izotopowego chloru [A12,A13]. Dotychczas powszechnie używaną metodą w tego typu badaniach była spektrometria mas jonów dodatnich powstałych podczas jonizacji elektronami chlorometanu [Eggenkamp, 2004, Rosenbaum, 2000]. W zależności od energii elektronów w takim procesie

mogą zajść różne procesy fragmentacyjne, prowadzące do powstania 14 typów jonów dodatnich, z których dwa o stosunku m/z wynoszącym 50 i 52 (jony macierzyste z izotopami ^{35}Cl i ^{37}Cl) mają zastosowanie w pomiarach. Ze względu na to, że dla jonizacji dodatniej dwa typy jonów mogą mieć $m/z = 50$ ($\text{CH}_3^{35}\text{Cl}^+$ oraz $\text{CH}^{37}\text{Cl}^+$) w obliczeniach ($\delta = [(R_s/R_r) - 1]$, gdzie R_s i R_r są stosunkami izotopowymi $^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$ odpowiednio w próbce i wzorcu) potrzeba wprowadzać poprawkę do zmierzonej wartości delty. Ponadto różnorakie procesy jonizacyjne mogą prowadzić do nakładania się na siebie wiązek jonowych o tym samym stosunku m/z. Z tych powodów wartości δ są mierzone (przy użyciu jonizacji dodatniej) z dokładnością około 0.1‰.

Tabela 1. Materiały katody i komory jonizacyjnej oraz odpowiadające im praca wyjścia elektronu (ϕ), typowe warunki pracy (maksymalny sygnał jonowy I_{max} optymalna temperatura T_{opt} , stosunek prądów jonowych tła i podczas dozowania chlorometanu I_b/I_o)[A11].

Materiał katody	ϕ [eV]	I_{max} [V]	T_{opt} [°C]	I_b/I_o
W99Th1	2.63	21	1800	0.5
W75Re25	4.55	0.8	1000	0.1
Hf97.5Zr2.5	3.55	4.9	900	0.1
Mo52.5Re47.5	4.23	3.4	900	0.1
Ta	4.25			

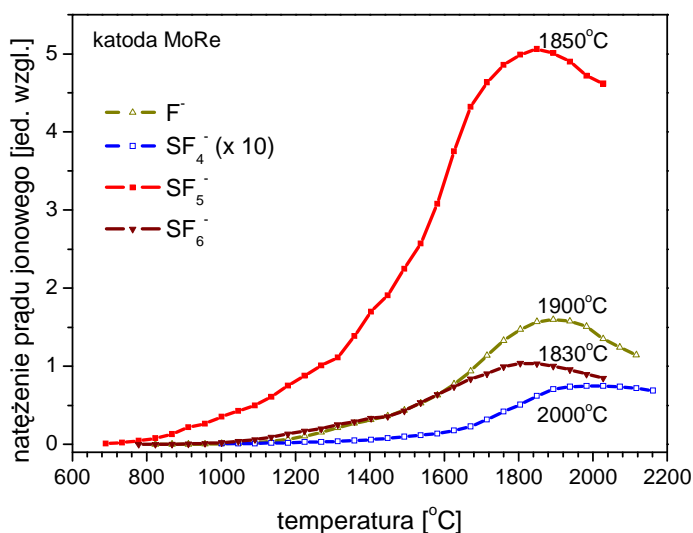
Dzięki zastosowaniu źródła jonów opisanego w publikacji [A11,A12] osiągnięto dużą dokładność pomiarową stosunków izotopowych chloru - rzędu 0,005‰. Czułość metody pozwoliła na stosowanie mniejszych ciśnień analizowanego gazu w układzie. Ze względu na to, że w wyniku wychwytu elektronu z żarzonego włókna generowane są praktycznie tylko jony ujemne Cl^- , znacznie uproszcilo się widmo masowe chlorometanu. W eksperymentach wykryto tylko śladowe ilości jonów CN^- oraz CO^- . Selektywność wytwarzania jonów Cl^- w spektrometrze umożliwia także analizę izotopową próbek CH_3Cl zawierających zanieczyszczenia. Metoda ta może być również stosowana w badaniach izotopowych i wychwytu elektronu przez związki i fragmenty o stosunkowo dużym powinowactwie elektronowym.

Zbudowaną aparaturę zastosowano również do badania generacji jonów ujemnych z sześciofluorku siarki (SF_6) [A14]. Związek ten jest związkiem antropogenicznym o szerokich zastosowaniach przemysłowych. Ze względu na swoje własności fizykochemiczne (niska

przewodność elektryczna, niepalność,) jest szeroko stosowany np. w elektroenergetyce jako dielektryk i substancja gasząca łuk elektryczny.

SF₆ jest jedną z substancji mających wpływ na efekt cieplarniany. Przyjmuje się, że wpływ molekuly SF₆ na efekt cieplarniany jest 23900 razy większy niż wpływ molekuly CO₂ [Forster, 2007]. Pomiar zawartości SF₆ w atmosferze wykazują stały wzrost koncentracji tego związku o 0.2 ppt rocznie do obecnej wartości ponad 7 ppt. Co więcej, molekuly SF₆ są wyjątkowo stabilne i przez to cechuje je długi czas życia w atmosferze oceniany na 800–3200 lat [Ravishankara, 1993]. Te powody spowodowały nałożenie restrykcji na stosowanie tego związku.

Zaobserwowano siedem typów anionów - wszystkich obserwowanych w poprzednich badaniach metodami jonizacji powierzchniowej jak i poprzez wychwytywanie swobodnego elektronu [Christophorou, 2001; Delmore, 1982]. Dla najwydajniej formowanych jonów zmierzono natężenia ich prądów jonowych w funkcji temperatury oraz wyznaczono optymalne temperatury katody dla których dany jon jest formowany z najwyższą wydajnością (rys.10). Można zauważyć, że zarówno temperatura optymalna jak i natężenie prądu jonowego zależą od termodynamicznego progu na wytwarzanie danego jonu [A14].



Rys. 10. Względna wydajność jonizacji ujemnej SF₆ prowadzącej do powstania jonów SF₆⁻, SF₅⁻, SF₄⁻, i F⁻ w funkcji temperatury katody [A14].

Bardzo interesujący jest fakt otrzymywania jonu macierzystego z SF₆. Rozpatrując zasadę zachowania energii jon SF₆⁻ nie może być wytwarzany bezpośrednio w procesie jonizacji powierzchniowej. Powinowactwo elektronowe sześćfluorku siarki wynosi 1,07 eV, a praca

wyjścia ze stopu MoRe wynosi 4,24 eV co powoduje niedomiar energii w tym procesie o ok. 3 eV. Jon SF_6^- może być, więc formowany tylko poprzez wychwyt swobodnego elektronu wyemitowanego z rozgrzanej katody [A14]. Nadwyżka energetyczna w takim procesie pochodząca z energii kinetycznej elektronu oraz powinowactwa elektronowego molekuly, może być zużyta na wzbudzenie i fragmentację powstałego jonu, prowadząc do powstania kolejnych anionów (np. SF_5^- , F^- , SF_4^- , SF_3^-). Jony fragmentacyjne mogą być również wytwarzane poprzez dysocjację termiczną SF_6 i następujący po niej wychwyt elektronu przez powstałe fragmenty. W trakcie pomiarów zaobserwowano odmienne (niż dla pozostałych jonów) cechy generacji anionu F^- . Natężenia prądów jonów molekularnych zanikają po około 5 s od chwili zaprzestania dozowania SF_6 do źródła jonów. Tymczasem dla anionu atomu fluoru natężenie prądu jonowego po jednej minucie ciągle ma wartość wynoszącą ok. 15% wartości tego natężenia mierzonego podczas dozowania SF_6 . To odmienne zachowanie natężeń prądów jonowych jonów molekularnych i atomowego formowanych z SF_6 sugeruje, że formowanie anionu F^- może przebiegać w innych procesach niż dla jonów molekularnych. Z tego powodu zaproponowano trzy sposoby formowania F^- : (a) dysocjację tymczasowego jonu SF_6^- (b) termiczną dysocjację SF_6 i następujący po niej wychwyt elektronu przez atom fluoru i (c) proces DEA do formowanego w źródle jonów HF. HF jest substancją łatwo absorbowaną na ścianach komory próżniowej, powodując duży efekt pamięci. Ze wcześniejszych badań przyłączenia elektronu do molekuly HF wiadomo również, że w takim procesie bardzo wydajnie formowany jest anion fluoru [Frost, 1958]. W pracy [A14] wyjaśniono też kwestię formowania jonu F_2^- . Jon ten był wykryty w eksperymentach z wiązką elektronową [Christophorou, 2001], natomiast wcześniejsze badania jonizacji powierzchniowej [Delmore, 1982] nie potwierdziły generacji tego typu jonu. W oparciu o otrzymane stosunki natężeń prądów jonowych i bilanse energetyczne reakcji, w których powstaje F_2^- można przypuszczać, że formowanie tych anionów jest zakłócone dla wyższych temperatur SF_6 . Niższą wydajność formowania F_2^- w procesie NSI niż eksperymentach z wiązką elektronową można wyjaśnić poprzez mniejsze prawdopodobieństwo wytwarzania F_2 i F_2^- podczas dysocjacji odpowiednio SF_6 i SF_6^- w wyższych temperaturach. Wyznaczono też optymalne temperatury katody, w których dane jony są formowane z najwyższą wydajnością.

Andrzej Pele

Lublin, 16.12.2012

3.8. Literatura:

- [Aflatooni, 2001] K. Aflatooni, P.D. Burow, *Int. J. Mass Spectrom.*, 205 (2001) 149.
- [Bockelee, 2000] D. Bockelee-Morvan, D.C. Lis, J.E. Wink, D. Despois, J. Crovisier, R. Bachiller, D.J. Benford, N. Biver, P. Colom, J.K. Davies, E. Gerard, B. Germain, M. Houde, D. Mehringer, R. Moreno, G. Paubert, T.G. Phillips and H. Rauer, *Astronomy and Astrophysics*, 353 (2000) 1101.
- [Boudaiffa, 2000] B. Boudaiffa, P. Cloutier, D. Hunting, M.A. Huels and L. Sanche, *Science*, 287 (2000) 1658.
- [Brack, 2000] A. Brack, *Molecular Origins of Life*, Cambridge University Press, Cambridge, MA, 2000.
- [Brüning, 2000] F. Brüning, P. Tegeder, J. Langer, E. Illenberger, *Int. J. Mass Spectrom.*, 195–196, (2000), 507.
- [Chen, 2012] E.S. Chen and E.C.M. Chen, "Letter on: Generation of negative ions from SF₆ gas by means of hot surface ionization. A. Pelc, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 2012, 26, 577–582" *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, – w druku.
- [Chen, 1982] C.L. Chen, R.E. Wotton, P.J. Chantry, *Proceedings of 7-th International Conference on Gas Discharges and their applications*, 1982, p. 321.
- [Compton, 1996] R.N. Compton, H.S. Carman, C. Desfrancois, H. Abdul-Carmine, J.P. Schermann, J.H. Hendricks, S.A. Lyapustina, K.H. Bowen, *J. Chem. Phys.*, 105 (1996) 3472.
- [Compton, 1968] R.N. Compton, R.H. Huebner, P.W. Reinhardt, L.G. Christophorou, *J. Chem. Phys.*, 48 (1968) 901.
- [Christophorou, 2001] L.G. Christophorou, J.K. Olthoff, *Int. J. Mass Spectrom.*, 205 (2001) 27.
- [Delmore, 1982] J.E. Delmore, *Int. J. Mass Spectrom.*, 43 (1982) 71.
- [Eggenkamp, 1995] H.G.M. Eggenkamp, R. Kreulen, A.F. Koster van Groos., *Geochim. Cosmochim. Acta*, 59 (1995) 5169.
- [Eggenkamp, 2004] H.G.M. Eggenkamp, in: P.A. de Groot (editor), *Handbook of Stable Isotope Analytical Techniques*, Chapter 28, Elsevier B. V., Amsterdam 2004.
- [Elder, 1980] J. Elder, P. Friberg, A. Hjalmarsen, B. Hoeglund, W.M. Irvine, L.E.B. Johansson, H. Olofsson, G. Rydbeck and O.E.H. Rydbeck, *Astrophysical Journal Letters-to-the-Editor*, 242 (1980) L93.
- [Energie, 1990] *Energie und Klima: Erster Zwischenbericht der Bundestag-Enquet-Kommission, „Vorsorge zum Schutz der Erdatmosphäre“* Economica Verlag, Bonn, 1990.
- [Forster, 2007] P. Forster, V. Ramaswamy, P. Artaxo, T. Berntsen, R. Betts, D.W. Fahey, J. Haywood, J. Lean, D.C. Lowe, G. Myhre, J. Nganga, R. Prinn, G. Raga, M. Schulz, R. Van Dorland, *Changes in Atmospheric Constituents and in Radiative Forcing*. In: S. Solomon, D. Qin, M. Manning, Z. Chen, M. Marquis, K.B. Averyt, M. Tignor, H.L. Miller, editors. *Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, United Kingdom and New York: Cambridge University Press; 2007.
- [Frost, 1958] D.C. Frost, C.A. McDowell, *J. Chem. Phys.*, 29 (1958) 503.
- [Grill, 2001] V. Grill, H. Drexel, W. Sailer, M. Lezius, T.D. Maerk, *J. Chem. Phys.*, 205 (2001) 209.
- [Hadjiantoniou, 1973] A. Hadjiantoniou, L.G. Christophorou, J.G. Carter, *J. Chem. Soc. Faraday Trans., II* 69 (1973) 1704.
- [Heni, 1996] M. Heni, E. Illenberger, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.*, 73 (1996) 127.

- [Hendricks, 1996] J.H. Hendricks, S.A. Lyapustina, H.L. de Clerq, J.T. Snodgrass, K.H. Bowen, *J. Chem. Phys.*, 104 (1996) 7788.
- [Jäger, 1959] K. Jäger, A. Henglein, *Z. Naturforsch.*, A22 (1959) 1426.
- [Jäger, 1967] K. Jäger, A. Henglein, *Z. Naturforsch.*, A22a (1967) 700.
- [Kennedy, 2001] R.A. Kennedy, C.A. Mayhew, *Int. J. Mass Spectrom.*, 206 (2001) vii.
- [Klar, 2001] D. Klar, M. W. Ruf, H. Hotop, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, 205 (2001) 93.
- [Laat, 2001] A.J.T. de Laat, J.A. De Gouw, J. Lelieveld, A. Hansel, *J. Geophys. Res.*, 106 (2001) 28469.
- [Laramee, 1996] J.A. Laramee, P.H. Mazurkiewicz, V. Berkout, M.L. Deinzel. *Mass Spectrom. Rev.*, 15 (1996) 15.
- [Modelli, 2001] A. Modelli, M. Venuti, *Int. J. Mass Spectrom.*, 205 (2001) 7.
- [Nist, 2000] NIST Chemistry Webbook, NIST Standard Reference Database Number 69, February 2000, W.G. Mallard, P.J. Linstrom (Eds.) NIST, Gaithersburg, MD 20899.
- [Ono, 1980] Y. Ono, S.H. Linn, H.F. Prest, M.E. Gress, C.Y. Ng, *J. Chem. Phys.*, 73 (1980) 2523.
- [Ravishankara, 1993] A.R. Ravishankara, S. Solomon, A.A. Turnipseed, R.F. Warren, *Science*, 259 (1993) 194.
- [Rodgers, 2001] S.D. Rodgers and S. Charnley, *Monthly Notices Royal Astron. Soc.*, 320 (2001) L61.
- [Rosenbaum, 2000] J.M. Rosenbaum, Cliff RA, M.N. Coleman, *Anal. Chem.*, 72 (2000) 2261.
- [Stamatovic, 1968] A. Stamatovic, G. Schulz, *Rev. Sci. Instrum.*, 39 (1968) 1752.
- [Stockdale, 1973] J.A. Stockdale, F.J. Davis, R.N. Compton, C.E. Klots, *J. Chem. Phys.* 60 (1973) 4279.
- [Sturges, 2000] W.T. Sturges, T.J. Wallington, M.D. Hurley, K.P. Shine, K. Sihra, A. Engel, D.E. Oram, S.A. Penkett, R. Mulvaney, and C.A.M. Brenninkmeijer, *Science* 289 (2000) 611.
- [Tronc, 1987] M. Tronc, M. Allan, F. Edard, in *Abstract of Contributed Papers, XV-th ICPEAC, Brighton, 1987*, p. 335.
- [Tsuda, 1970] S. Tsuda, A. Yokohata, T. Ueba, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 43 (1970) 3383.
- [Truda, 1969] S. Tsuda, A. Yokohata, M. Kaway, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 42 (1969) 607, 614, 700.
- [Walker, 2001] I.C. Walker, M.A.D. Fluendy, *Int. J. Mass Spectrom.*, 205 (2001) 171.
- [Wayne, 1991] R.P. Wayne, *The chemistry of Atmospheres*, second ed., Oxford University Press, Oxford, 1991.

Załącznik 2

Pozostałe osiągnięcia naukowo-badawcze

1. Pozostałe publikacje w czasopismach wyróżnionych przez Journal Citation Reports (JCR)

- [1] A. Pelc and L. Michalak “Electron impact study of carbon disulphide micro-clusters”, *Vacuum*, 52 (1999) 261.
- [2] A. Pelc and L. Michalak, “Electron impact study of argon clusters ”, *Nukleonika*, 44 (1999) 317.
- [3] A. Pelc and L. Michalak, “Production of carbon disulphide dimers by an adiabatic gas expansion method”, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, 194 (2000) 85.
- [4] L. Michalak and A. Pelc, “Homologous micro-clusters of carbon disulphide”, *Vacuum*, 57 (2000) 61.
- [5] A. Pelc and L. Michalak, “Electron ionization study of ammonia micro-clusters” *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 14 (2000) 1455.
- [6] A. Pelc, W. Sailer, P. Scheier, N. J. Mason and T. D. Märk, “Low energy electron attachment to formic acid”, *Europ. Phys. J. D*, 20(2002)441.
- [7] A. Pelc, W. Sailer, P. Scheier, N. J. Mason, E. Illenberger and T. D. Märk, “Electron attachment to simple organic acids”, *Vacuum*, 70(2003)429.
- [8] P. Cicman, K. Gluch, A. Pelc, W. Sailer, S. Matt-Leubner, P. Scheier, S. Matejcik, R.N. Compton, and T. D. Märk “Electron impact ionisation to CHF₂Cl: unusual ordering of ionisation energies for parent and fragment ions”, *J. Chem. Phys.*, 119(2003) 7887.
- [9] A. Pelc, S. Hałas, “In vacuo reduction of silver orthophosphate with graphite for high-precision oxygen isotope analysis”, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 24 (2010) 2827–2830.
- [10] S. Halas, G. Skrzypek, W. Meier-Augenstein, A. Pelc, H.F. Kemp, „Inter-laboratory calibration of new silver orthophosphate comparison materials for stable oxygen isotope analysis of phosphates”, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 25 (2011) 579-584.

2. Inne publikacje

- [1] J. Dąbek, L. Michalak, A. Pelc, „Mass spectrometric investigations of gaseous clusters” *Institute of Physics annual report 1996*, str. 91.
- [2] J. Dąbek, L. Michalak, A. Pelc, „Mass spectrometric study of CO₂ ion clusters”, *Institute of Physics annual report 1997*, str. 87.
- [3] A. Pelc, L. Michalak, J. Dąbek, „Mass spectrometric investigations of Argon clusters”, *Institute of Physics annual report 1997*, str. 95.
- [4] A. Pelc, L. Michalak, „Electron impact study of carbon disulphide clusters”, *Institute of Physics annual report 1998*, str. 95.
- [5] L. Michalak, A. Pelc, *Mass spectrometric investigations of homologous micro-clusters of carbon disulphide*, *Institute of Physics annual report 1999*, str. 85.
- [6] A. Pelc, L. Michalak, „Production of carbon disulphide dimmers by an adiabatic gas expansion method”, *Institute of Physics annual report 1999*, str. 87.
- [7] J. Dąbek, L. Michalak, A. Pelc, “The source of gaseous clusters for mass – spectrometric investigations”, *Annales UMCS*, vol. LII/LIII, 2, sectio AAA (1997/1998) 15.
- [8] A. Pelc, L. Michalak, “Mikroklastery (CS₂)_n”, *Zeszyty Naukowe Politechniki Warszawskiej*, 123 (1999) 79.

- [9] L. Michalak, A. Pelc, „Mass spectrometric investigations of gaseous micro-clusters“, *Elektronika (XLI)*, 11(2000) 18.
- [10] J. Dąbek, L. Michalak, A. Pelc, „Wytwarzanie i masowo-spektrometryczne badania klastrów gazowych“, *Eksploatacja i niezawodność*, 7(2000)10.
- [11] G. Hanel, B. Gstir, S. Denifl, D. Muigg, T. Fiegele, M. Rümmele, W. Sailer, A. Pelc, N. J. Mason, E. Illenberger, S. Matejcik, F. Hagelberg, K. Becker, A. Stamatovic, M. Probst, P. Scheier, T. D. Märk, High resolution electron interaction studies with atoms, molecules, biomolecules and clusters. *in: Electron Scattering* (Eds.: N. J. Mason, C. T. Whelan) Kluwer Academic/Plenum Publishers, ISBN: 0306487020 (2004) 149-178.
- [12] A. Pelc, W. Sailer, P. Scheier, T. D. Märk, „Mass spectrometric investigations of electron attachment to molecules“, *Prace Naukowe Politechniki Warszawskiej, Elektronika* 156(2005)75-78
- [13] A. Pelc, W. Sailer, P. Scheier, T. D. Märk, „Mass spectrometric studies on the formation of Cl⁻ by low energy electron interaction with chlorine compounds” *Materiały konferencyjne ELTE 2007, Kraków 2008*, p. 207-210.
- [14] A. Pelc, S. Hałas, „Spektrometr mas do analizy izotopowej chloru”, *Elektronika*, 1/2009, p. 21.
- [15] A. Pelc, „Trochoidal Electron Monochromator”, *Elektronika*, 1/2009, p.112-114.
- [16] V. Szabo, I. Forizs, S. Hałas, A. Pelc, J. Deak, „A budapesti hévizek szulfátjának eredete stabilizotópos mérések alapján” *A Miskolci Egyetem Közleménye, A sorozat, Bányászat*, 77. kötet (2009) p.73-81.
- [17] A. Pelc, S. Hałas, R. Niedźwiedzki, „Oxygen isotope analysis of shark teeth phosphates from Bartonian (Eocene) deposits in Mangyshlak peninsula, Kazakhstan, *Mineralogia*, 42/1 (2011) 53-61.
- [18] A. Pelc, „Wytwarzanie jonów ujemnych z SF₆ za pomocą termoemisyjnego źródła jonów”, *Elektronika*, 8/2011, p. 77-79.

3. Podstawowe informacje bibliometryczne (impact factor, liczba cytowań, indeks Hirscha). (na dzień 16.10.2012)

Sumaryczny impact factor moich publikacji naukowych według listy Journal Citation Reports, zgodnie z rokiem publikacji (dla roku 2012 wziąłem pod uwagę wartości IF za rok 2011) wynosi: **47,045.**

Liczba cytowań moich publikacji według bazy Web of Science wynosi: **330.**

Liczba cytowań bez autocytowań: **298.**

Indeks Hirsha: **10.**

4. Wykaz przygotowanych recenzji.

Byłem recenzentem (obok Prof. P. Scheiera i Prof. T.D. Märka z Instytutu Fizyki Jonów z Innsbrucka oraz Prof. Maurizio Dapora z Uniwersytetu w Trento) dwóch zagranicznych prac doktorskich:

1. A. H. Dogar – Study of ion-induced excitations and kinetic electron emission from elemental and composite targets. (2008)
2. S. Ullach - Ion-induced kinetic electron emission from material surfaces, experiments and Monte Carlo Simulations. (2009)

Recenzowałem również kilka artykułów naukowych w:

- Rapid Communications in Mass Spectrometry,
- Vacuum.

5. Udział w projektach badawczych.

Grant indywidualny Prorektora UMCS d/s Badań Naukowych i Współpracy z Zagranicą:
Monochromator TEM do badań wychwytu elektronów przez molekuły organiczne – 2003r..

Grant indywidualny Prorektora UMCS d/s Badań Naukowych i Współpracy z Zagranicą:
Układ dozujący monochromatora TEM do badań wychwytu elektronów przez molekuły organiczne – 2004r..

Grant MNiSW: Masowo-spektrometryczne badania wychwytu elektronu przez molekuły acetaldehydu i akrylonitrylu (nr. grantu: 1 P03B 021 30) – główny wykonawca (2006-2007).

Grant MNiSW: Masowo spektrometryczne badania fragmentacji jonów (nr. grantu: N202 175 31/3816) – wykonawca (2007-2008).

Grant MNiSW i NCN: Analiza izotopów stabilnych chloru w wodach podziemnych (nr. grantu: N N307 062136) - główny wykonawca (2009-2012).

6. Nagrody za działalność naukową.

I nagroda na najlepszą prezentację na V Krajowej Konferencji Próżni, Borki 1999.

Nagroda w Konkursie im. Janusza Groszkowskiego 2001 w kategorii za najlepszą rozprawę doktorską z dziedziny próżni.

7. Międzynarodowe i krajowe konferencje tematyczne

Wygłosiłem następujące referaty (na konferencjach międzynarodowych: 4, na konferencjach krajowych: 6 w tym 1 zaproszony):

- [1] A. Pelc, L. Michalak, "Mikroklastery (CS₂)_n" V Krajowa Konferencja Techniki Próżni, Borki, 9-11 czerwca 1999, Materiały konferencyjne s. 35.
- [2] A. Pelc, "Wytwarzanie jonów ujemnych poprzez dysocjacyjne przyłączenie elektronów do związków chloru", II Kongres Polskiego Towarzystwa Próżniowego, Warszawa, 13-17 maja 2001, Abstrakty s. 50.
- [3] A. Pelc, "Dysocjacyjny wychwyty elektronu" III Kongres Polskiego Towarzystwa Próżniowego, Polanica Zdrój, 12-14 września 2003. Materiały konferencyjne s19. (referat zaproszony).
- [4] A. Pelc, W. Sailer, P. Scheier, T. D. Märk, "Masowo-spektrometryczne badania wychwytu elektronów przez molekuły", VII Krajowa Konferencja Techniki Próżni, 18-21 września 2005, Cedzyna k/Kielc, abstrakty str o-10.

- [5] A. Pelc, S. Halas, "Spektrometr mas do analizy izotopowej chloru i bromu", IV Kongres PTP oraz VIII Krajowa Konferencja Techniki Próżni, Janów Lubelski, 21-24.09.2008, Abstrakty O-05.
- [6] A. Pelc, S. Halas, "Nowa metoda analizy izotopów stabilnych chloru", Dating of Minerals and Rock X, Lublin, 23-24.10.2008, Abstrakty str. 33.
- [7] A. Pelc, S. Hałas, "In vacuo reduction of Ag_3PO_4 by grafite: A step-wise heating experiment", 32nd International Conference on Vacuum Microbalance and Thermoanalytical Techniques, Kazimierz Dolny, June 21-24, 2009, Abstract book, p.24.
- [8] A. Pelc, S. Halas, "Negative ion source for chlorine isotope ratio measurements", 18th IMSC, Bremen, Germany, 29.VIII-04.IX.2009, Abstracts EMS/PIRM -02.
- [9] A. Pelc, S. Hałas, R. Niedźwiedzki, "Oxygen isotope analysis of shark phosphates from Eocene deposits in Mangyshlak Peninsula, Kazakhstan" The 1st International Conference: "Contemporary Problems of Geochemistry", Kielce, 27-30.09.2010, Mineralogia, Special Papers, 36.2010, p.66-68
- [10] A. Pelc, S. Hałas, M. Czarnacki, "Chlorine stable isotope ratio analysis by the negative surface ionization of chloromethane" ESIR Isotope Workshop XI, 4-8 July 2011, Budapest, Hungary, Central European Geology, Acta Geologica Huyngarica, vol 54(1-2), 2011, p.204.

Wyniki swoich badań prezentowałem również 14 razy w postaci posterów na konferencjach (w tym 11 międzynarodowych):

- [11] A. Pelc, L. Michalak, "Masowo - spektrometryczne badania klasterów $(\text{CS}_2)_n$ ", Materiały I Kongresu Polskiego Towarzystwa Próżniowego, Kraków, 25-27 Maja 1998, Wydawnictwo Uniw. Jagiellońskiego, (1998) 99.
- [12] A. Pelc, L. Michalak, "Mass – spectrometric investigations of molecular clusters", III International Symposium "Ion Implantation And Other Application Of Ions And Electrons" ION 2000, Kazimierz Dolny, June 12-15, 2000, Abstracts, p. 78.
- [13] A. Pelc, L. Michalak, "Electron ionisation study of molecular clusters" 1st International Symposium on Low Energy Electron-Molecule Interactions LEEMI 2001, Going, Tirol, Austria, March 4-7, 2001, p12.
- [14] A. Pelc, W. Sailer, P. Scheier, T. D. Märk, "Low energy electron interaction with CH_3NO_2 and CH_3NO ", ION 2002, Kazimierz Dolny, Poland, June 10-13, 2002, Book of abstracts, p. 130.
- [15] A. Pelc, W. Sailer, P. Scheier, N.J. Mason, T. D. Märk, "Electron attachment to simple organic acids", ION 2002, Kazimierz Dolny, Poland, June 10-13, 2002, Book of abstracts, p. 131.
- [16] A. Pelc, W. Sailer, P. Scheier, T. D. Märk, "Dissociative electron attachment to the simplest organic acids" VII Konferencja naukowa "Technologia Elektronowa" –ELTE 2004, 19-23 Kwietnia 2004, Stare Jabłonki k. Ostródy, Abstrakty str. 400
- [17] A. Pelc, P. Cicman, W. Sailer, P. Scheier, T. D. Märk, "Dissociative electron attachment to atmospheric relevant molecules: CHF_2Cl and SF_5CF_3 ", V-th International Conference ION 2004, Kazimierz Dolny, June 14 – 17, 2004, Book of abstracts, p. 132.
- [18] A. Pelc, W. Sailer, P. Scheier, T. D. Märk, "Low energy electron interaction with nitrobenzene: $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ ", VI-th International Conference ION 2006, Kazimierz Dolny, June, 2006, Book of abstracts, p. 100.
- [19] A. Pelc, S. Halas, "Tentative investigations of chlorine isotope ratio", ESIR IX, Cluj-Napoca, Romania, June 23-28, 2007, Studia Universitatis Babeş-Bolai. Geologia, 52 (2007), 63

- [20] A. Pelc, W. Sailer, P. Scheier, T. D. Märk, "Mass spectrometrical studies of formation of Cl^- by low energy electron interaction with chlorine compounds" IX Electron Technology Conference – ELTE 2007, Kraków 4-7. 09.2007, Book of Abstracts p.258
- [21] S. Halas, A. Pelc, "New IRMS method of precise $d^{37}37$ measurement" EGU General Assembly 2008, Vienna, Austria, 13-18 April 2008, Geophysical Research Abstracts, Vol. 10, EGU2008-A-10462, 2008.
- [22] A. Pelc, S. Halas, „New metod of investigations of chlorine stable isotope ratio”, JESIUM 2008, Giens, France, 31.08-05.09.2008r, Abstract book, p.301.
- [23] A. Pelc, S. Hałas, "Formowanie jonów ujemnych z molekuly SF_6 ", IX Konferencja Techniki Próżni, Cedzyna k/Kielc, 6-9. 06.2011, Abstrakty P-5.
- [24] A. Pelc, S. Hałas, "Negative ions formation from SF_6 gas by means of thermoemission ion source" 6-th Symposium on Vacuum based Science and Technology, September 20-22, 2011, Koszalin-Kołobrzeg, Poland, Book of abstracts – P18, p. 69.

Ponadto wyniki badań były prezentowane 21 razy na konferencjach przez innych współautorów.

- [25] J. Dąbek, L. Michalak, A. Pelc, "The double - focusing sector field mass spectrometer for investigations of gaseous clusters", 7th Joint Vacuum Conference of Hungary, Austria, Croatia and Slovenia, May 26 - 29, 1997, Debrecen, Hungary, Abstracts, p. 259.
- [26] L. Michalak, A. Pelc, "Electron impact study of carbon disulfide and ammonia micro-clusters", 8th Joint Vacuum Conference of Croatia, Austria, Slovenia and Hungary, June 4 - 9, 2000, Pula, Croatia, Abstracts, p. 60.
- [27] J. Dąbek, L. Michalak, A. Pelc, "Masowo - spektrometryczne badanie klasterów gazowych" VI Konf. Nauk. "Technologia Elektronowa" ELTE'97, Krynica 6.05 - 9.05.1997r., Materiały Konferencyjne, Tom 2, 281.
- [28] J. Dąbek, L. Michalak, A. Pelc, Seminarium – Nauki Stosowane, " Wytwarzanie i masowo-spektrometryczne badania klasterów gazowych", Lublin, 01.06.2000,
- [29] W. Sailer, H. Drexel, A. Pelc, P. Scheier, N. J. Mason, E. Illenberger, J. D. Skalny, and T. D. Märk, "Low energy electron attachment to SF_5CF_3 ", ÖPG Jahrestagung, Wien, Austria, 2001.
- [30] W. Sailer, H. Drexel, T. Figele, V. Grill, A. Pelc, M. Probst, G. Senn, N. J. Mason, P. Tegeder, A. Stamatovic, E. Illenberger, P. Scheier and T. D. Märk, "High resolution electron attachment to H_2 , Cl_2O and C_2Cl_4 ", Int. Symp. on Electron Molecule Collisions, Nebraska, USA, (2001).
- [31] L. Feketeova, G. Hanel, B. Gstir, W. Sailer, D.J. Skalny, T. D. Märk, A. Pelc, "Production of Cl^- via electron attachment to Cl_2 ", 10th Annual Conference of Doctoral Students WDS 2001, 12-15 June 2001, Prague, Czech Republic.
- [32] L. Feketeova, G. Hanel, B. Gstir, W. Sailer, A. Pelc, D.J. Skalny, N. Mason, E. Illenberger, I. Walker, P. Scheier, T. D. Märk, "Production of Cl^- via electron attachment to Cl_2 ", Fachtagung des Fachausschusses, Atom, Molekuel und Plasmaphysik der OEPG, 17-18 September 2001. Wien, Austria, KV7.
- [33] W. Sailer, H. Drexel, A. Pelc, P. Scheier, N. Mason, E. Illenberger, D.J. Skalny, , T. D. Märk, "Low energy electron attachment to $\text{SF}_5\text{-CF}_3$ ", Fachtagung des Fachausschusses, Atom, Molekuel und Plasmaphysik der OEPG, 17-18 September 2001. Wien, Austria KV9.
- [34] P. Scheier, G. Hanel, B. Gstir, A. Pelc, W. Sailer, H. Drexel, A. Stamatovic and T. D. Märk, "Interaction of highly monochromatized electrons with molecules of biological relevance" SASP, Going/ Kitzbuhel, Austria, February 17-23, 2002, Contributions , p38.

- [35] W. Sailer, H. Drexel, V. Grill, A. Pelc, B. Gstir, G. Hanel, M. Probst, N. J. Mason, E. Illenberger, J. Fedor, J. D. Skalny, P. Scheier and T. D. Märk., “Negative and positive ionisation processes in SF₅-CF₃, SASP, Going/ Kitzbuhel, Austria, February 17-23, 2002, Contributions, p. 201.
- [36] T. D. Märk, P. Cicman, B. Concina, B. Coupier, S. Denifl, J. Fiedor, L. Feketeova, W. Gapp, K. Gluch, B. Gstir, G. Hanel, M. Heigl, S. Knoflach, C. Mair, S. Matt-Leubner, R. Parajuli, S. Ptasínska, A. Pelc, M. Probst, A. Qayyum, W. Sailer, P. Scheier, W. Schustreder, T. Tepnual, “Electron impact ionisation and surface induced reaction of edge plasma constituents and plasma ion mass spectrometry”, Association EURATOM-OEAW – Annual report, February 2002, Vienna, Austria.
- [37] P. Scheier, G. Hanel, S. Denifl, B. Gstir, A. Pelc, W. Sailer, H. Drexel, A. Stamatovic, E. Illenberger, N. Mason, T. D. Märk, “Inelastic interaction of protons and electrons with molecules of biological relevance” ION 2002, Kazimierz Dolny, Poland, June 10-13, 2002, Book of abstracts, p. 17.
- [38] P. Cicman, A. Pelc, W. Sailer, S. Matejcik, M. Francis, W. Robertson, R.N. Compton, P. Scheier, T. D. Märk, “Interaction of electrons with chlorodifluoromethane (CHF₂Cl)”, 6th ESCAMPIG and 5th ICRP Joint Conference, 14-18 July 2002, Grenoble, France.
- [39] P. Cicman, A. Pelc, W. Sailer, K. Gluch, S. Matejcik, P. Scheier, T. D. Märk, “Electron impact ionisation of and dissociative attachment to CHF₂Cl”, DPG – Frühjahrstatung, Hannover 2003, Niemcy.
- [40] P. Cicman, K. Gluch, A. Pelc, W. Sailer, S. Matejcik, M. Francis, W. Robertson, R.N. Compton, P. Scheier, T. D. Märk, “Electron impact ionisation of CHF₂Cl”, XIV Symp. Applied Plasma Physics (SAPP), 13-18 January, 2003. Bobrovnik, Slovakia.
- [41] S. Hałas, A. Pelc, “New IRMS method of precise d³⁷37 measurement” EGU General Assembly 2008, Vienna, Austria, 13-18 April 2008, Geophysical Research Abstracts, Vol. 10, EGU2008-A-10462, 2008.
- [42] I. Forizs, S. Hałas, V. Szabo, A. Pelc, A. Lorberer, J. Deák, “Origin of dissolved sulphate in the thermal waters of Budapest inferred from stable S and O isotopes”, ESIR X Isotope Workshop, Złotniki Lubańskie, 22-26 June 2009, Abstract book, p. 31.
- [43] A. Pelc, S. Hałas, “New method of chlorine and bromine stable isotopes analysis”, ESIR X Isotope Workshop, Złotniki Lubańskie, 22-26 June 2009, Abstract book, p. 111.
- [44] I. Forizs, S. Hałas, V. Szabó, J. Deák, A. Pelc, Á. Lorberer, “Stable isotope study on the origin of sulphate in the thermal waters of Budapest and its surroundings”, XXXVIII IAH Congress, Kraków, 12-17.IX.2010, Abstract book. P. 78.
- [45] M. Czarnacki, S. Hałas, A. Pelc, „Calculation of chlorine and bromine isotope fractionation factors in aqua-gas system” ESIR Isotope Workshop XI, 4-8 July 2011, Budapest, Hungary, Central European Geology, Acta Geologica Hungarica, vol 54(1-2), 2011, p.96.

Andrzej Pelc