



Imię i nazwisko autora rozprawy: Michał Kordian Jurkowski
Dyscyplina naukowa: Nauki Fizyczne

ROZPRAWA DOKTORSKA

Tytuł rozprawy w języku polskim: Wpływ układu wiązań chemicznych na rozpad sześcioczłonowych cząsteczek heterocyklicznych

Tytuł rozprawy w języku angielskim: The role of chemical bonds in the fragmentation of six-membered heterocyclic molecules

Promotor	Drugi promotor
<i>podpis</i>	<i>podpis</i>
dr hab. Tomasz Wąsowicz, prof. PG	
Promotor pomocniczy	Kopromotor
<i>podpis</i>	<i>podpis</i>

OŚWIADCZENIE

Autor rozprawy doktorskiej: Michał Kordian Jurkowski

Ja, niżej podpisany, oświadczam, iż jestem świadomy, że zgodnie z przepisem art. 27 ust. 1 i 2 ustawy z dnia 4 lutego 1994 r. o prawie autorskim i prawach pokrewnych (t. j. Dz. U. z 2021 poz. 1062), uczelnia może korzystać z mojej rozprawy doktorskiej zatytułowanej:
Wpływ układu wiązań chemicznych na rozpad sześcioczłonowych cząsteczek heterocyklicznych do prowadzenia badań naukowych lub w celach dydaktycznych.¹

Świadomy odpowiedzialności karnej z tytułu naruszenia przepisów ustawy z dnia 4 lutego 1994 r. o prawie autorskim i prawach pokrewnych i konsekwencji dyscyplinarnych określonych w ustawie Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. 2021. 478 t. j.), a także odpowiedzialności cywilno-prawnej oświadczam, że przedkładana rozprawa doktorska została napisana przeze mnie samodzielnie.

Oświadczam, że treść rozprawy opracowana została na podstawie wyników badań prowadzonych pod kierunkiem i w ścisłej współpracy z promotorem dr hab. Tomaszem Wąsowiczem, prof. PG.

Niniejsza rozprawa doktorska nie była wcześniej podstawą żadnej innej urzędowej procedury związanej z nadaniem stopnia doktora.

Wszystkie informacje umieszczone w ww. rozprawie uzyskane ze źródeł pisanych i elektronicznych, zostały udokumentowane w wykazie literatury odpowiednimi odnośnikami, zgodnie z przepisem art. 34 ustawy o prawie autorskim i prawach pokrewnych.

Potwierdzam zgodność niniejszej wersji pracy doktorskiej z załączoną wersją elektroniczną.

Gdańsk, dnia..... 23.10.2025.....

.....
podpis doktoranta

Ja, niżej podpisany, wyrażam zgodę na umieszczenie ww. rozprawy doktorskiej w wersji elektronicznej w otwartym, cyfrowym repozytorium instytucjonalnym Politechniki Gdańskiej.

Gdańsk, dnia..... 23.10.2025.....

.....
podpis doktoranta

¹Art. 27. 1. Instytucje oświatowe oraz podmioty, o których mowa w art. 7 ust. 1 pkt 1, 2 i 4–8 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce, mogą na potrzeby zilustrowania treści przekazywanych w celach dydaktycznych lub w celu prowadzenia działalności naukowej korzystać z rozpowszechnionych utworów w oryginale i w tłumaczeniu oraz zwielokrotniać w tym celu rozpowszechnione drobne utwory lub fragmenty większych utworów.

2. W przypadku publicznego udostępniania utworów w taki sposób, aby każdy mógł mieć do nich dostęp w miejscu i czasie przez siebie wybranym korzystanie, o którym mowa w ust. 1, jest dozwolone wyłącznie dla ograniczonego kręgu osób uczących się, nauczających lub prowadzących badania naukowe, zidentyfikowanych przez podmioty wymienione w ust. 1.

OPIS ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

Autor rozprawy doktorskiej: Michał Kordian Jurkowski

Tytuł rozprawy doktorskiej w języku polskim: Wpływ układu wiązań chemicznych na rozpad sześciocząłonych cząsteczek heterocyklicznych

Tytuł rozprawy w języku angielskim: The role of chemical bonds in the fragmentation of six-membered heterocyclic molecules

Język rozprawy doktorskiej: polski

Promotor rozprawy doktorskiej: dr hab. Tomasz Wąsowicz, prof. PG

Data obrony:

Słowa kluczowe rozprawy doktorskiej w języku polskim: tetrahydro-2H-piran

3,4-dihydro-2H-piran, energie progowe, przekroje czynne, ThreSpect, spektrometria mas, mechanizm „shake off”

Słowa kluczowe rozprawy doktorskiej w języku angielskim: tetrahydro-2H-pyran

3,4-dihydro-2H-pyran, thresholds energies, cross sections, ThreSpect, mass spectrometry, “shake off” mechanism

Streszczenie rozprawy w języku polskim: W niniejszej pracy przeanalizowano mechanizmy fragmentacji modelowych cząsteczek heterocyklicznych pirydyny, tetrahydro-2H-piranu, 3,4-dihydro-2H-piranu w jonizacji dysocjacyjnej indukowanej elektronami oraz oceniono skuteczność metod obliczeniowych w przewidywaniu tych procesów. Przebadano wpływ lokalizacji jonizacji (na atomach tlenu, azotu, węgla oraz w obrębie pierścienia aromatycznego) na preferencyjne ścieżki rozpadu, wykazując istotną zależność między miejscem inicjacji jonizacji a kierunkiem fragmentacji. Zbadano również, w jaki sposób struktura oraz stopień nasycenia pierścienia heterocyklicznego warunkują mechanizmy rozpadu. Oceniono działanie zaproponowanego algorytmu komputerowego, który wykazuje wyższą precyzję w wyznaczaniu energii pojawiania się jonów w porównaniu do metod tradycyjnych, choć jego skuteczność zależy od przyjętych parametrów. Przeprowadzono symulacje MD/QCxMS, które pozwoliły na odtworzenie widm masowych z przyzwoitą zgodnością z wynikami eksperymentalnymi. Zbadano wpływ na jakość odwzorowania danych takich warunków symulacji jak energia zderzenia wiązki jonizującej, temperatura, wewnętrzna energia wzbudzenia oraz liczba analizowanych trajektorii. Oceniono również potencjał modeli opartych na uczeniu maszynowym do przewidywania przekrojów czynnych, wskazując zarówno na ich skuteczność jak i trudności z przeniesieniem wyników na inne grupy związków.

Streszczenie rozprawy w języku angielskim: This work focuses on the fragmentation mechanisms in electron-induced dissociative ionization of model heterocyclic molecules of pyridine, tetrahydro-2H-pyran, and 3,4-dihydro-2H-pyran. We assess the usefulness of computational methods in predicting these processes as well. The influence of ionization location (on oxygen, nitrogen, carbon atoms, and within the aromatic ring) on decay pathways was investigated, demonstrating a connection between the site of ionization and the fragmentation channels. The impact of the structure and degree of saturation of the heterocyclic ring on the decay mechanisms was also investigated. The new computer algorithm which demonstrates improved accuracy in determining cation appearance energies compared to traditional methods was verified. However, its effectiveness depends on the parameters used. MD/QCxMS simulations were performed, which allowed the mass spectra to be reproduced with reasonable agreement to the experimental results. The influence of simulation conditions, such as the impact excess energy per atom, temperature, internal excitation energy, and the number of trajectories analysed, on the quality of data mapping was investigated. The potential of machine learning-based models for predicting cross sections was also evaluated, indicating their effectiveness but limited transferability between different groups of compounds.

Rodzicom

Spis treści

Wykaz wybranych skrótów i symboli w pracy	8
Wstęp	11
1. Wiązania chemiczne.....	15
2. Cząsteczki heterocykliczne.....	17
2.1. Tetrahydro-2 <i>H</i> -piran	17
2.1.1. Aktualny stan badań nad tetrahydro-2 <i>H</i> -piranem.....	19
2.2. 3,4-dihydro-2 <i>H</i> -piran	23
2.2.1. Aktualny stan badań nad 3,4-dihydro-2 <i>H</i> -piranem	25
2.3. Pirydyna.....	26
3. Zderzenia elektronów z cząsteczkami.....	29
3.1. Procesy zderzeniowe elektron – cząsteczka.....	29
3.1.1. Przekrój czynny.....	33
3.2. Procesy fragmentacji inicjowane zderzeniami z <i>e</i> –	36
3.2.1. Klasyfikacja mechanizmów fragmentacji.....	37
3.2.2. Reakcje fragmentacji związków o budowie pierścieniowej	39
3.2.3. Reakcja otwarcia pierścienia indukowana transanularnym napięciem (t)	41
4. Cele pracy.....	42
5. Opis aparatury i doświadczenia.....	44
5.1. Spektrometr mas.....	44
5.1.1. Opis działania spektrometru mas	44
5.2. Opis doświadczenia.....	47
5.2.1. Stanowisko badawcze.....	47
5.2.2. Pomiary.....	49
5.2.3. Opis doświadczalnej procedury wyznaczania przekrojów czynnych.....	51
5.2.4. Opis wyznaczania energii progowych	52
5.3. Oprogramowanie ThreSpect©.....	53
5.3.1. Opis działania programu ThreSpect©.....	57
6. Opis metod teoretycznych.....	59
6.1. Teoretyczne widma masowe.....	59
6.2. Przekroje czynne	60
7. Wyniki i dyskusja	62
7.1. Pirydyna (C ₅ H ₅ N)	62
7.1.1. Widma masowe otrzymane dla pirydyny przy energiach 12, 24, 35, 70 oraz 100 eV	62

7.1.2. Energie progowe	65
7.1.3. Kanały rozpadu molekuly pirydyny	68
7.2. 3,4-dihydro-2 <i>H</i> -piran (C ₅ H ₈ O)	71
7.2.1. Widma masowe 3,4-dihydro-2 <i>H</i> -piranu	71
7.2.2. Analiza teoretyczna widm masowych 3,4-dihydro-2 <i>H</i> -piranu	76
7.2.3. Przekroje czynne	81
7.2.4. Energie progowe	88
7.2.5. Kanały fragmentacji	91
7.3. Tetrahydro-2 <i>H</i> -piran (C ₅ H ₁₀ O)	103
7.3.1. Widma masowe tetrahydro-2 <i>H</i> -piranu	103
7.3.2. Analiza widm masowych tetrahydro-2 <i>H</i> -piranu	111
7.3.3. Przekroje czynne	112
7.3.4. Energie progowe	118
7.3.4. Kanały fragmentacji	122
Podsumowanie	140
Bibliografia	149
Tabele	162
Rysunki	163
Załączniki do rozprawy	169
Załącznik A: Matematyczno-fizyczny opis ruchu dodatnio naładowanej cząstki w selektorze kwadrupolowym	169
Załącznik B: Kod źródłowy programu ThreSpect©	173
Z.B.1. ThreSpect PROGRAM	173
Z.B.2. PARAMETRY POCZĄTKOWE	176
Z.B.3. METODA NAJMNIEJSZYCH KWADRATÓW	176
Z.B.4. INTERFACE PROGRAMU	179
Załącznik C: Widma masowe pirydyny C ₅ H ₅ N wraz z opisem procedury przygotowania widm masowych	205
Z.C.1. Procedura oczyszczania widma z zabrudzeń tła aparaturowego	205
Z.C.2. Widma masowe pirydyny	206
Załącznik D: Dane dotyczące 3,4-dihydro-2 <i>H</i> -piranu (C ₅ H ₈ O)	208
Załącznik E: Dane dla tetrahydro-2 <i>H</i> -piranu (C ₅ H ₁₀ O)	218

Wykaz wybranych skrótów i symboli w pracy

A^+ — kation

$A^\bullet$ — rodnik

$A^{+\bullet}$ — kationorodnik

$AE (E_A) / E_{Th}$ — energia pojawiania się/ energia progowa (z ang. *Appearance Energy / Threschold Energy*)

DHP — 3,4-dihydro-2*H*-piran

e^- — electron

EI — jonizacja indukowana naładowanymi elektronami (z ang. *Electron Impact Ionization*)

E_{imp} — energia zderzenia molekuly z wiązką jonizującą [eV], wartość ustawiana w ramach symulacji QCxMS

EI-MS — spektrometria mas, w której źródłem jonizacji jest wiązka naładowanych elektronów (z ang. *Electron Impact Mass Spectrometry*)

E_x — całkowita energia wiązki elektronowej [eV]

FWHM — szerokość piksu w połowie jego wysokości (z ang. *Full Width at Half Maximum*)

GNF-xTB—metoda numeryczna (z ang. *Geometry Frequency Noncovalent eXtended Tight-Bonding*)

I — rozpad heterolityczny (indukowany ładunkiem)

I — intensywność wyrażona w jednostce zliczeń [z ang. *counts, c*] na sekundę [c/s]

$I_{wzgl.}$ — procentowa wartość intensywności jonu względem jonu podstawowego

IE — energia jonizacji (z ang. *Ionization Energy*)

IEE — wewnętrzna energia wzbudzenia molekuly [eV/atom], wartość ustawiana w ramach symulacji QCxMS

Jon macierzysty (molekularny) — zjonizowana molekula

Jon podstawowy — jon charakteryzujący się największą intensywnością w widmie masowym

MD — Dynamika molekularna (z ang. *Molecular Dynamics*)

ML — uczenie maszynowe (z ang. *Machine Learning*)

m/z — stosunek masy do ładunku

n — orbital niewiążący

n_W — wykładnik potęgowy w funkcji Wannier'a

NIST — Narodowy Instytut Standardów i Technologii (USA), (z ang. *National Institute of Standards and Technology*)

QCxMS — program komputerowy (z ang. *Quantum Chemical Mass Spectrometry*)

rH — przegrupowanie r atomu wodoru (migracja)

S° — entropia [cal/mol/K]

t — transanularne (przez pierścień) napięcie struktury pierścienia

T_{init} — temperatura początkowa [K], wartość ustawiana w ramach symulacji QCxMS

THP — tetrahydro-2H-piran

u / Da — jednostka masy atomowej (unit / Dalton)

α — rozpad hemolityczny (z ang. α -cleavage)

$\Delta_f H^\circ$ — entalpia tworzenia [kcal/mol]

ΔH_r — wartość energii ciepła reakcji [eV]

σ_G — odchylenie standardowe

σ_W — stała proporcjonalności w funkcji Wannier'a

σ — rozpad sigma

σ — przekrój czynny [cm²]

$\sigma_{x\ 100\ \text{eV}}$ — wartość przekroju czynnego na jonizację jonu o m/z x wyznaczona przy energii 100 eV [cm^2]

$\sigma_{y\ 100\ \text{eV Tot.}}$ — wartość całkowitego przekroju czynnego cząsteczki y (DHP lub THP) wyznaczona przy energii 100 eV [cm^2]

C — atom węgla

D — deuter

H — atom wodoru

N — atom azotu

O — atom tlenu

$A(Z)$ — atom A (C, N, O) w pozycji Z (1, 2, 3, 4, 5, 6 – numer atomu w pierścieniu)

Wstęp

Rzeczywisty rozwój współczesnej nauki, szczególnie takich dziedzin jak medycyna, biologia, czy też inżynieria, w głównej mierze zdeterminowany jest poprzez zrozumienie procesów fizykochemicznych zachodzących na poziomie molekularnym w strukturach związków biologicznie czynnych lub w nowo wytwarzanych materiałach. Poznanie tych procesów jest możliwe dzięki zastosowaniu metod spektroskopowych opierających się na pomiarze widm powstałych w wyniku interakcji promieniowania z materią.

Najstarsze metody spektroskopii molekularnej opierają się na oddziaływaniu cząsteczek z promieniowaniem elektromagnetycznym, takim jak światło widzialne, podczerwone czy ultrafioletowe. Te rozwijane od XIX wieku techniki pozwoliły badać strukturę i właściwości molekuł na podstawie absorpcji, emisji i rozpraszania światła. Spektroskopia oddziaływania elektronów z cząsteczkami tarczy, zwana spektroskopią zderzeniową, oraz spektrometria mas z jonizacją elektronową pojawiły się w XX wieku dzięki rozwojowi technologii próżniowych i przyspieszaczy elektronów. Metody te stały się podstawowym narzędziem analizy struktury molekularnej i mechanizmów fragmentacji.

Spektroskopia elektronowa powstała na bazie badań J. J. Thomsona dotyczących przewodnictwa elektryczności w gazach [1]. Metoda wyznaczania przekroju czynnego zderzeń elektronów z cząsteczkami gazów, opracowana przez Carla Ramsauera [2] oraz badania rozkładów kątowych rozpraszania elektronów przyczyniły się do rozwoju mechaniki kwantowej [3]. Możliwość kontrolowania energii wiązki elektronowej umożliwiła rozwój nowych technik badawczych i aparatury, czego efektem było powstanie spektrometrii mas typu EI-MS (z ang. *Electron Impact – Mass Spectrometry*).

Ponad stuletni wkład badań elektronowych w rozwój nauki jest nieoceniony. Uzyskane wyniki przyczyniły się do rozwoju technologii plazmowych, lamp wyładowczych, laserów oraz przemysłu elektronicznego [3], technik obrazowania przy pomocy promieniownia rentgenowskiego [4], produkcji biopaliw [5], materiałów o zwiększonej wytrzymałości, jak sieciowany polietylen [6] oraz inżynierii materiałowej [3]. Spektrometria mas z jonizacją elektronową umożliwiła badania związków organicznych, co poszerzyło wiedzę o procesach biologicznych, mechanizmach reakcji chemicznych w organizmach żywych, powstawaniu wody, dwutlenku węgla, ozonu [7], a także roli kationu H_3^+ w reakcjach międzygwiazdnych [8].

Badania nad związkami organicznymi wspierają rozwój farmacji oraz praktyk medycznych, a także rozszerzają wiedzę o powstawaniu i istnieniu prebiotycznych molekuł w Kosmosie. Szczególnie ważne są analizy interakcji molekuł będących składnikami budulcowymi DNA, białek, witamin oraz leków np. stosowanych w radioterapii.

Charakterystyczną grupą związków organicznych są związki heterocykliczne — struktury cykliczne, w których co najmniej jeden atom węgla został zastąpiony innym atomem. Struktury te występują w wielu związkach chemicznych wykazujących aktywność biologiczną i są biosyntetyzowane zarówno przez rośliny, jak i zwierzęta. Występują w strukturze wszystkich kwasów nukleinowych, cukrów, metabolitów, takich jak adenozy-5'-trifosforan (ATP), trucizn, białek (np. hem w hemoglobinie), chlorofilu, aminokwasów, enzymów, neuroprzekaźników, witamin oraz wielu barwników naturalnych i syntetycznych [9].

Ze względu na ich istotne właściwości biologiczne, związki heterocykliczne są obiektem dużego zainteresowania przemysłu farmaceutycznego i biotechnologicznego. Stwarza to potrzebę uzyskiwania wyników doświadczalnych dotyczących ich absorpcji, wzbudzenia, jonizacji, izomeryzacji czy fragmentacji — procesów będących konsekwencją oddziaływania tych związków z różnymi formami promieniowania.

W szczególności jonizacja elektronowa oraz związane z nią procesy fragmentacji cząsteczek heterocyklicznych stanowią istotny obszar badań w chemii fizycznej, a także w interdyscyplinarnych dziedzinach, takich jak astrochemia, biofizyka, medycyna czy technologia produkcji i spalania biopaliw. Istnieją ogólne reguły opisujące sposób, w jaki cząsteczki ulegają rozpadowi, jednak wciąż nie w pełni rozumiemy wszystkie możliwe mechanizmy tych procesów. Ważne jest więc zrozumienie, jak różne typy wiązań chemicznych, w tym wiązania podwójne C=C w pierścieniach wieloatomowych, wpływają na stabilność molekuł heterocyklicznych oraz mechanizmy ich rozpadu pod wpływem jonizacji. Niniejsza praca koncentruje się na trzech modelowych sześciocłonowych cząsteczkach: tetrahydro-2*H*-piranie (skrótowo THP lub tetrahydropiran), 3,4-dihydro-2*H*-piranie (skrótowo DHP lub dihydropiran) oraz pirydynie, reprezentujących różne struktury heterocykliczne. Celem jest wyjaśnienie wpływu charakterystyki wiązań na indukowaną elektronami fragmentację tych związków oraz weryfikacja hipotez dotyczących lokalizacji jonizacji i kanałów dysocjacji.

Tetrahydro-2*H*-piran, 3,4-dihydro-2*H*-piran oraz pirydyna reprezentują trzy różne typy sześciocłonowych cząsteczek heterocyklicznych, które różnią się budową chemiczną oraz właściwościami. THP i DHP to etery heterocykliczne zawierające atom tlenu w pierścieniu, jednak różnią się stopniem nasycenia: THP posiada pierścień całkowicie nasycony, natomiast DHP charakteryzuje się obecnością podwójnego wiązania w pierścieniu, co wpływa na jego stabilność i mechanizmy fragmentacji. Z kolei pirydyna to heterocykliczny związek aromatyczny, w którym atom tlenu został zastąpiony atomem azotu, a pierścień posiada układ aromatyczny z koniugowanymi podwójnymi wiązaniami. Oznacza to, że w pirydynie pojedyncze i podwójne wiązania występują na przemian, co umożliwia sprzężenie orbitalne – elektrony π mogą przemieszczać się pomiędzy wiązaniami (czyli są zdelokalizowane). Te różnice w heteroatomach oraz aromatyczności pierścieni determinują odmienne właściwości jonizacyjne i fragmentacyjne tych cząsteczek, a w szczególności pirydyny w porównaniu do obu eterów heterocyklicznych. W niniejszej pracy postawiono następujące hipotezy badawcze, które stanowią podstawę prowadzonych analiz, obliczeń oraz interpretacji danych eksperymentalnych:

- a) Mechanizm fragmentacji cząsteczki zależy od miejsca lokalizacji początkowej jonizacji – tlen (DHP, THP) lub azot/pierścień (pirydyna).
- b) Fragmentacja cząsteczek DHP, THP i pirydyny w warunkach jonizacji elektronowej zależy istotnie od struktury i stopnia nasycenia pierścienia heterocyklicznego.
- c) Zaproponowany algorytm pozwala na dokładniejsze wyznaczenie energii pojawiania się jonów w spektrometrii mas, niż dotychczas stosowane metody.
- d) Dla cząsteczek heterocyklicznych możliwe jest uzyskanie zgodnych z eksperymentem widm fragmentacyjnych poprzez zastosowanie symulacji MD/QC_xMS.
- e) Dla omawianych cząsteczek możliwe jest uzyskanie zgodnych z eksperymentem przekrojów czynnych poprzez zastosowanie metod uczenia maszynowego (ML) – sztucznej inteligencji.

Weryfikacja powyższych hipotez wymagała przeprowadzenia pomiarów umożliwiających wgląd w proces fragmentacji wskazanych związków oraz zastosowania metod numerycznych umożliwiających otrzymanie wyników teoretycznych. W celu zbadania mechanizmów jonizacji i fragmentacji wymienionych cząsteczek heterocyklicznych (DHP, THP oraz pirydyny) w warunkach jonizacji elektronowej zastosowano zintegrowane podejście badawcze, obejmujące zarówno metody eksperymentalne, jak i obliczeniowe.

Podstawową metodą badawczą była analiza procesów jonizacji dysocjacyjnej wywołanej zderzeniem molekuł z wiązką elektronów o kontrolowanej energii. W ramach tej metody wykorzystano trzy uzupełniające się techniki badawcze:

- Spektrometrię mas z jonizacją elektronową (EI-MS), jako technikę eksperymentalną służącą do rejestracji widm masowych i wyznaczania energii progowych fragmentów jonowych (Appearance Energy).
- Symulacje dynamiki molekularnej typu „*on-the-fly*” w ramach formalizmu QCxMS, pozwalające na teoretyczne odwzorowanie ścieżek fragmentacji oraz analizę trajektorii rozpadu zjonizowanych cząsteczek w czasie rzeczywistym.
- Techniki uczenia maszynowego (ML), umożliwiające predykcję całkowitych i częściowych przekrojów czynnych na jonizację, a także porównanie wyników modelowych z danymi eksperymentalnymi.

Zastosowanie tych komplementarnych technik umożliwiło analizę obserwowanych zjawisk oraz weryfikację postawionych hipotez badawczych dotyczących wpływu struktury molekularnej, miejsca jonizacji oraz obecności wiązań podwójnych C=C na przebieg procesów fragmentacji.

1. Wiązania chemiczne

Fundamentalną cechą związków chemicznych jest obecność w ich strukturze wiązań chemicznych. Reakcje chemiczne, zarówno zachodzące samoistnie w warunkach naturalnych w przyrodzie, jak i te kreowane przez człowieka, związane są ze zrywaniem się jednych wiązań i tworzeniem innych [10]. Wyróżnia się cztery podstawowe rodzaje wiązań chemicznych [11]: wiązania kowalencyjne, wiązania jonowe, wiązania metaliczne powstałe między atomami metali oraz tzw. słabsze wiązania międzyatomowe i międzycząsteczkowe. Rodzina wiązań kowalencyjnych obejmuje polarne wiązania kowalencyjne, a także tzw. wiązania koordynacyjno-kowalencyjne, zwane inaczej wiązaniami semipolarnymi. Związki jonowe powstają, gdyż atomy je tworzące dążą do uzyskania konfiguracji najbliższego im w układzie okresowym gazu szlachetnego. Do grupy słabszych wiązań międzyatomowych i międzycząsteczkowych należą wiązania wodorowe, oddziaływania van der Waalsa, a także ostatnio coraz częściej badane wiązania rydbergowskie [12–14].

Każdy rodzaj wiązań ma swoje specyficzne właściwości, które wynikają z okoliczności ich powstania. Właściwości wiązań, takie jak energia czy długość wiązania, zależą od wielu czynników, nie tylko od własności fizykochemicznych atomów wchodzących w skład wiązania, ale także od lokalizacji tych wiązań w cząsteczce, czy też ich krotności.

Oprócz wiązań pojedynczych pomiędzy atomami mogą powstawać zarówno wiązania podwójne, jak i potrójne. Wiązania te powstają w wyniku nakładania się dwóch lub trzech par orbitali w celu utworzenia wspólnych par elektronów.

W Tabeli 1.1. podano wartości energii i długości wybranych wiązań występujących w dwuatomowych molekułach. Z tabeli tej wynika, że wraz z liczbą wiązań powstałych pomiędzy atomami wzrasta ich energia. Nie jest to jednak wzrost liniowy. Można też zauważyć, że wraz ze wzrostem wielokrotności wiązań, a co za tym idzie wzrostem ich energii, długość wiązań maleje [15, 17]. Można zatem postawić hipotezę, że wzrost liczby wiązań może prowadzić do wzrostu stabilności danej cząsteczki. Miarą stabilności może być wyższa energia dysocjacji oraz mniejsza liczba fragmentów (zwłaszcza lekkich) powstałych w wyniku rozpadu takiej molekuly.

Tabela 1.1. Wartości energii i długości wybranych wiązań chemicznych
[Tabelę wykonano na podstawie danych zawartych w źródłach [15–18]].

Typ wiązania	Energia wiązania [kJ/mol]	Długość wiązania [nm]
C–C	337 [15]; 605,03 [17]; 83 [16]	0,153 [18]; 0,153 [17]
C=C	607 [15]; 146 [16]	0,132 [18]; 0,134 [17]
C≡C	828 [15]; 258 [16]	0,118 [18]; 0,120 [17]
C–H	441 [15]; 338,72 [17]; 99 [16]	0,109 [18]; 0,109 [17]
C–O	331 [15]; 1076,6 [17]; 85,5 [16]	0,128 [17]; 0,142 [17]
C=O	724 [15]; 192 [16]	0,122 [18]; 0,121 [17]
O–O	142 [15]; 498,5 [17]; 35 [16]	0,147 [18]; 0,148 [17]
O=O	490,4 [15]; 119 [16]	0,148 [17]; 0,121 [17]
O–H	457,7 [15]; 111 [16]	0,096 [17]
C–N	276 [15]; 749,31 [17]; 73 [16]	0,172 [17]; 0,146 [17]
C=N	147 [16]	0,128 [18]; 0,121 [17]
C≡N	791 [15]; 213 [16]	0,114 [18]; 0,116 [17]
N–H	386 [15]; 93 [16]	0,101 [18]; 0,102 [17]

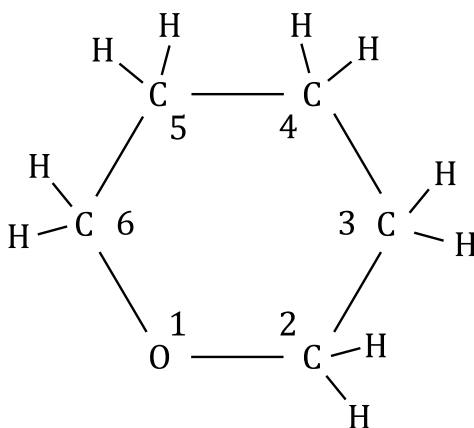
2. Cząsteczki heterocykliczne

Cząsteczki heterocykliczne powstają poprzez zastąpienie przynajmniej jednego atomu węgla, w pierścieniu karbocyklicznym, atomami (heteroatomami), np. azotu (N), tlenu (O), siarki (S), boru (B), krzemu (Si) i fosforu (P). Molekuły tego typu występują w większości znanych związków chemicznych. W szczególności, cząsteczki heterocykliczne posiadające heteroatomy tlenu i azotu odgrywają fundamentalną rolę w procesach zachodzących w organizmach żywych. Wchodzą one bowiem w skład wszystkich kwasów nukleinowych, białek strukturalnych i enzymatycznych, naturalnych barwników, cukrów, witamin, hormonów i naturalnych substancji leczniczych [9, 19–23], co stanowi, że są one ważnym przedmiotem badań podstawowych [24–28] oraz zastosowań np. w przemyśle chemicznym, spożywczym, medycynie i farmacji [29–31]. Cząsteczki heterocykliczne występują w wielu środowiskach co naraża je na różne formy promieniowania (fotony, elektrony, jony) zarówno występującego w naturalnym środowisku, jak też używanego w procesach technologicznych lub medycynie.

W niniejszej pracy zbadano wpływ promieniowania korpuskularnego w postaci elektronów na stabilność sześcioczłonowych związków heterocyklicznych takich jak: tetrahydro-2*H*-piran i 3,4-dihydro-2*H*-piran oraz pirydyna. Charakterystykę tych związków przedstawiono w Podrozdziałach 2.1, 2.2 i 2.3.

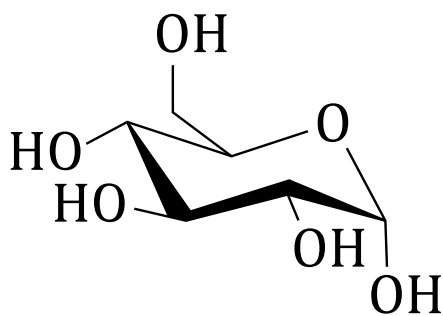
2.1. Tetrahydro-2*H*-piran

Tetrahydro-2*H*-piran, zapisywany w literaturze również jako 3,4,5,6-2*H*-piran (w skrócie THP) o wzorze $C_5H_{10}O$, zwany także tlenkiem pentametyleny ($(CH_2)_5O$) lub po prostu tetrahydropirany, jest nasyconym, sześcioczłonowym związkiem heterocyklicznym, w którym heteroatomem jest tlen. Należy do grupy związków zwanych eterami i ma niearomatyczną strukturę pierścieniową. Etery to związki organiczne, w których występuje wiązanie pomiędzy dwoma atomami węgla i jednym atomem tlenu, przy czym tlen zajmuje pozycję pomiędzy atomami węgla (C–O–C). Aby związek zawierający w swojej strukturze ten fragment można było zaliczyć do eterów, atomy węgla tworzące wiązania z tlenem nie mogą mieć wiązań z innym atomem tlenu. Wzór strukturalny tetrahydropiranu przedstawiono na Rysunku 2.1. [28, 30, 32].



Rysunek 2.1. Wzór strukturalny tetrahydro-2*H*-piranu [Rysunek wykonano na podstawie rysunku zawartego w źródle [32]].

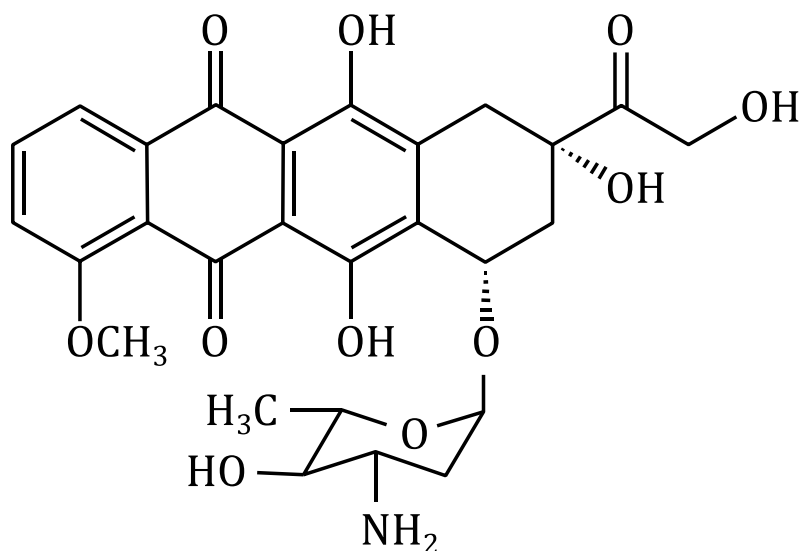
Tetrahydropiran jest nasyconym związkiem, posiadającym tylko pojedyncze wiązania. Jego pierścień stanowi podstawę budowy wielu związków organicznych takich jak: polisacharydy, monosacharydy, nieliczne monotarpeny morskie, peptydomimetyki, foldaramery i ryboza [28, 30, 32, 33]. Przykładem monosacharydu, w którym występuje pierścień tetrahydropirany, jest α -glukoza (glukopiranoza) ($C_6H_{12}O_6$) przedstawiona schematycznie na Rysunku 2.2. [9, 30, 32].



Rysunek 2.2. Struktura α -glukozy (glukopiranoza) [Rysunek wykonano na podstawie rysunku zawartego w źródle [9]].

Szerokie występowanie struktury THP sprawia, że związki na niej oparte są przedmiotem wielu badań w wielu dziedzinach nauki i przemysłu. Zarówno cząsteczkowy THP jak i jego pochodne są badane pod kątem ich zastosowania w przemyśle chemicznym, paliwowym, farmaceutycznym, a nawet wykorzystuje się je do tworzenia ekranów ciekłokrystalicznych i baterii [28, 31–53]. Przykładem występowania pierścienia tetrahydropirany są związki, które posiadają właściwości umożliwiające zastosowanie ich w produkcji leków

przeciwnowotworowych, takich jak antracykliny i mukocyny [28]. Strukturę epirubicyny ($C_{27}H_{29}O_{11}$), należącej do rodziny antracyklin [54], stosowanej w leczeniu raka płuca, piersi, tarczycy, trzustki, prostaty, a także chłoniaków złośliwych, przedstawiono na Rysunku 2.3..



Rysunek 2.3. Wzór strukturalny epirubicyny [Rysunek wykonano na podstawie rysunku zawartego w źródle [54]].

2.1.1. Aktualny stan badań nad tetrahydro-2*H*-piranem

Kluczowym zagadnieniem w kontekście zastosowań pierścienia THP jest dogłębne poznanie jego struktury elektronowej oraz zrozumienie, jak reaguje na różne formy promieniowania. Taka wiedza stanowi podstawę do jego praktycznego wykorzystania, zwłaszcza w chemii medycznej i materiałowej. Ze względu na podane wyżej występowanie i zastosowanie, związek ten stał się przedmiotem wielu badań, prowadzonych od 1937 roku po dzień dzisiejszy [28, 32, 36, 55–72]. Najnowsze artykuły dotyczące struktury THP zostały opublikowane w latach 2011–2020 [23, 32, 36, 62, 64, 69–71]. Niektóre z zawartych w nich danych, umieszczono w tabelach zbiorczych: Tabela 2.1., Tabela 2.2..

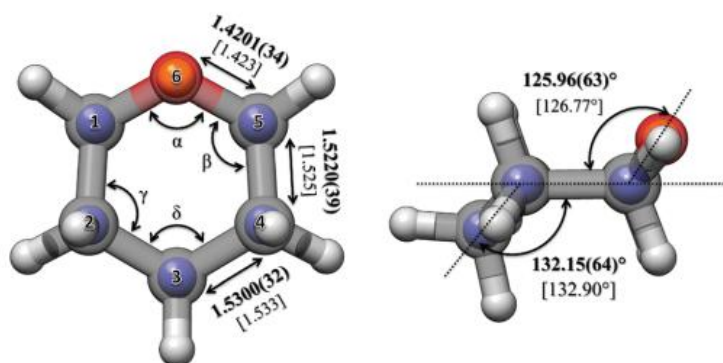
Pierwsze badania skupiały się na pomiarze i analizie widm ramanowskich. Uzyskane wyniki umożliwiły wyznaczenie częstotliwości drgań pierścienia tetrahydro-2*H*-piranu [55].

Przy użyciu techniki spektroskopii fotoelektronowej wykorzystującej promieniowanie o długości fali z zakresu ultrafioletu (z ang. *Ultraviolet*

Photoelectron Spectroscopy, UPS) wyznaczono eksperymentalne wartości energii jonizacji cząsteczki THP: 9,50 eV [66] i 9,46 eV [68]. Natomiast w artykułach [30, 32, 63, 64, 73] przedstawiono wartości energii wiązań chemicznych występujących w cząsteczce THP oraz kątów pomiędzy nimi, będące wynikami badań zarówno eksperymentalnych: piroliza [30], wysokorozdzielcza spektroskopia molekularna w zakresie promieniowania mikrofalowego, milimetrowego i dalekiej podczerwieni [32], wysokotemperaturowego spalania [63], dyfrakcji elektronowej [73], jak i obliczeń teoretycznych [64, 69]. Zbadano również oddziaływanie promieniowania jonizującego z pierścieniem THP, którego źródłem jest: promieniowanie synchrotronowe [32], laser 193 nm [28], elektrony [36, 65, 72], fotony z zakresu ultrafioletu [67, 68, 70, 71]. Zestawienie danych dotyczących geometrii wiązań przedstawiono w Tabeli 2.1., natomiast geometrię przestrzenną cząsteczki THP przedstawiono na Rysunku 2.4..

Tabela 2.1. Parametry struktury cząsteczki tetrahydro-2*H*-piranu [Numeracja atomów węgla według Rysunku 2.4. [Tabelę wykonano na podstawie danych zawartych w źródłach [30, 32, 63, 64]]].

Wiązania	Geometria wiązania	Energia wiązania
	Długość wiązania (Å)	[kcal/mol]
C(1)–C(2)	1,5220 [32], 1,5201 [64]	
C(2)–C(3)	1,5300 [32], 1,5263 [64]	
C–O	1,4201 [32], 1,4221 [64]	84,2 [63]
C(1)–H	1,0994 [64]	
C(2)–H	1,0924 [64]	95,0 [30]
C(3)–H	1,0946 [64]	98,7 [30]
C(4)–H		98,6 [30]
	Kąt (°)	
C(1)–C(2)–C(3)	110,16 [32], 109,86 [64]	
C(2)–C(3)–C(4)	109,63 [32], 109,57 [64]	
C(4)–C(5)–O	111,86 [32], 111,61 [64]	
C(5)–O–C(1)	111,41 [32], 110,79 [64]	
H–C(1)–H	108,39 [64]	
H–C(2)–H	107,77 [64]	
H–C(3)–H	107,09 [64]	
	Kąt dwuścienny (°)	
C(5)–C(4)–C(2)–C(3)	132,15 [32]	
C(4)–C(5)–C(1)–O	125,96 [32]	



Rysunek 2.4. Przestrzenna wizualizacja struktury tetrahydro-2*H*-piranu wraz z doświadczalnie wyznaczonymi wartościami kątów i długości wiązań [W nawiasach kwadratowych podano wartości uzyskane za pomocą obliczeń numerycznych [Rysunek pobrano z źródła [32]]].

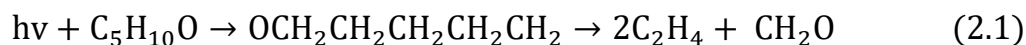
Badania dostarczyły ogólnych informacji o mechanizmach rozpadu cząsteczki THP. Zidentyfikowano fragmenty zjonizowane oraz wyznaczono wartości ich energii progowych, które wylistowano w Tabeli 2.2.. W szczególności przeanalizowano kanały fragmentacji prowadzące do powstawania najintensywniejszych fragmentów, których wartość stosunku masy do ładunku (m/z) wynosi 27, 28, 41, 45, 56, 71, 85 oraz jonów metastabilnych [65, 71, 72].

Tabela 2.2. Opisane w literaturze jony fragmentacyjne THP o m/z 28, 41, 45, 55, 56, 71, 85 oraz jon macierzysty o m/z 86, pojawiające się w widmie masowym [Tabelę wykonano na podstawie danych zawartych w źródłach [23, 65, 66, 68, 71, 74]].

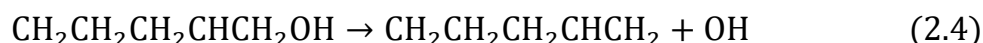
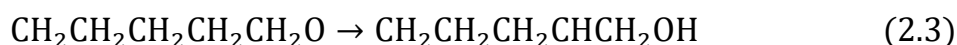
m/z	Kation	Fragmenty neutralne	Energia pojawiania się [eV]
28	$C_2H_4^+$	C_3H_6O lub $CH_2O + C_2H_4$	13,80 [65]
41	$C_3H_5^+$	C_2H_5O	12,80 [65]
45	$C_2H_5O^+$	C_3H_5	11,56 [65], 10,85 [71]
55	$C_4H_7^+$	$CH_2O + H$	12,20 [65]
56	$C_4H_8^+$	CH_2O	11,88 [65], 10,55 [71]
71	$C_4H_7O^+$	CH_3	10,45 [71]
85	$C_5H_9O^+$	H	11,22 [65], 10,50 [71]
86	$C_5H_{10}O^+$		9,67 [65], 9,50 [66], 9,46 [68], 9,25 [23], 9,25 [74]

W szczególności w raporcie przygotowanym w 1980 roku [67] przedstawiono doświadczalne wyniki fotodysocjacji szeregu cyklicznych eterów, w tym THP. W celu uzyskania informacji dotyczących przebiegu procesu rozpadu tych substancji, zastosowano promieniowanie z zakresu ultrafioletu próżniowego

(z ang. *Vacuum Ultraviolet*, VUV) o długości fali 147 nm. Otrzymane dla THP wyniki umożliwiły postawienie hipotezy dotyczącej procesu jego dysocjacji. Według niej rozpad THP przebiega dwuetapowo zgodnie, z poniższą reakcją:

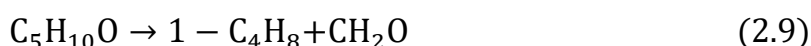
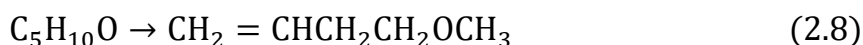
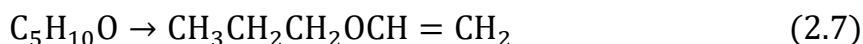
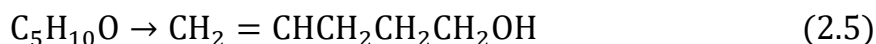


W 2006 roku SenGupta wraz ze współpracownikami [28] określili proces fragmentacji THP prowadzący do powstania rodnika OH, który nie jest elementem składowym cząsteczki THP. Mechanizm ten ilustrują następujące Reakcje 2.2–2.4.



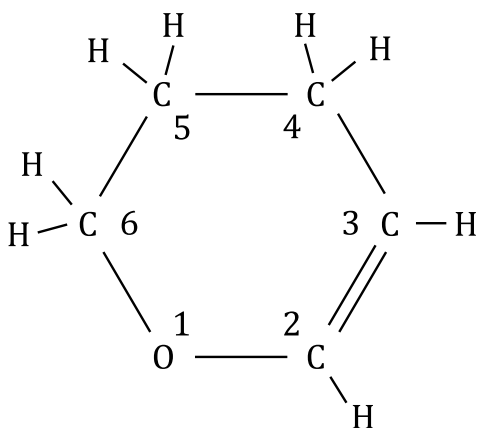
W 2020 roku opublikowano pracę [72], w której przedstawiono wyniki badań spektrometrycznych nad zachowaniem eterów cyklicznych poddanych ogrzewaniu do temperatury 300 °C, a następnie działaniu wiązki elektronów. Celem tych badań była poprawa identyfikacji złożonych pośrednich produktów spalania, co ma kluczowe znaczenie dla zrozumienia mechanizmów reakcji zachodzących w warunkach niskotemperaturowego spalania węglowodorów i biopaliw. Cząsteczki badanych substancji, w tym tetrahydro-2*H*-piranu i 3,4-dihydro-2*H*-piranu były zderzane z elektronami o energii 70 eV. W artykule zaprezentowano otrzymane widma masowe oraz przedstawiono mechanizmy rozpadu THP na jony o *m/z* 27, 28, 41 i 56. Proces formowania się jonów w THP zaczyna się od zerwania wiązania C–O. Następuje otwarcie pierścienia THP, które tłumaczone jest rozpadem heterolitycznym (patrz Podrozdział 3.2.1.2). Następnie powstały łańcuch ulega rozpadowi α (patrz Podrozdział 3.2.1.1), którego wynikiem jest pojawienie się w widmie jonu o *m/z* 56. Fragment ten ulega kolejnemu rozpadowi α, czego wynikiem jest pojawienie się w widmie jonu o *m/z* 28. Jon o *m/z* 27 powstaje w wyniku kolejnego rozpadu α, tym razem fragmentu *m/z* 28. Fragment o masie 41 u powstaje w wyniku bardziej skomplikowanego procesu, w którym oprócz wymienionych dwóch typów rozpadu występuje przemieszczenie się atomów wodoru.

W 2022 roku przedstawiono rezultaty kompleksowego przeglądu chemicznych mechanizmów utleniania cyklicznych eterów (z ang. *Cyclic Ethers*, CEs) w fazie gazowej pod wpływem fotonów i elektronów [23]. Przeanalizowano ich rolę jako pośrednich produktów w niskotemperaturowym spalaniu alkanów oraz jako potencjalnych biopaliw pochodzących z biomasy lignocelulozowej. W pracy tej zawarto wartości fizykochemiczne przytoczonych związków, w tym THP, takie jak gęstość, wartości entalpii tworzenia $\Delta_f H^\circ$, która dla THP przyjmuje wartość rzędu -53 kcal/mol i entropii $S^\circ = 73,7$ cal/mol/K, które uzyskano doświadczalnie i w wyniku obliczeń. Przytoczono wartość energii jonizacji (THP $-9,25 \pm 0,01$ eV, którą uzyskano dla zderzeń z elektronami). Z danych dotyczących jonizacji fotonami wynika, że jon macierzysty THP pojawia się w widmie przy niższej energii padającego promieniowania (9,02 eV), natomiast fragmenty o m/z 45, 56, 71 i 85 pojawiają się w widmie masowym, przy energiach z zakresu 9,20–11,75 eV. Zaproponowano również reakcje otwarcia pierścienia THP w warunkach pirolizy, które przedstawiają poniższe Reakcje 2.5–2.9.



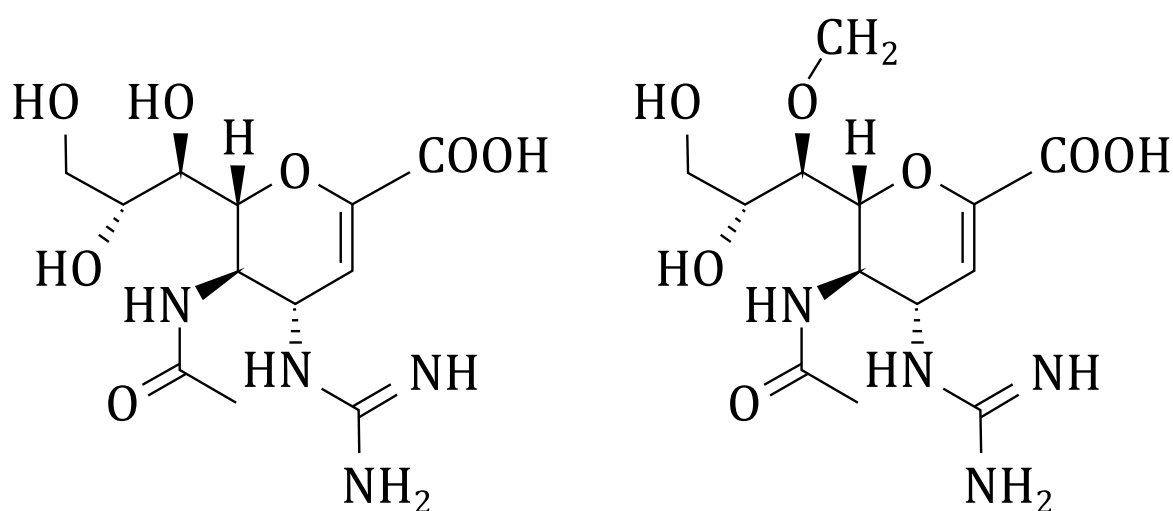
2.2. 3,4-dihydro-2*H*-piran

3,4-dihydro-2*H*-piran, zwany także dihydropiraniem (w skrócie DHP), to sześcioczłonowy heterocykliczny niearomatyczny związek o wzorze C_5H_8O , w którym heteroatomem jest tlen. Związek ten należy również do grupy związków organicznych zwanych eterami. DHP należy do związków nienasyconych ze względu na to, że w swojej strukturze pierścieniowej posiada jedno podwójne wiązanie pomiędzy atomami węgla ($C=C$). Wzór strukturalny 3,4-dihydro-2*H*-piranu przedstawiono na Rysunku 2.5..



Rysunek 2.5. Wzór strukturalny 3,4-dihydro-2*H*-piranu [Rysunek wykonano na podstawie rysunku zawartego w źródle [75]].

Usuając podwójne wiązanie przez wprowadzenie dwóch kolejnych atomów wodoru otrzymujemy nasycony sześcioczłonowy pierścień tetrahydro-2*H*-piranu. Dlatego 3,4-dihydro-2*H*-piran, podobnie jak tetrahydro-2*H*-piran, występuje w strukturach związków organicznych, takich jak glikozydy i jest stosowany w syntezie leków, środków o właściwościach grzybobójczych, leków przeciwnowotworowych [22, 39, 76–80]. Jego pierścień można również znaleźć w lekach przeciwgrypowych, takich jak Zanamivir i Laninamivir [81], których strukturę przedstawiono na Rysunku 2.6.. Pierścień 3,4-dihydro-2*H*-piranu stanowi również składnik stegobionu, składnika feromonów owadów [82].



Rysunek 2.6. Wzory strukturalne leków: Zanamivir (z lewej) i Laninamivir (z prawej) [Rysunki wykonano na podstawie rysunku zawartego w źródle [83]].

2.2.1. Aktualny stan badań nad 3,4-dihydro-2*H*-piranem

Pierwsze wyniki badań dotyczące struktury tego związku opublikowano w 1958 roku [63]. W pracy tej zasugerowano, że kąt pomiędzy wiązaniami łączącymi atomy C–O–C wynosi $105^\circ \pm 5^\circ$.

Na podstawie analizy widm fotoelektronów wielu związków cyklicznych wyznaczono dla DHP długość wiązań oraz wartości kątów pomiędzy nimi, które przedstawiono w Tabeli 2.3. [75]. W odróżnieniu od wcześniejszych badań [63], wyznaczony kąt pomiędzy wiązaniami łączącymi atomy C–O–C był większy i wynosił 116° .

Tabela 2.3. Parametry struktury cząsteczki 3,4-dihydro-2*H*-piranu [Tabelę wykonano na podstawie danych zawartych w źródle [75]].

Wiązanie	Geometria wiązania
	Długość wiązania (Å)
C2–C3	1,34
C3–C4	1,52
C2–O	1,36
C5–C4	1,54
C6–O	1,43
	Kąt (°)
C2–C3–C4	120
O–C2–C3	125
C3–C4–C5	114
C2–O–C6	116

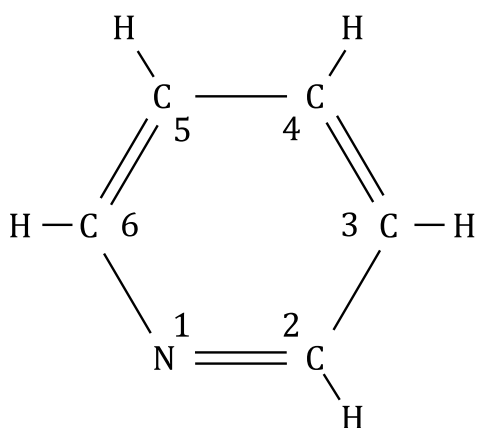
Dla dihydropiranu dostępne są widma absorpcji w zakresie ultrafioletu oraz strat energii elektronów w pobliżu progu jonizacji [84]. W kontekście badań nad niskotemperaturowymi procesami spalania wykonano również pomiar widma masowego DHP przy energii elektronów 70 eV. Umożliwiło to identyfikację najintensywniejszych fragmentów oraz zaproponowanie ścieżek fragmentacji prowadzących do powstania jonów o masach 39 i 55 u [72]. Proces formowania się jonu podstawowego o m/z 55 w cząsteczce DHP tłumaczony jest przez zerwanie dwóch wiązań: C–O oraz C–C, które następuje w wyniku transanularnego napięcia pierścienia (patrz Podrozdział 3.2.3). Następnie powstały łańcuch $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHCH}$ o m/z 55 tworzy strukturę cykliczną. Natomiast proces formowania się jonu o m/z 39 jest bardziej złożony. W pierwszej kolejności następuje zerwanie wiązania C–O, które następuje w wyniku rozpadu heterolitycznego i . Następnie dochodzi do przegrupowania rH , czyli migracji atomu wodoru H (patrz Podrozdział 3.2), po czym fragment ten ulega rozpadowi α , czego wynikiem

jest pojawienie się w widmie jonu o m/z 28. Natomiast literaturowe wartości energii jonizacji molekuly DHP, wynoszą: 8,3355 eV [85] i 8,35 eV [86].

Według mojej najlepszej wiedzy, do czasu podjęcia się niniejszych badań nie przeprowadzono innych eksperymentów zderzania elektronów z cząsteczkami THP i DHP.

2.3. Pirydyna

Pirydyna (C_5H_5N) zwana azabenzenem, to sześcioczłonowy związek heterocykliczny, w którym rolę heteroatomu pełni azot (N), posiadający właściwości aromatyczne. Posiada ona trzy wiązania podwójne (Rysunek 2.7.).



Rysunek 2.7. Wzór strukturalny pirydyny [Rysunek wykonano na podstawie rysunku zawartego w źródle [9]].

Pirydyna i jej pochodne są związkami o fundamentalnym znaczeniu biologicznym. Pierścień pirydyny tworzy strukturę witamin z grupy B, nikotyny, bakteriocydów (pestycydów), insektycydów (środków bakteriobójczych), herbicydów (rodzaj pestycydów, używany do zwalczania chwastów), używana jest w przemyśle farmaceutycznym i chemicznym [9, 87–89]. Jej pochodna, pirymidyna jest związkiem, który stanowi podstawę trzech zasad wchodzących w skład kwasów nukleinowych (DNA i RNA): tyminy, cytozyny i uracylu [90].

Ze względu na swoje znaczenie i szerokie zastosowania, pirydyna została gruntownie przebadana przy użyciu różnych technik doświadczalnych i teoretycznych [91-107]. Z przeprowadzonych badań wynika, że cząsteczka pirydyny, w wyniku oddziaływania z fotonami, wiązkami elektronów

oraz naładowanych cząstek, może ulegać wzbudzeniom, jonizacji oraz dysocjacji. Po otwarciu pierścienia powstały łańcuch może przechodzić izomeryzację, m.in. poprzez przemieszczenie atomów wodoru, co prowadzi do powstawania fragmentów takich jak NH [88, 99].

W Tabeli 2.4. zawarto literaturowe dane dotyczące fragmentacji pirydyny. Podano wartości energii progowych dla wybranych jonów oraz przyporządkowano im skład atomowy.

Tabela 2.4. Wybrane jony występujące w widmie masowym pirydyny zestawione wraz z wyznaczonymi wartościami energii progowych [Tabelę wykonano na podstawie danych zawartych w źródłach [92–96, 108, 109]].

Masa jonu [u]	Przydzielona struktura	Wartość energii progowej [eV]
25	C_2H^+	29,70 [92]
26	$C_2H_2^+$	16,70 [92]
27	$C_2H_3^+$ lub CHN^+	17,20 [92]
28	$C_2H_4^+$	20,70 [92]
29	$C_2H_5^+$ lub CH_3N^+	17,20 [92]
37	C_3H^+	27,70 [92]
38	C_2N^+ lub $C_3H_2^+$	23,20 [92]
39	$C_3H_3^+$ lub C_2HN^+	13,20 [92], 14,00 [93], 14,00 [94]
40	$C_2H_2N^+$ lub $C_3H_4^+$	23,70 [92]
50	$C_4H_2^+$ lub C_3N^+	15,70 [92], 16,17 [93]
51	$C_4H_3^+$ lub C_3HN^+	15,70 [92], 16,61 [93]
52	$C_4H_4^+$ lub $C_3H_2N^+$	11,95 [108], 12,15 [109], 12,20 [92], 12,5 [94], 12,20 [95], 12,34 [96]
53	$C_3H_3N^+$ lub $C_4H_5^+$	12,70 [92], 13,84 [93]
77	$C_5H_3N^+$	12,42 [93]
78	$C_5H_4N^+$	13,70 [92], 13,4 [94], 14,00 [93], 13,3 [95]
79	$C_5H_5N^+$	9,00 [92], 9,25 [94]

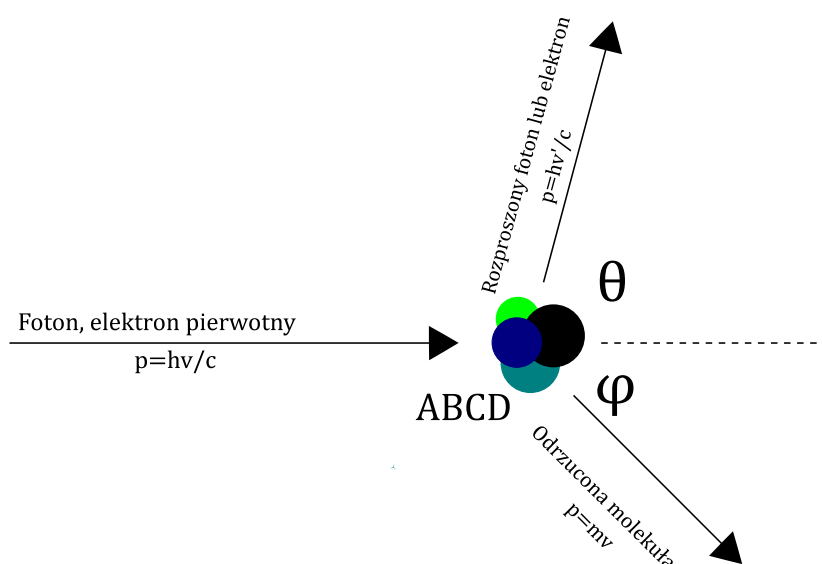
Ponadto, w ramach niniejszej pracy doktorskiej przeprowadzono badania procesów zachodzących w cząsteczce pirydyny w wyniku jej interakcji z wiązką elektronową. Eksperymenty zrealizowano z wykorzystaniem spektrometrii mas. Wykonano pomiary widm masowych oraz krzywych wydajności dla zidentyfikowanych kationorodników pojawiających się w widmie. Na podstawie uzyskanych wyników wyznaczono przekroje czynne oraz energie pojawiania się poszczególnych fragmentów. Przeprowadzony eksperyment znacząco poszerzył dotychczasową wiedzę na temat mechanizmów fragmentacji cząsteczki pirydyny. Dzięki zastosowaniu nowoczesnego spektrometru możliwa była identyfikacja i analiza znacznie większej liczby fragmentów, w tym także tych

o bardzo niskich intensywnościach, nawet trzy rzędy wielkości mniejszych niż sygnału maksymalnego. Umożliwiło to uzyskanie bardziej szczegółowego obrazu przebiegających procesów dysocjacyjnych oraz sformułowanie nowych wniosków dotyczących mechanizmów rozpadu badanej cząsteczki. Analiza danych wykazała obecność grupy fragmentów o masach 60–64 u i 74–78 u, które mogły powstać poprzez sekwencyjne odrywanie atomów wodoru z pierścieni odpowiednio kationu cyklopentadienylowego ($C_5H_5^+$) i jonu macierzystego ($C_5H_5N^+$). Obserwacja ta pozwoliła sformułować hipotezę dotyczącą mechanizmu „strząsania” atomów wodoru zachodzącego w pierścieniu cząsteczki pirydyny. Wyniki badań zostały opublikowane w pracy [102].

3. Zderzenia elektronów z cząsteczkami

3.1. Procesy zderzeniowe elektron – cząsteczka

Elektrony odgrywają ważną rolę w przebiegu wielu reakcji związanych z reaktywnością cząsteczek, czy też zrywaniem i formowaniem się wiązań chemicznych. Ponadto, wiele zjawisk inicjowanych jest przez elektrony. Przykładowo oddziaływania występujące podczas zderzeń elektronów z atomami i cząsteczkami stanowią, obok oddziaływań z fotonami, podstawę badań dotyczących materii, umożliwiających wyjaśnienie procesów zachodzących na poziomie subatomowym. Zjawisko rozpraszania promieniowania na tarczy opisał w 1923 roku A. H. Compton [110]. Kierując fale promieniowania X na elektron odkrył, że długość fali odbitej od elektronu jest większa niż fali padającej (Rysunek 3.1.). Oznacza to, że foton może przekazać elektronowi kwant swojej energii (Równanie 3.1). Wynikiem tego procesu jest zmiana wartości pędu fotonu.



Rysunek 3.1. Efekt Comptona [Rysunek wykonano na podstawie rysunku zawartego w źródle [110]].

$$\Delta\lambda = \frac{2h}{mc} + \sin^2 \frac{\theta}{2} \quad (3.1)$$

gdzie:

λ – długość fali [nm],

h – stała Plancka [J·s],

m – masa fotonu lub elektronu [kg],

c – prędkość światła [m/s].

Przy czym elektronowi możemy przypisać falę o długości λ [111]:

$$\lambda = \frac{h}{m_e v_e} \quad (3.2)$$

gdzie:

m_e – masa elektronu [kg],

v_e – prędkość elektronu [m/s].

Przy pomocy Równania 3.2, możemy określić wartość energii, jaką przekazał elektron molekuie w wyniku zderzenia.

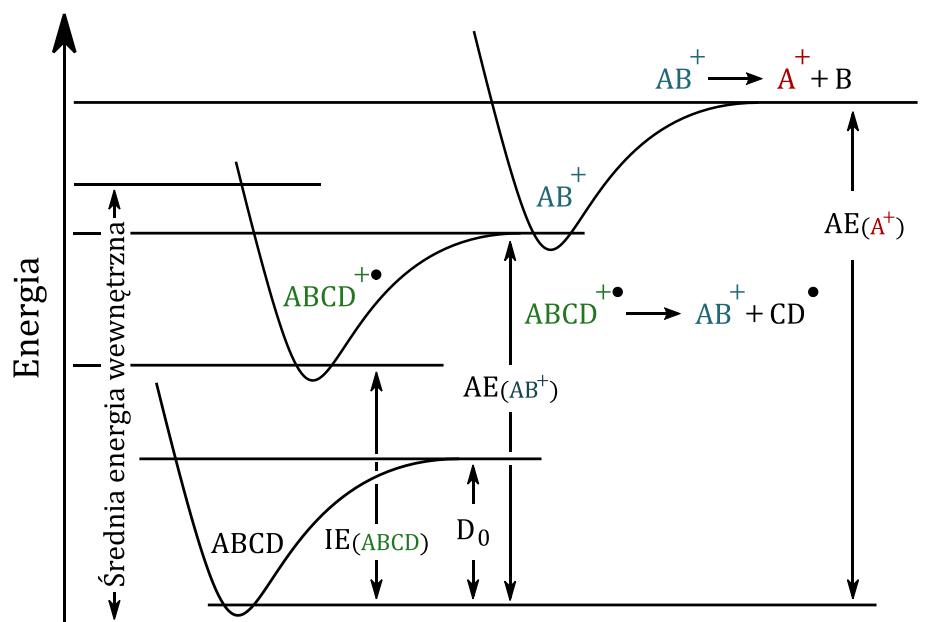
Pojęcie zderzenia używane w spektroskopii jest uproszczeniem, które stanowi analogię do zderzeń dwóch ciał opisywanych przez mechanikę klasyczną. W rzeczywistości, elektrony nie zderzają się z tarczą (tu rozumianą jako atom lub cząsteczka) w kontekście obiektów makroskopowych, tylko przelatują w jej pobliżu, co prowadzi do wzajemnego oddziaływania pól elektrycznych obu tych obiektów. W konsekwencji zaburzenia pól elektrycznych może nastąpić przekazanie części energii elektronu do neutralnej tarczy, np. cząsteczki (ABCD) [1]. W zależności od początkowej wartości energii padającej wiązki, może nastąpić szereg reakcji, które można podzielić na dwa rodzaje: zderzenia elastyczne (sprężyste) i nieelastyczne (niesprężyste). W wyniku reakcji o charakterze elastycznym, energia wewnętrzna cząsteczki nie ulega zmianie, natomiast reakcje niesprężyste charakteryzuje zmiana energii zarówno cząsteczki jak i padających elektronów [1]. Przykłady procesów elastycznych (a) i nieelastycznych (b–k) zostały wymienione w Tabeli 3.1. [1, 111–116].

Tabela 3.1. Procesy zderzeniowe elektron-cząsteczka [Tabelę wykonano na podstawie danych zawartych w źródłach [1, 111–116]].

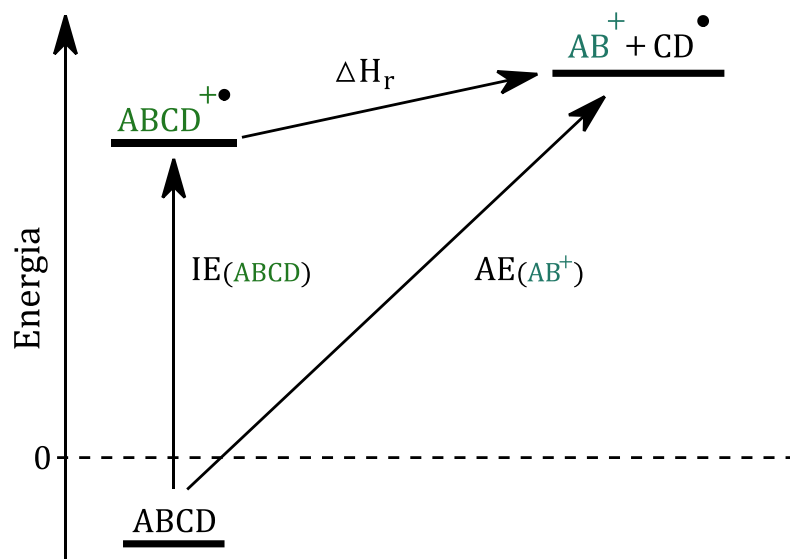
$ABCD + e^- \rightarrow \dots$		
$\dots \rightarrow ABCD + e^-$	<i>zderzenie elastyczne</i>	(a)
$\dots \rightarrow ABCD^* + e^-$	<i>wzbudzenie</i>	(b)
$\dots \rightarrow ABCD^* \rightarrow AB + CD$	<i>wzbudzenie dysocjacyjne</i>	(c)
$\dots \rightarrow AB + CD + e^-$	<i>dysocjacja</i>	(d)
$\dots \rightarrow A + B + C + D + e^-$		
$\dots \rightarrow AB^+ + CD^- + e^-$	<i>dysocjacja bipolarna</i>	(e)
$\dots \rightarrow ABCD^{+\bullet} + 2e^-$	<i>jonizacja</i>	(f)
$\dots \rightarrow ABCD^{n+} + (n+1)e^-$		
$\dots \rightarrow ABCD^{+\bullet} \rightarrow AB^{+\bullet} + CD$	<i>jonizacja dysocjacyjna</i>	(g)
$\dots \rightarrow ABC^{+\bullet} \rightarrow AB^+ + CD^\bullet$		
$\dots \rightarrow ABCD^{+\bullet} \rightarrow AB^+ + CD^\bullet$		
$\dots \rightarrow ABCD^{+\bullet} \rightarrow AC^+ + BD^\bullet$	<i>jonizacja dysocjacyjna z przegrupowaniem</i>	(h)
$\dots \rightarrow ABCD^{+\bullet} \rightarrow BD^{+\bullet} + AC$		
$\dots \rightarrow (ABCD^{-\bullet})_r$	<i>wychwyt elektronu</i>	(i)
$\dots \rightarrow (ABCD^{-\bullet})_r \rightarrow ABCD + e^-$	<i>rezonansowe rozproszenie elastyczne</i>	(j)
$\dots \rightarrow (ABCD^{-\bullet})_r \rightarrow ABCD^* + e^-$	<i>wzbudzenie rezonansowe</i>	(k)
$\dots \rightarrow (ABCD^{-\bullet})_r \rightarrow AB^- + CD^\bullet$	<i>wychwyt dysocjacyjny elektronu</i>	(l)
$\dots \rightarrow (ABCD^{-\bullet})_r \rightarrow AD^- + BC^\bullet$		
$\dots \rightarrow AB^- + CD^+$	<i>wytwarzanie par jon-jon</i>	(m)
$\dots \rightarrow AD^- + BC^+$		

Pierwszy proces ((a) w Tabeli 3.1.), czyli rozpraszanie elastyczne, zachodzi, gdy energia padającego elektronu jest zbyt mała, by wpływać na obsadzenie stanów energetycznych cząsteczki. W wyniku tego zjawiska następuje zmiana kierunku, pędu i energii kinetycznej padającego elektronu. Wzbudzenie, proces (b), zachodzi, gdy energia padającego elektronu jest wystarczająca, by zmienić wewnętrzny stan energetyczny cząsteczki. W zależności od wielkości energii, zmianie mogą ulec jej stany rotacyjne, oscylacyjne i elektronowe. Wzbudzenie stanów elektronowych może doprowadzić do przejścia elektronu ze stanu wiążącego HOMO (z ang. *Highest Occupied Molecular Orbital*) do stanu antywiążącego LUMO (z ang. *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*), gdy to nastąpi, cząsteczka ulega rozpadowi, czyli dysocjacji (proces (c)). Kolejnym procesem, który następuje wraz ze wzrostem wartości energii wiązki elektronowej, jest dysocjacja (d). Proces ten opisuje rozpad cząsteczki na fragmenty. W wyniku dysocjacji powstają fragmenty neutralne, natomiast w wyniku fragmentacji bipolarnej (e) powstaje para jonów. Oba te procesy charakteryzuje wartość energii, jaką należy dostarczyć, aby rozerwać wiązania w cząsteczce. Energia ta jest cechą charakterystyczną każdej cząsteczki i nosi nazwę energii dysocjacji (D_0) (Rysunek 3.2.). Kolejnym przedstawionym procesem jest jonizacja molekuly (f), który polega na oderwaniu od jednego do n elektronów od cząsteczki. Wartość energii, jaką należy dostarczyć, by wybić elektron z danej molekuly

lub atomu jest określana mianem energii jonizacji IE (z ang. *Ionization Energy*), która również jest cechą charakterystyczną każdego atomu i molekuly. Wynikiem tej reakcji jest powstanie kationorodnika lub n-krotnie zjonizowanej cząsteczki. Jeżeli padający elektron przekazał molekułce ABCD energię przewyższającą energię dysocjacji stanu zjonizowanego kationorodnika $ABCD^{+\bullet}$, to ulegnie on procesowi dysocjacji (g) (Rysunek 3.2.). Wynikiem tego procesu jest powstanie kationorodnika $ABCD^{+\bullet}$, który następnie dysocjuje na kolejny kationorodnik ($AB^{+\bullet}$) i fragment neutralny (CD) lub na jon dodatni (AB^+) i fragment rodnikowy ($CD^\bullet$), czyli fragment elektrycznie obojętny z niesparowanym elektronem. Energia, którą należy dostarczyć, aby w wyniku jonizacji dysocjacyjnej pojawił się jon AB^+ , określana jest mianem energii pojawiania się tego jonu AE (z ang. *Appearance Energy*, E_A) lub energią progową E_{TH} (z ang. *Threshold Energy*). Energia pojawiania się jest sumą energii jonizacji kationorodnika $ABCD^{+\bullet}$ oraz wartością energii ciepła reakcji ΔH_r , jaką należy dostarczyć do cząsteczki, aby odłączyć człon $CD^\bullet$ (Rysunek 3.3.).



Rysunek 3.2. Wykres przedstawia krzywe energii potencjalnej (Morse'a) dla cząsteczki ABCD, znajdującej się w różnych stanach energetycznych [Rysunek wykonano na podstawie rysunku zawartego w źródle [116]].



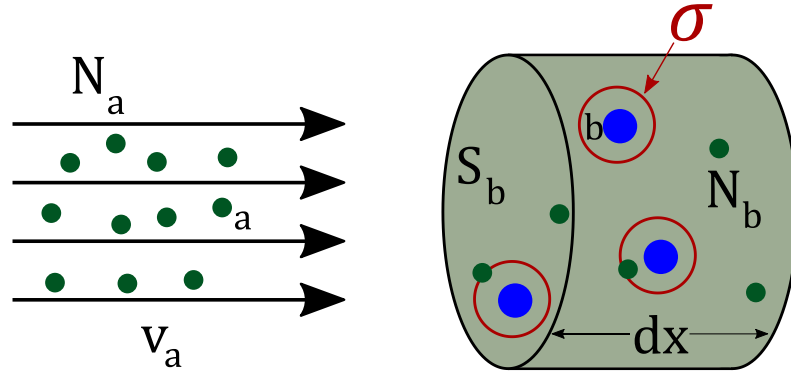
Rysunek 3.3. Stany energetyczne cząsteczki ABCD [Rysunek wykonano na podstawie rysunku zawartego w źródle [116]].

W wyżej wymienionych procesach elektron był rozpraszany na cząsteczkach tarczy. Istnieje również proces pochłaniania elektronu, zwany wychwytem (patrz proces (i) w Tabeli 3.1.). Wynikiem tego procesu jest powstanie anionorodnika w stanie rezonansowym. Powstały produkt może być stabilnym trwałym tworem (i) lub ulec rozpadowi. Pierwszym z nich jest tak zwane rezonansowe rozproszenie elastyczne (j), w wyniku którego pochłonięty elektron zostaje odłączony od anionorodnika bez zmian energii obu elementów. Kolejną reakcją jest wzbudzenie rezonansowe (k). W tym wypadku również następuje odłączenie dodatkowego elektronu, z tą różnicą, że oba elementy posiadają inną energię niż przed przyłączeniem. Następną reakcją prowadzi do dysocjacji anionorodnika. W wyniku tak zwanego dysocjacyjnego wychwytu elektronu (l), anionorodnik rozpada się na jon ujemny oraz fragment rodnikowy. Ostatni wymieniony proces (m), prowadzi do dysocjacji molekuly na dwa fragmenty jonowe.

Wszystkie wyżej wymienione procesy zostały opisane dla neutralnej molekuly ABCD, mogą one również zachodzić dla molekul w stanie wzbudzonym $ABCD^*$. W cząsteczce po zderzeniu z elektronem może też nastąpić reorganizacja wiązań i położeń atomów zwana izomeryzacją [117].

3.1.1. Przekrój czynny

Procesy zderzeniowe można opisać za pomocą przekroju czynnego, który pozwala określić prawdopodobieństwo wystąpienia interesującego nas zjawiska.



Rysunek 3.4. Schematyczne przedstawienie zderzeń cząstek a (zielone koła •) w tarczę składającą się z cząstek b (niebieskie koła •) [Rysunek wykonano na podstawie rysunku zawartego w źródle [118]].

Wiązka cząstek a (N_a) poruszająca się z prędkością v_a uderza w tarczę o powierzchni S_b (Rysunek 3.4.). W czasie dt cząstka a przecina region S_b , w którym znajduje się określona ilość cząstek b (N_b) wyrażana Wzorem 3.3.

$$dN_b = \frac{N_b}{V} S_b dx = n_b S_b v_a dt \quad (3.3)$$

gdzie:

- N_b – całkowita liczba cząstek b,
- V – objętość tarczy ($S_b \cdot x$) [m^3],
- S_b – pole powierzchni tarczy [m^2],
- n_b – liczba cząstek b w objętości V [$1/m^3$],
- v_a – prędkość cząstek a [m/s].

Proces oddziaływania cząstek a z cząsteczkami b zachodzi z prawdopodobieństwem:

$$P = \frac{\sigma}{S_b} N_b, \quad dP = \frac{\sigma}{S_b} dN_b = n_b v_a \sigma dt \quad (3.4)$$

gdzie:

- P – parametr oddziaływania,
- σ – przekrój czynny [cm^2].

Znając wartość prawdopodobieństwa reakcji (Wzory 3.4), można obliczyć szybkość jej zajścia (3.5):

$$r_a = \frac{dP}{dt} = n_b v_a \sigma \quad (3.5)$$

Szybkości reakcji dla wiązki cząstek a w objętości $V(n_a)$ dana jest wzorem:

$$R_a = r_a n_a V = n_b v_a \sigma n_a V = n_b v_a \sigma \frac{N_a}{S_a v_a t} V \quad (3.6)$$

gdzie S_a jest powierzchnią strumienia cząstek a .

Wzór 3.6 po przekształceniu daje postać:

$$R_a = \sigma \frac{N_a}{S_a t} N_b \quad (3.7)$$

Wzór 3.7 po przekształceniu przyjmuję postać:

$$\sigma = \frac{R_a}{\phi_a N_b} \quad (3.8)$$

gdzie ϕ_a określa strumień cząstek a .

Wzór 3.8 wyraża wartość przekroju czynnego.

W przeprowadzonym eksperymencie zbadano jonizację dysocjacyjną cząsteczek heterocyklicznych, dlatego eksperymentalnie poszukiwano wartości przekroju czynnego na jonizację i fragmentację badanej tarczy. W ogólności wyznacza się go poprzez pomiar krzywych wydajności jonów, czyli intensywności pojawiających się i docierających do analizatora jonów, które powstają w wyniku zderzeń z elektronami. Podczas pomiaru równolegle rejestruje się ciśnienie par próbki oraz natężenie prądu wiązki elektronowej. Znając charakterystykę kwantowej wydajności wykrywania jonów przez detektor oraz wartość przekroju czynnego gazu referencyjnego, można wyznaczyć przekrój czynny na jonizację badanej próbki korzystając z następującego wzoru [119]:

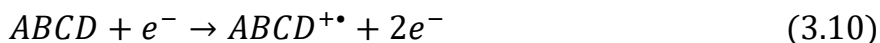
$$\sigma_S = \sigma_R \frac{N_S I_R P_R K_R}{N_R I_S P_S K_S} \quad (3.9)$$

gdzie:

- S – oznacza badany gaz,
- R – oznacza gaz referencyjny np. Ar,
- N – intensywność jonu, liczba zliczeń na sekundę [c/s],
- I – to uśredniony w czasie prąd wiązki elektronów [A],
- P – ciśnienie gazu [mbar],
- K – to efektywność wykrywania jonów.

3.2. Procesy fragmentacji inicjowane zderzeniami z e^-

W zderzeniach molekuł badanego związku ABCD z wiązką elektronów e^- dochodzi do jonizacji cząsteczek tarczy (EI, z ang. *Electron Impact Ionization*):



Zgodnie z (3.10) powstaje kationorodnik molekularny $ABCD^{+\bullet}$ o nieparzystej liczbie elektronów. Ponieważ posiada on jeden niesparowany elektron, nie jest on zazwyczaj trwały co skutkuje jego dalszą fragmentacją. Mamy zatem do czynienia z jonizacją dysocjacyjną (patrz Tabela 3.1.).

Możliwe są dwie ścieżki rozpadu jonów z nieparzystą liczbą elektronów: na jon dodatni i rodnik poprzez przegrupowanie r , czyli zerwanie przynajmniej dwóch wiązań chemicznych (Reakcja 3.11) lub na kationorodnik i cząstkę obojętną poprzez hemolityczne lub heterolityczne rozerwanie jednego wiązania [120] (Reakcja 3.12):

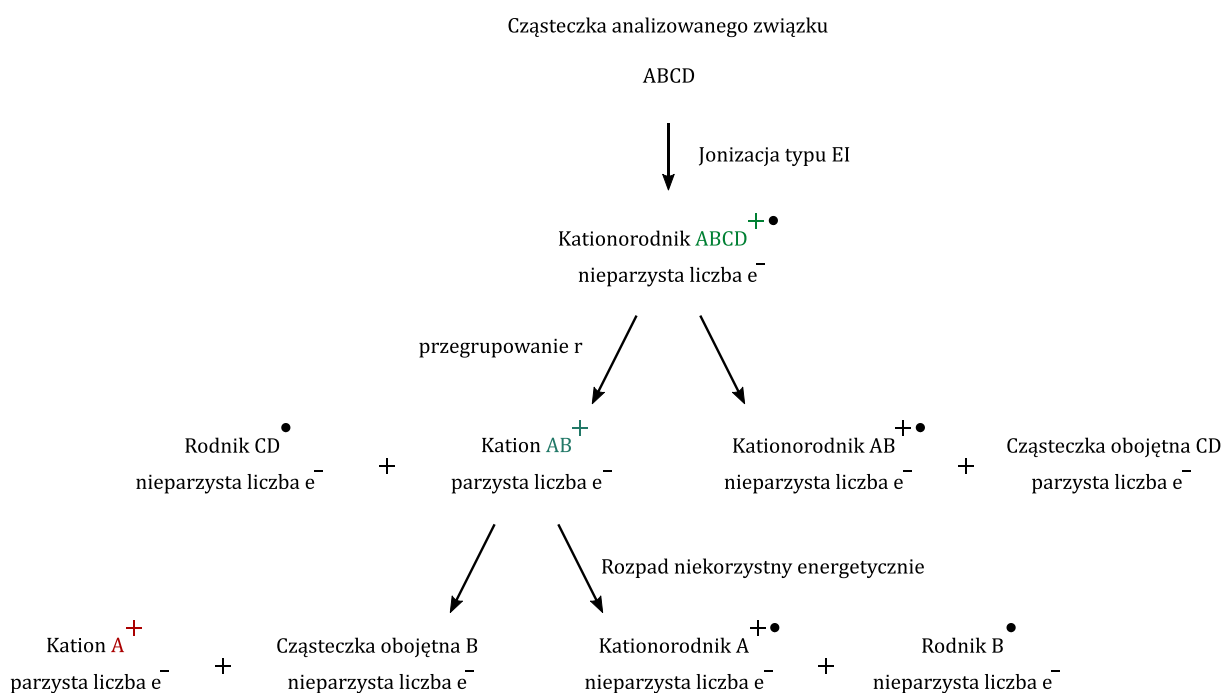


W ogólności, hemolityczne zerwanie to takie, w którym jedno z wiązań w pierścieniu pęka w sposób symetryczny i każdy z atomów, które tworzyły to wiązanie, zabiera po jednym elektronie. Heterolityczne rozerwanie to takie, w którym wiązanie pęka w sposób niesymetryczny i oba elektrony trafiają do jednego z atomów. Rozpady te zostaną szczegółowo omówione w Podrozdziale 3.2.1. O tym, który rodzaj fragmentacji będzie dominował, decyduje budowa jonów oraz ilość energii zdeponowanej w tych fragmentach w procesie jonizacji [10].

Powstały w Reakcji 3.11 kation posiada parzystą liczbę elektronów. Fragmentacja takich parzystoelektronowych kationów może dokonać się tylko na kation i fragment obojętny w procesie przebiegającym z rozerwaniem dwóch wiązań lub heterolitycznym rozerwaniem jednego wiązania (Reakcja 3.13). Wynika to z reguły parzystego elektronu, która głosi, że wynikiem fragmentacji jonów parzystoelektronowych są również fragmenty parzystoelektronowe [1]. Istnieją wyjątki od tej reguły i wówczas kation parzystoelektronowy rozpada się na kationorodnik oraz rodnik (Reakcja 3.14). Jest to jednak proces niekorzystny energetycznie, w którym poprzez hemolityczne zerwanie jednego wiązania powstają wysokoenergetyczne produkty: kationorodnik posiadający nieparzystą liczbę elektronów oraz rodnik.



Zaprezentowane mechanizmy fragmentacji ilustruje schemat przedstawiony na Rysunku 3.5. [120, 121].

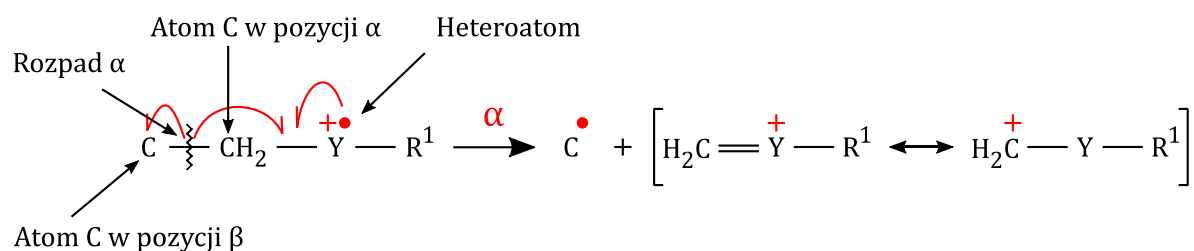


Rysunek 3.5. Schemat ilustrujący powstawanie, w wyniku jonizacji, fragmentów wraz z regułą parzystości [Rysunek wykonano na podstawie rysunku zawartego w źródle [121]].

3.2.1. Klasyfikacja mechanizmów fragmentacji

3.2.1.1. Rozpad hemolityczny (rozpad α)

Jest to reakcja, w wyniku której elektrony łączące atomy i tworzące wiązanie chemiczne przemieszczają się do atomów. Następuje więc podział wiążącej pary elektronowej, której wynikiem jest zerwanie wiązania. Wiązanie, które ulega pęknięciu zlokalizowane jest pomiędzy atomami, które oddalone są od siebie o jedno wiązanie od atomu, na którym w procesie jonizacji tworzy się rodnik (np. C-CH₂ na Rysunku 3.6.) [1, 121]. Proces ten inicjowany jest zawsze przez niesparowany elektron.



Rysunek 3.6. Schematyczne przedstawienie rozpadu α [Rysunek wykonano na podstawie rysunków zawartych w źródłach [1,121]].

Atom w pozycji Y przekierowuje elektron do utworzenia wiązania z sąsiednim atomem, co skutkuje równoczesnym rozerwaniem wiązania C-CH₂. Jest to proces, w którym ładunek nie przemieszcza się, tylko pozostaje w tej części jonu, w której znajdował się przed rozpadem [1].

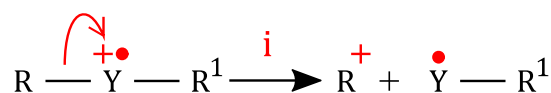
W cząsteczkach zawierających heteroatomy (azotu, tlenu, siarki) czy atomy węgla połączone wiązaniem podwójnym, rozpad α występuje bardzo często. W tych związkach rozpad alfa może być inicjowany heteroatomem lub w jego wyniku może zostać zerwane wiązanie węgiel – heteroatom.

W przypadku, gdy rozpad wiązania inicjowany jest przez heteroatom (Y – na Rysunku 3.6.), następuje oderwanie elektronu z orbitalu n heteroatomu co skutkuje powstaniem kationorodnika Y⁺•. Następnie jeden z elektronów tworzących wiązanie C-C tworzy wraz z oderwanym, niesparowanym elektronem wiązanie typu π między atomem węgla α i heteroatomem. Drugi z elektronów z wiązania C-C przemieszcza się na atom węgla β . Skutkuje to zerwaniem tego wiązania i powstaniem kationu i rodnika [1].

Rozerwanie wiązania przy heteroatomie, czyli tak zwanego wiązania przyległego, przebiega tym łatwiej, im słabiej związane są elektrony znajdujące się na orbitalu niewiążącym (n) pierwiastka heteroatomu [1]. W literaturze [1, 121] opisane są także rozpady α (z ang. *α -cleavage*) inicjowane w innych wariantach i układach atomowych.

3.2.1.2. Rozpad heterolityczny –inicjowany ładunkiem (i)

Ten rodzaj fragmentacji cząsteczki, w porównaniu do rozpadu α , występuje zarówno dla jonów parzystoelektronowych jak i nieparzystoelektronowych. W literaturze występuje również pod określeniem rozpadu inicjowanego indukcyjnie lub krótko rozpadem i . Mechanizm tego typu fragmentacji polega na przemieszczeniu całej pary elektronowej tworzącej wiązanie (R-Y⁺•), na atom, w którym znajduje się ładunek dodatni (Rysunek 3.7.).



Rysunek 3.7. Schematyczne przedstawienie rozpadu *i* [Rysunek wykonano na podstawie rysunku zawartego w źródle [1]].

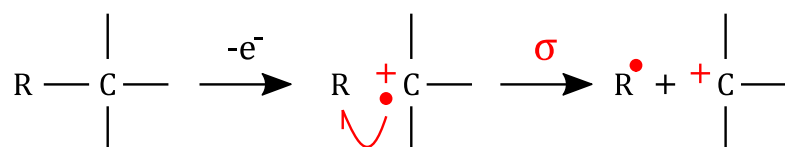
Wynikiem tej reakcji jest zerwanie wiązania, natomiast ładunek dodatni przechodzi na atom (R), z którym związane było centrum kationowe. Mechanizm typu *i* jest rozpadem z przeniesieniem ładunku [1].

Rozpad *i*, podobnie jak rozpad α posiada kilka wariantów [1].

3.2.1.3. Dysocjacja bezpośrednia sigma (σ)

Wiązania typu σ (sigma) należą do najbardziej wytrzymałych wiązań. By doszło do zerwania tego typu wiązania, w cząsteczce nie mogą występować heteroatomy (z wyjątkiem fluorowców) oraz wiązania wielokrotne [1].

Proces zerwania wiązania sigma rozpoczyna się od oderwania elektronu z pary elektronowej biorącej udział w jego tworzeniu. Powstałe wiązanie, oparte na jednym elektronie, jest bardzo słabe i pęka. Elektron zaś przemieszcza się do jednego z atomów, który brał udział w wiązaniu, przy czym przejdzie do tego atomu, który zgodnie z regułą Stevensonsona [1] stworzy bardziej trwałą cząsteczkę. Produktem tego procesu jest powstanie jonu oraz rodnika (Rysunek 3.8.).

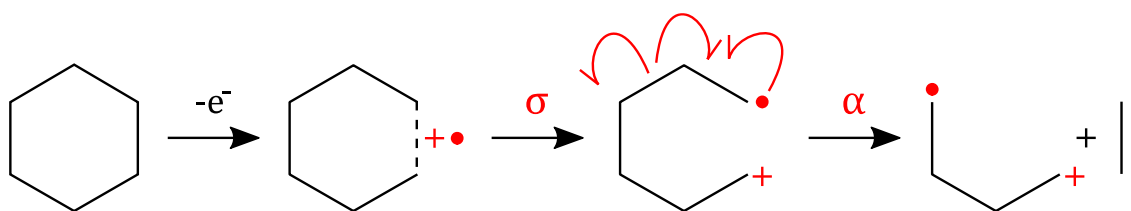


Rysunek 3.8. Schematyczne przedstawienie rozpadu σ [Rysunek wykonano na podstawie rysunku zawartego w źródle [1]].

3.2.2. Reakcje fragmentacji związków o budowie pierścieniowej

Związki o budowie pierścieniowej zarówno karbocykliczne (cykloheksan, benzen), jak i heterocykliczne charakteryzują się większą trwałością w porównaniu z związkami o strukturze łańcuchowej [1].

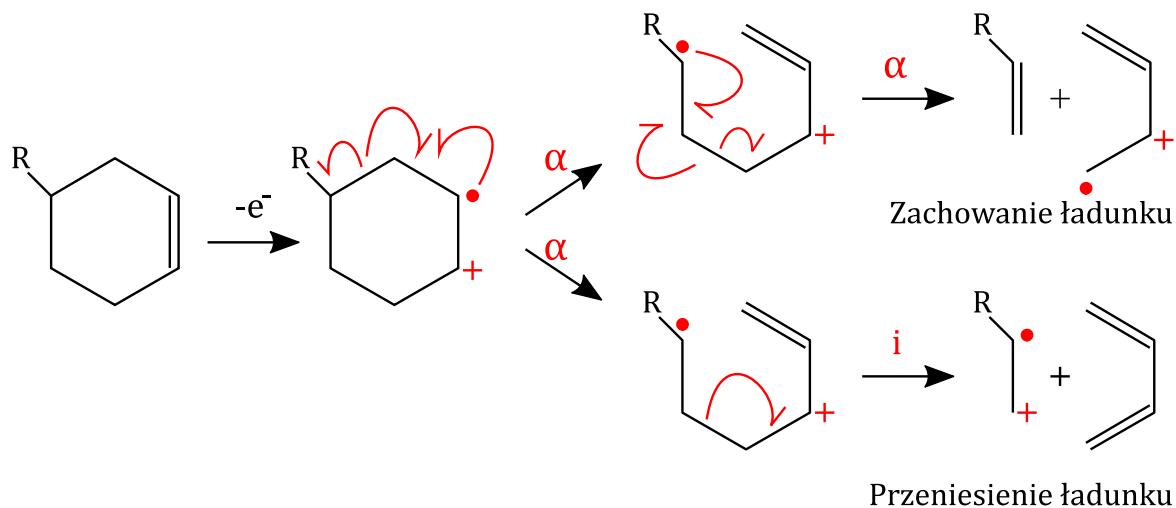
Na Rysunku 3.9. przedstawiono, na przykładzie cykloheksanu C_6H_{12} , proces fragmentacji układu cyklicznego:



Rysunek 3.9. Schemat fragmentacji cykloheksanu [Rysunek wykonano na podstawie rysunku zawartego w źródle [1]].

Cząsteczka cykloheksanu zawiera tylko wiązania pojedyncze, a zatem jonizacja przebiegać będzie przez oderwanie elektronu z wiązania C-C. Utworzony kationorodnik ulegnie następnie fragmentacji zgodnie z mechanizmem rozpadu σ . Fragmentacja kationorodnika nastąpi poprzez rozpad α , który prowadzi do zerwania drugiego wiązania i powstania kationorodnika o wzorze $C_4H_8^{+}$ i obojętnej cząsteczki etylenu.

W analizie widm masowych uzyskanych dla związków o budowie pierścieniowej ważną rolę odgrywa zgodność ich fragmentacji z schematem fragmentacji, reakcji Retro-Dielsa-Adlera (RDA) (Rysunek 3.10.).



Rysunek 3.10. Schematyczne przedstawienie fragmentacji Retro-Dielsa-Adlera (RDA) sześciocząłowego pierścienia karbocyklicznego z wiązaniem podwójnym [Rysunek wykonano na podstawie rysunku zawartego w źródle [1]].

Proces fragmentacji RDA sześcioczłonowego pierścienia karbocyklicznego rozpoczyna się od rozpadu α kationorodnika, który powstaje w wyniku oderwania się elektronu z orbitalu π wiązania podwójnego. Powstający kationorodnik może ulegać dalszej fragmentacji na dwa sposoby. Może ulec procesowi rozpadu α lub procesowi rozpadu i [1].

Fragmentacja wielu związków heterocyklicznych przebiega w pierwszej kolejności przez otwarcie pierścienia. Zazwyczaj zerwaniu ulegają wiązania przy heteroatomach, z tego względu, że wiązania te są słabsze od wiązań C-H i C-C (patrz Rozdział 1, Tabela 1.1.) [27, 88].

3.2.3. Reakcja otwarcia pierścienia indukowana transanularnym napięciem (t)

Pod wpływem zderzeń cząsteczek cyklicznych z fotonami, elektronami, jonami lub neutralnymi cząstkami, przy odpowiednio wysokiej energii, mogą zachodzić zjawiska fizykochemiczne, takie jak skręcenie wiązań czy deformacja konformacji, a w skrajnych przypadkach – także procesy chemiczne, takie jak rozerwanie wiązania i otwarcie pierścienia. Związki heterocykliczne mogą przyjmować różne formy geometryczne, takie jak konformacja płaska, łódkowa czy siodełkowa. W zależności od kształtu pierścienia oraz rozmieszczenia wiązań i atomów, mogą w nim występować naprężenia kątowe oraz torsyjne. W przypadku konformacji łódkowej, źródłem naprężeń torsyjnych są między innymi oddziaływania sąsiednich wiązań C-H, które znajdują się w ustawieniu niemal równoległym. Atomy wodoru lub podstawników w pierścieniu mogą oddziaływać ze sobą, jeśli są ułożone naprzeciwko siebie (np. w dużych pierścieniach), co prowadzi do tzw. oddziaływań transanularnych (przez pierścień). W ich wyniku atomy zbliżają się do siebie na odległość mniejszą niż suma ich promieni van der Waalsa, co skutkuje dodatkowymi naprężeniami przestrzennymi i deformacją pierścienia. Taka sytuacja może prowadzić do zaburzenia optymalnych wartości kątów wiązań wynikających z hybrydyzacji atomów tworzących pierścień [9]. Jeśli nagromadzone naprężenia przez zbliżenie grup po przeciwnych stronach pierścienia przekroczą próg stabilności cząsteczki, może dojść do rozpadu pierścienia. Fragmentację taką klasyfikuje się zazwyczaj jako reakcję otwarcia pierścienia indukowaną transanularnym napięciem [122].

4. Cele pracy

Pierścień pirydyny zawiera trzy podwójne wiązania chemiczne. Z tego względu analiza procesu fragmentacji pirydyny i porównanie z wynikami uzyskanymi dla THP i DHP umożliwia ocenę wpływu liczby wiązań podwójnych na przebieg fragmentacji. Dodatkowo, aromatyczny charakter pirydyny może wpływać na stabilność powstających fragmentów, co odróżnia ją od mniej nasyconych pierścieni, takich jak THP i DHP.

W celu weryfikacji hipotez postawionych w Wstępie sformułowano następujące pytania badawcze:

1. Czy lokalizacja jonizacji (na atomie tlenu, azotu, węgla lub pierścieniu) wpływa na preferencyjne ścieżki fragmentacji dla analizowanych cząsteczek?
2. W jaki sposób struktura i stopień nasycenia pierścienia heterocyklicznego determinują mechanizm rozpadu w jonizacji dysocjacyjnej indukowanej elektronami?
3. Czy zaproponowany algorytm komputerowy rzeczywiście zwiększa precyzję w wyznaczaniu energii pojawiania się jonów w porównaniu do metod konwencjonalnych?
4. Czy algorytm poprawnie identyfikuje punkt pojawienia się jonów dla różnych klas związków chemicznych i różnych technik fragmentacyjnych?
5. Jakie są ograniczenia i zalety algorytmu w porównaniu z istniejącymi rozwiązaniami?
6. Na ile symulacje MD/QC_xMS są w stanie odtworzyć widma fragmentacyjne zgodne z wynikami eksperymentalnymi dla badanych cząsteczek?
7. Jakie są różnice między widmami symulowanymi a eksperymentalnymi dla badanych cząsteczek?
8. Czy symulacje potrafią przewidzieć obecność rzadszych lub nietypowych fragmentów?
9. W jakim stopniu warunki symulacji (czas, energia, model teoretyczny) wpływają na zgodność z eksperymentem?
10. Czy modele oparte na uczeniu maszynowym mogą efektywnie przewidywać przekroje czynne dla badanych cząsteczek z dokładnością porównywalną do danych eksperymentalnych?
11. Czy model wytrenowany na jednej grupie związków można zastosować do przewidywania przekrojów czynnych dla innych klas cząsteczek?

Celem rozprawy było udzielenie odpowiedzi na te pytania badawcze. Realizacja tego zadania wymagała przeprowadzenia pomiarów umożliwiających wgląd w proces fragmentacji obu związków oraz zastosowania metod numerycznych umożliwiających otrzymanie wyników teoretycznych.

5. Opis aparatury i doświadczenia

5.1. Spektrometr mas

Wszystkie wyniki doświadczalne niezbędne do osiągnięcia postawionych w rozprawie celów zostały wykonane przy użyciu aparatury należącej do laboratorium Zakładu Spektroskopii Układów Złożonych na Wydziale Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej Politechniki Gdańskiej (tzw. CoreLab Uniwersytetów Fahrenheita). Zakład ten dysponuje spektrometrem mas Hiden 300 EPIC firmy Hiden Analytical.

Spektrometr mas jest urządzeniem umożliwiającym przebadanie zjawisk zachodzących w molekułach podczas ich interakcji z promieniowaniem. Zasada działania spektrometru opiera się na dwóch zjawiskach. Pierwszym jest interakcja molekuly z padającym promieniowaniem, natomiast drugim jest zarejestrowanie wyniku tej interakcji. Pierwsze zjawisko opiera się na jonizacji molekuly, która może ulec następnie fragmentacji, natomiast drugie na selektywnym rejestrowaniu mas produktów powstałych w jej wyniku. W skład podstawowego spektrometru mas wchodzi: dozownik próbki, komora próżniowa zwana również komorą zderzeń, źródło jonizacji oraz selektor mas i detektor. W spektrometrze Hiden Epic 300 EI-MS jonizacja następuje w wyniku zderzenia się wiązki elektronów z molekułami, natomiast selekcja powstałych fragmentów realizowana jest analizatorem kwadrupolowym.

5.1.1. Opis działania spektrometru mas

5.1.1.1. Źródło jonizacji

Źródłem elektronów jest działło elektronowe, którego działanie oparte jest na zjawisku termoemisji [123]. Termoemisja to proces emisji elektronów z rozgrzanej katody, zachodzący po osiągnięciu odpowiednio wysokiej temperatury. Katoda, czyli kawałek wykonanego z konkretnego materiału drutu, nie jest elementem idealnym, przez co nie rozgrzewa się równomiernie w całej objętości. Występujący gradient temperatury powoduje, że elektrony są emitowane z różnymi wartościami energii kinetycznej. Emitowane są z całej powierzchni katody, tak więc poruszają się we wszystkich kierunkach. Następnie do elektrod ogniskujących wiązkę przyłożona jest zadana wartość potencjału (U). Elektrony w wyniku działania siły elektrostatycznej wywołanej przyłożonym potencjałem, kierowane są przez elektrody w kierunku miejsca, w którym część z nich zderzy się z wiązką badanych cząsteczek. Przyłożona wartość potencjału nadaje elektronom wartość energii wyrażoną w eV, zgodnie z Równaniem 5.1.

$$E_e = eU \quad (5.1)$$

gdzie:

- e – ładunek elektronu (C),
- U – wartość potencjału (V).

Całkowita energia elektronów (E_x) – energia wiązki elektronów, jest sumą ich energii kinetycznej oraz potencjalnej E_e (elektrostatycznej), wynikającej z obecności pola elektrycznego. Wektor prędkości elektronu może być skierowany pod różnym kątem względem kierunku natężenia pola, co wpływa na tor jego ruchu i przyspieszenie. W wyniku emisji elektronów o różnych energiach początkowych oraz trajektoriach, powstaje wiązka o pewnym rozmyciu energetycznym. W wielu przypadkach rozkład energii elektronów w wiązce można przybliżyć funkcją Gaussa, co odzwierciedla m.in. nierównomierną emisję oraz warunki termiczne katody. Stopień rozmycia wiązki wpisuje się wówczas w funkcję rozkładu normalnego, który definiowany jest Równaniem 5.2.

$$g(E_x) = \frac{1}{6_G \sqrt{2\pi}} e^{\frac{-(E_x - \mu)^2}{26_G^2}} \quad (5.2)$$

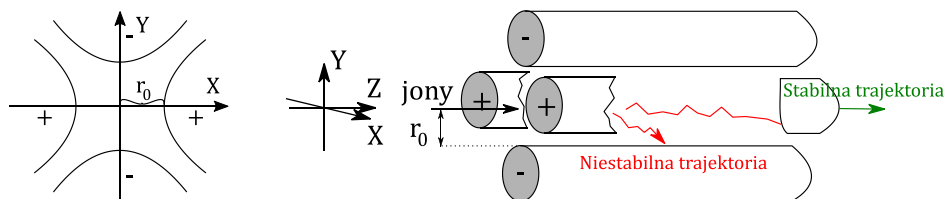
gdzie:

- E_x – całkowita wartość energii emitowanych elektronów [eV],
- 6_G – oznacza odchylenie standardowe,
- μ – oczekiwana wartość energii elektronów [eV].

Procesy zachodzące podczas interakcji wiązki elektronów z cząsteczkami zostały omówione w Rozdziale 3. Zasada działania spektrometru mas opiera się głównie na procesach jonizacji i jonizacji dysocjacyjnej (oznaczonych jako procesy (f) i (g), Podrozdział 3.1). W wyniku obu procesów powstają dodatnio naładowane jony atomowe, molekularne lub fragmenty jonowe. W zależności od energii elektronów, cząsteczka badanego związku może ulec rozbiciu na fragmenty o różnym składzie atomowym, a więc różnej masie. Zadaniem spektrometru mas jest rozdzielenie i selekcja tych fragmentów na podstawie wartości m/z , co umożliwia ich późniejszą identyfikację.

5.1.1.2. Kwadrupolowy selektor mas

Kwadrupolowy selektor mas jest przyrządem umożliwiającym selekcję jonów fragmentacyjnych ze względu na stosunek ich masy atomowej do wielkości ładunku (m/z). Kwadrupol składa się z czterech równoległych elektrod (prętów) o przekroju zbliżonym do kołowego, rozmieszczonych symetrycznie w narożnikach kwadratu (Rysunek 5.1.).



Rysunek 5.1. Przekrój poprzeczny oraz schemat budowy i działania selektora kwadrupolowego [Rysunki wykonano na podstawie rysunków zawartych w źródłach [124, 125]].

Zasada działania tego typu analizatora opiera się na zmianie wartości pola elektrycznego, generowanego w wyniku zmiany potencjału przyłożonego do prętów. Potencjał ten wynika z geometrii układu oraz składa się z członu pochodzącego od stałego potencjału elektrycznego DC (z ang. *Direct Current*) oraz od składowej generowanej z częstotliwością radiową RF (z ang. *Radio Frequency*).

Opis toru ruchu jonu w analizatorze kwadrupolowym wyznaczył Wolfgang Paul [125,126], za co otrzymał nagrodę Nobla z fizyki w 1989 roku.

Parametry układu zostają tak zadane, aby przepuścić jony o konkretnym stosunku masy do ładunku. Natomiast jony niespełniające tych warunków mają niestabilne trajektorie i są odchylane w kierunku prętów kwadrupolu, w wyniku czego nie docierają do detektora. Jony o masie niższej niż zakładana są eliminowane przez dodatni potencjał, natomiast jony o wyższej masie są eliminowane przez potencjał ujemny [121]. W wyniku nałożenia się na siebie działania obydwu par prętów, tylko jony o wybranym stosunku m/z dotrą do detektora, co stanowi podstawę działania spektrometru.

W Załączniku A, który zamieszczono na końcowych stronach rozprawy, zawarto matematyczno-fizyczny opis zachowania się dodatnio naładowanej cząstki w selektorze kwadrupolowym. Bardziej szczegółowy opis matematyczny potencjału można znaleźć w pracy [127], natomiast opis toru ruchu jonów podczas pracy spektrometru został szczegółowo opisany w artykule [124].

Jony, które przedostaną się przez selektor docierają do detektora, generując sygnał obserwowany na komputerze.

5.2. Opis doświadczenia

5.2.1. Stanowisko badawcze

Stanowisko badawcze składało się z spektrometru mas wyposażonego w dwa próżniomierze, termoparę, komorę zderzeń (punkt 1 na Rysunku 5.2.), linię doprowadzającą badaną próbkę oraz gaz referencyjny – tzw. linię gazu (punkty 3 i 5 na Rysunku 5.2.). Całość uzupełniały: precyzyjny zawór (punkt 2 na Rysunku 5.2.) oddzielający linię gazu od komory spektrometru, pojemnik na próbkę (punkt 4 na Rysunku 5.2.) oraz pompa rotacyjna, która zapewniała wstępną próżnię w linii gazu (Rysunek 5.2.).

W celu uzyskania jak najwyższej jakości pomiarów (czyli możliwie największego stosunku sygnału do szumu), komora została odpompowana do ciśnienia rzędu $2,0 \times 10^{-8}$ mbar oraz wygrzana do temperatury 50 °C w celu zapobieżenia kondensacji par badanych związków. Tak wysoki poziom próżni uzyskano dzięki zastosowaniu pompy turbomolekularnej o wydajności 70 l/s. Ogrzewanie komory zapewniał kabel oporowy owinięty wokół jej obudowy.

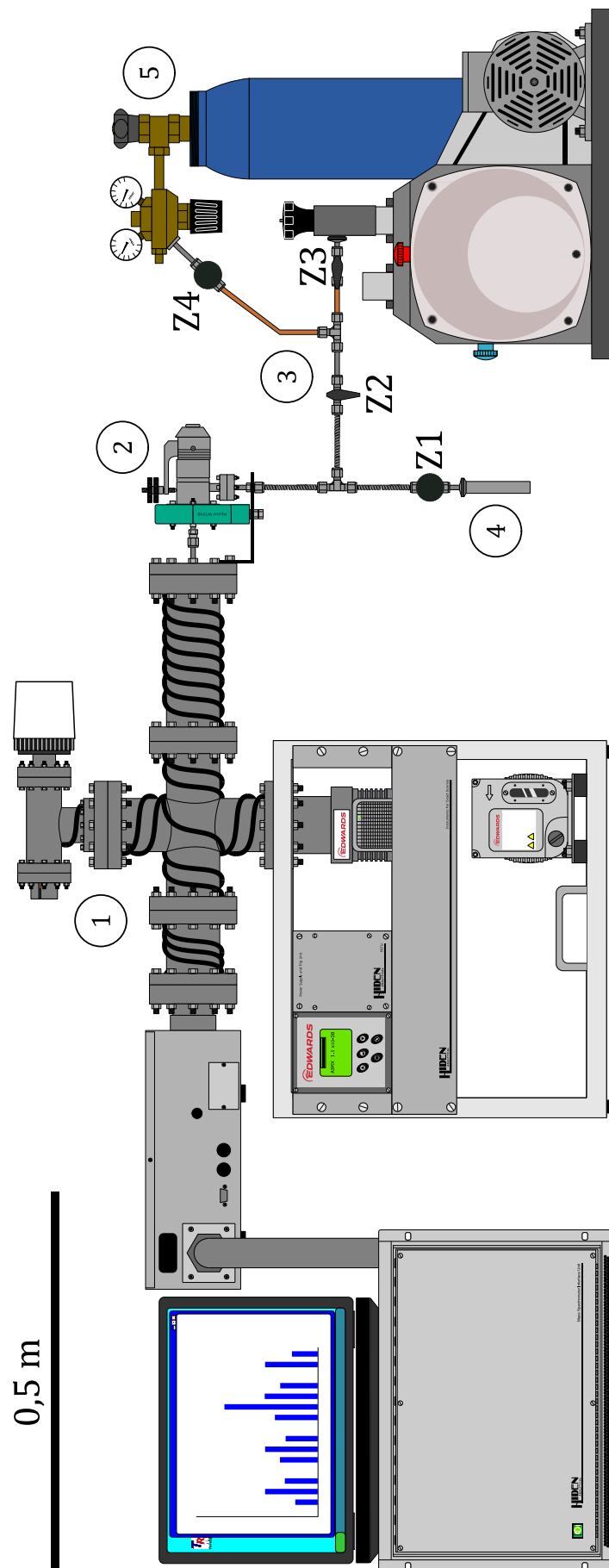
Czystość linii gazowej zapewniano w podobny sposób – poprzez jej wygrzewanie (również za pomocą kabla oporowego) oraz odpompowanie do ciśnienia rzędu $2,0 \times 10^{-6}$ mbar przy użyciu pompy rotacyjnej.

W skład linii gazowej wchodziły cztery zawory kulowe oznaczone jako Z1, Z2, Z3 i Z4 (Rysunek 5.2.), połączone rurkami wykonanymi ze stali nierdzewnej i miedzi. Zawory te pełniły następujące funkcje:

- **Z1** – zamknięcie dostępu próbki,
- **Z2** – podział linii gazowej na dwa odcinki: próbka–komora oraz gaz referencyjny–pompa rotacyjna,
- **Z3** – odcięcie pompy rotacyjnej,
- **Z4** – odcięcie dopływu gazu referencyjnego.

Taki układ umożliwiał kontrolę przepływu gazu do komory spektrometru oraz pozwalał na oczyszczanie linii gazowej.

W celu oczyszczenia zarówno linii gazu, jak i komory spektrometru, stosowano przepłukiwanie gazem buforowym – argonem (Ar). Argon pełnił również rolę gazu referencyjnego, wykorzystywanego do kalibracji energii i pomiarów przekrojów czynnych. Czyszczenie aparatury przeprowadzano każdorazowo przy zmianie badanego związku chemicznego.



Rysunek 5.2. Stanowisko pomiarowe, składające się z spektrometru mas firmy Hiden Analytical. Opis symboli w tekście.

W ramach przeprowadzonych badań analizowano trzy związki chemiczne: THP (czystość próbki 97 %, producent: Sigma-Aldrich, Polska) [128], DHP (czystość próbki 97 %, producent: Sigma-Aldrich, Polska) [129] oraz pirydynę (czystość próbki 99,8 %, producent: Sigma-Aldrich, Polska) [130]. Proces wprowadzania próbki do spektrometru polegał na przelaniu badanego związku do dedykowanego pojemnika i podłączeniu go do linii gazowej. W celu usunięcia powietrza z próbki przeprowadzano proces oczyszczania polegający na naprzemiennym, krótkotrwałym otwieraniu i zamykaniu dwóch zaworów kulowych: zaworu odcinającego próbkę (Z1) oraz zaworu dzielącego linię gazową (Z2). Jednocześnie prowadzono odpompowywanie układu przy użyciu pompy rotacyjnej. Po oczyszczeniu, pary badanego związku chemicznego, dyfundujące z pojemnika, były wprowadzane do linii gazowej, a następnie — za pomocą precyzyjnego zaworu — do komory zderzeń. Zawór ten umożliwiał dokładną regulację ciśnienia próbki w zakresie od $0,4 \times 10^{-6}$ do $6,0 \times 10^{-6}$ mbar. Pary związku docierały do strefy zderzenia poprzez cienką kapilarę wykonaną ze stali nierdzewnej, która zapewniała kontrolowany dopływ próbki do obszaru jonizacji.

5.2.2. Pomiary

Każdorazowo przed rozpoczęciem właściwych pomiarów rejestrowano widmo masowe komory oraz linii gazowej, tzw. tło pomiarowe. Celem tych pomiarów było wykrycie ewentualnych nieszczelności układu próżniowego lub obecności zanieczyszczeń. Po potwierdzeniu prawidłowych warunków tła, do komory zderzeń wprowadzano badaną próbkę pod ciśnieniem z zakresu $1,0\text{--}1,4 \times 10^{-6}$ mbar. Następnie wykonywano pomiar widma masowego w zakresie 10–90 u, z krokiem 0,1 u, przy energii wiązki elektronów wynoszącej 100 eV oraz natężeniu prądu elektronowego 30 μA . Po upewnieniu się, że w widmie próbki nie występują zanieczyszczenia pochodzące z układu (np. spowodowane nieszczelnością lub desorpcją zanieczyszczeń z powierzchni), przystępowano do właściwych pomiarów badawczych. Zastosowany spektrometr mas umożliwia rejestrację dwóch kluczowych typów danych: widm masowych oraz krzywych wydajności kationów w funkcji energii wiązki jonizującej.

5.2.2.1. Widma masowe

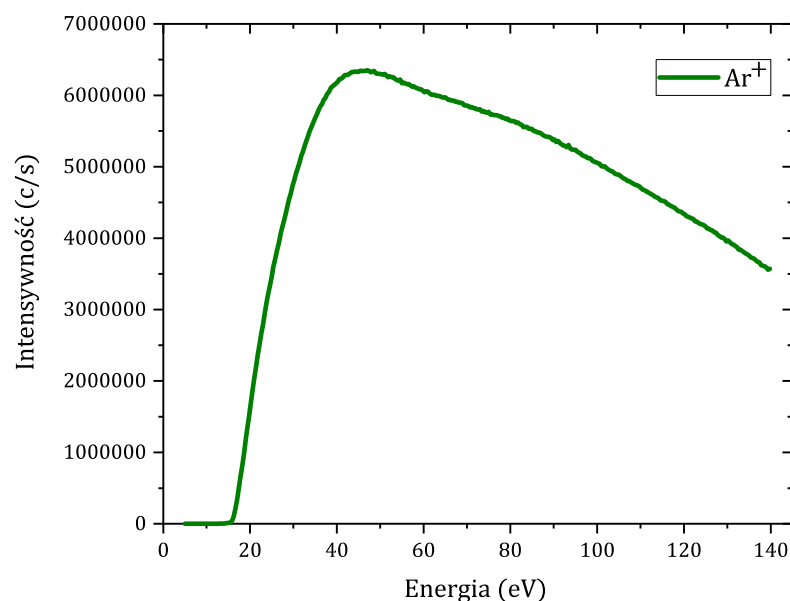
Widmo masowe przedstawia zależność intensywności I podawaną w jednostce zliczeń na sekundę [c/s] powstałych w wyniku jonizacji fragmentów, od ich stosunku masy do ładunku (m/z). W praktyce badawczej intensywność jonów podaje się w postaci intensywności względnej $I_{\text{wzgl.}} [\%]$, czyli procentowej wysokości pików względem piku jonu podstawowego (o największej intensywności równej 100 %). Dostarcza ono informacji na temat składu

chemicznego próbki, w tym mas cząsteczkowych oraz struktury fragmentów, które powstają w wyniku jej rozkładu. W celu zbadania wpływu energii wiązki elektronów na proces fragmentacji cząsteczek, wykonano szczegółowe pomiary widm masowych dla każdego badanego związku. Widma te rejestrowano z wysoką rozdzielczością energetyczną (krok 0,01 eV) przy wybranych wartościach energii elektronów: 12,5; 20; 25,5; 35; 70 oraz 100 eV, w zakresie mas od 10 do 90 u.

5.2.2.2. Krzywe wydajności kationów

Przed przystąpieniem do pomiarów krzywych wydajności kationów rejestrowano widmo masowe badanego związku. Pomiar ten wykonywano pięciokrotnie z wykorzystaniem funkcji zliczania, w celu dokładnej lokalizacji konkretnego jonu w widmie. Oprogramowanie spektrometru umożliwiało ustawienie trybu pracy, w którym urządzenie selektywnie wykrywa i zlicza sygnał pochodzący od wybranego jonu. Wynikiem takiego pomiaru jest krzywa przedstawiająca zależność intensywności danego jonu od energii padającej wiązki elektronów. Przykładową krzywą uzyskaną dla argonu zaprezentowano na Rysunku 5.3.. Uzyskana krzywa przedstawia wzrost intensywności sygnału powyżej progu jonizacji argonu, wynoszącego około 15,76 eV.

W tym miejscu należy dodać, że pomiar krzywej wydajności dla argonu był przeprowadzany w celu kalibracji spektrometru mas oraz weryfikacji poprawności działania układu pomiarowego. Argon, jako gaz szlachetny o dobrze znanych energiach jonizacji, stanowi standard referencyjny w tego typu badaniach. W pomiarze rejestrowano intensywność sygnału odpowiadającego jonom Ar^+ w funkcji energii wiązki elektronów, zwykle w zakresie od 8 do ponad 20 eV, z wysoką rozdzielczością energetyczną. Kształt krzywej potwierdza prawidłowe działanie spektrometru i układu detekcyjnego oraz umożliwia kalibrację osi energetycznej dla pomiarów innych związków.



Rysunek 5.3. Krzywa wydajności jonu argonu (Ar^+).

Analiza krzywej wydajności umożliwia wyznaczenie dwóch istotnych parametrów: przekroju czynnego na jonizację (przy zastosowaniu odpowiedniej procedury pomiarowej i analitycznej) oraz energii pojawiania się danego jonu AE. Wartości przekrojów czynnych na jonizację pozwalają na głębsze zrozumienie mechanizmu powstawania określonych fragmentów jonowych, a tym samym umożliwiają bardziej kompleksową analizę procesów rozpadu cząsteczek. Z kolei energia pojawiania się dostarcza informacji na temat minimalnej energii elektronów wymaganej do wywołania rozpadu cząsteczki prowadzącego do utworzenia danego jonu lub fragmentu. Wyznaczenie tych parametrów ma istotne znaczenie praktyczne. Pozwala na kontrolowane i celowe wykorzystanie badanych związków w różnych procesach technologicznych. Dodatkowo, z perspektywy radioterapii, wiedza na temat energii progowych oraz efektywności jonizacji ma kluczowe znaczenie dla optymalizacji efektów terapeutycznych oraz minimalizacji skutków ubocznych wynikających z działania promieniowania jonizującego.

5.2.3. Opis doświadczalnej procedury wyznaczania przekrojów czynnych

Sprawdzono, że wydajność ekstrakcji spektrometru mas, rozumiana jako efektywność wykrywania jonów, pozostaje w przybliżeniu stała w zakresie mas od około m/z 10 do 120, co potwierdzono na podstawie pomiarów widm masowych dwutlenku węgla (CO_2) [131] oraz czterochlorku węgla (CCl_4) [132].

Na podstawie krzywych retardacyjnych, uzyskanych poprzez stopniowe zwiększanie dodatniego napięcia elektrody filtrującej, oszacowano początkowe energie kinetyczne powstających kationów. Analiza przeprowadzona dla kilku różnych cząsteczek wykazała, że lżejsze kationy (np. o m/z 26) charakteryzowały się energią kinetyczną nie przekraczającą 0,5 eV, podczas gdy cięższe fragmenty jonowe (np. m/z 55) posiadały jeszcze niższe energie, znacznie poniżej 0,5 eV. Rozdzielczość masowa zastosowanego spektrometru została oszacowana na podstawie zmierzonych widm i wynosiła około 1 u (Da).

Jak już wcześniej wspomniano, spektrometr mas pracował w dwóch trybach pomiarowych. W pierwszym trybie rejestrowano widma masowe w zakresie o m/z 10–90, przy stałej wybranej energii wiązki elektronów. W drugim trybie spektrometr ustawiano na wybrany pik masowy, a następnie mierzono jego intensywność w funkcji energii elektronów w zakresie 4–140 eV. Pomiarów wykonywano z krokiem energetycznym 1 eV (dla wybranych fragmentów zastosowano krok 0,4 eV).

Każda krzywa wydajności kationów była rejestrowana wielokrotnie, przy różnych warunkach eksperymentalnych: ciśnieniach (0,5; 1,0; 2,0; $4,0 \times 10^{-6}$ mbar), natężeniach prądu wiązki elektronów (0,3 oraz 30,0 μA) oraz czasach detekcji sygnału (1 min, 2 min). Skala energetyczna została skalibrowana względem znanego progu jonizacji jonu Ar^+ , wynoszącego $15,759 \pm 0,001$ eV [133], z dokładnością $\pm 0,015$ eV. Na podstawie kształtu krzywej wydajności Ar^+ , tuż powyżej jego progu jonizacji oszacowano również szerokość energetyczną wiązki elektronów (dyspersję), której odchylenie standardowe wynosiło około 600 meV [134].

Następnie wyznaczono energie pojawiania się fragmentów kationowych na podstawie ich krzywych wydajności, rejestrowanych w wąskich zakresach energii w pobliżu oczekiwanych wartości progowych. W tych pomiarach stosowano kroki energetyczne znacznie mniejsze niż 1 eV, co umożliwiło precyzyjne określenie progów jonizacji.

5.2.4. Opis wyznaczania energii progowych

Pomiary krzywych wydajności kationorodników w pobliżu ich energii progowych były wykonywane przy ciśnieniu w zakresie $1,1\text{--}1,6 \times 10^{-6}$ mbar, w zakresie energetycznym 7–40 eV z krokiem 0,1 eV. Procedura pomiarowa przebiegała w kilku etapach. W pierwszej kolejności mierzono krzywe wydajności dla wybranych jonów oraz jonu macierzystego. Następnie do komory wprowadzano mieszaninę badanej substancji z argonem i wykonywano pomiary krzywych wydajności dla jonu Ar^+ i ponownie dla jonu macierzystego.

Pomiary wykonane dla argonu oraz jonów macierzystych posłużyły do kalibracji i korekty wyników. Proces korekty składał się z dwóch etapów. Pierwszy polegał na wyznaczeniu energii progowej dla Ar^+ i porównania jej z wartością referencyjną 15,76 (0,01) eV [133]. Różnicę pomiędzy wartością zmierzona a literaturową uwzględniano w pozostałych pomiarach. W drugim etapie wyznaczano energie progowe dla jonu macierzystego, uzyskane dla samej próbki oraz jej mieszaniny z Ar. Wynik uzyskany dla jonu macierzystego uzyskanego dla czystej próbki porównywano z wynikiem uzyskanym dla mieszaniny. Otrzymana korekta była uwzględniana we wszystkich pomiarach. Tak przygotowane dane posłużyły do precyzyjnego wyznaczenia energii progowych wszystkich analizowanych kationów.

5.3. Oprogramowanie ThreSpect©

Wyznaczenie dokładnej wartości energii progowej (energii pojawiania się) danego jonu fragmentacyjnego jest zagadnieniem złożonym i wymaga precyzyjnej analizy danych eksperymentalnych. Tradycyjnie wartość tę określano na podstawie punktu przecięcia się dwóch prostych dopasowanych do danych pomiarowych – jednej aproksymującej tło (wartości przed progiem), a drugiej odpowiadającej wartościom powyżej progu jonizacji. Dopasowania dokonywano metodą najmniejszych kwadratów [135, 136]. Metoda ta jednak charakteryzowała się niską precyzją, głównie ze względu na brak matematycznego opisu zachowania się przekroju czynnego w bezpośrednim sąsiedztwie progu. Znaczący postęp w tej analizie nastąpił w 1953 roku, kiedy G. H. Wannier sformułował teoretyczne podstawy tego zjawiska w kontekście zderzeń elektronów z atomami i jonami [137]. W swojej pracy przedstawił tzw. prawo progowe (ang. *Threshold Law*), które opisuje sposób narastania przekroju czynnego tuż powyżej progu jonizacji. Zależność tę przedstawia Równanie 5.3 [138, 139]:

$$w(E_x) = 6_W(E_x - E_A)^{n_W} \quad (5.3)$$

gdzie:

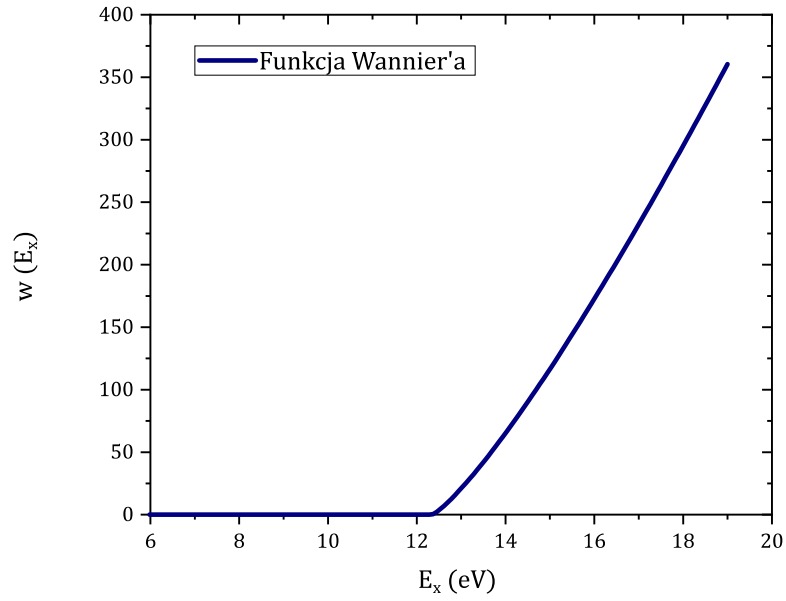
6_W – stała proporcjonalności,

E_x – całkowita wartość energii emitowanych elektronów [eV],

E_A – energia pojawiania się jonu [eV],

n_W – wykładnik potęgowy.

W którym 6_W i n_W są wartościami wpływającymi na kształt krzywej przedstawionej na Rysunku 5.4..



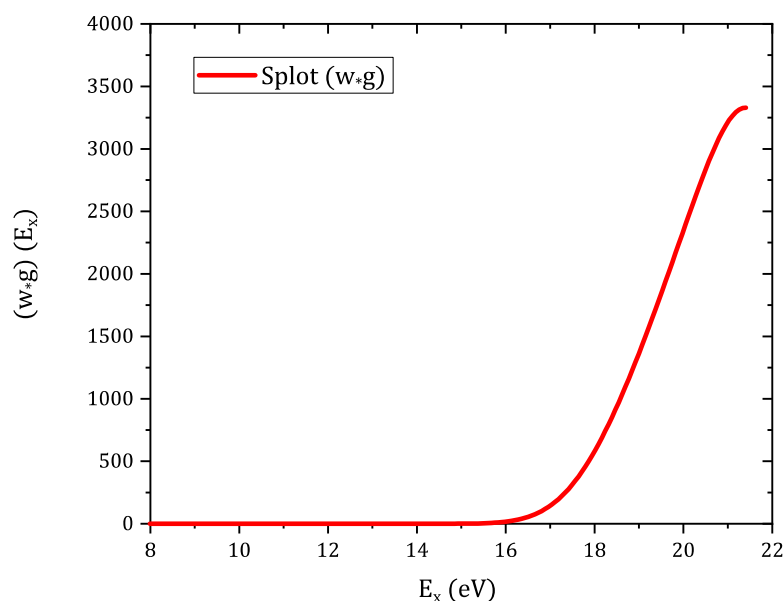
Rysunek 5.4. Graficzne przedstawienie przebiegu funkcji Wannier'a.

Wzór ten opisuje proces w idealnych warunkach teoretycznych. W rzeczywistości na wartość energii progowej wpływa jednak rozmycie energetyczne wiązki promieniowania jonizującego, opisane wzorem (5.2).

Prawidłowa analiza danych eksperymentalnych wymaga więc uwzględnienia poprawki związanej z tym rozmyciem. W tym celu należało przeprowadzić splot funkcji Wanniera (5.3) z funkcją Gaussa (5.2) [5, 140].

$$(w * g)(E_x) = \int_{E_A}^{\infty} \left[\frac{1}{6_G \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(E - E_x - \mu)^2}{2 \cdot 6_G^2}} \right] [6_W (E_x - E_A)^{n_W}] dE_x \quad (5.4)$$

Rozwiązanie Równania 5.4 stało się możliwe dzięki upowszechnieniu komputerowych technik matematycznych. Wykorzystanie komputera oraz zastosowanie funkcji splotu (5.4) pozwoliło na dokładniejsze wyznaczenie położenia progu energetycznego. W tym celu, z użyciem programów analitycznych takich jak Origin [141], generowano krzywą opisaną równaniem (5.3) (Rysunek 5.4.) lub (5.4) (Rysunek 5.5.) i dopasowywano ją do danych eksperymentalnych [5, 27, 131, 134, 142–145]. Proces ten opierał się na szacunkowym określeniu położenia progu (E_A) oraz parametrów kształtu krzywej (n_W i 6_W), co czyniło go czasochłonnym i podatnym na błędy przypadkowe wynikające z subiektywnych ocen badacza.



Rysunek 5.5. Graficzne przedstawienie wyniku splotu funkcji $g(E_x)$ i $w(E_x)$.

Jedynym skutecznym sposobem uniknięcia wspomnianych wcześniej niedogodności, a w konsekwencji również błędów, jest oparcie całej procedury analitycznej na technikach programistyczno-matematycznych. Wykorzystując iteracyjne algorytmy optymalizacji nieliniowej, możliwe jest przeprowadzenie w pełni zautomatyzowanego procesu dopasowania.

Na rok 2023 nie istniało żadne ogólnodostępne oprogramowanie umożliwiające realizację tak opisaną procedurę. Dlatego, w celu jak najdokładniejszej analizy wyników uzyskanych w ramach rozprawy doktorskiej, opracowano autorski program ThreSpect©. Poprawność jego działania oraz uzyskiwanych wyników została potwierdzona poprzez porównanie z wcześniejszymi rezultatami.

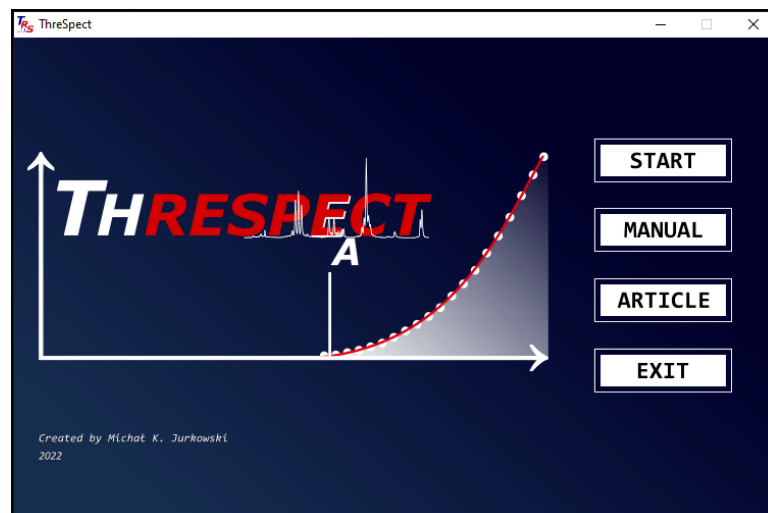
Funkcjonalność programu ThreSpect© została następnie opisana w artykule [146], a sam program udostępniono w Repozytorium Otwartych Danych Badawczych *Most Wiedzy* [147]. Kod źródłowy programu zamieszczono w Załączniku B.

Zadaniem programu jest wyznaczenie energii progowych poprzez w pełni automatyczne dopasowanie teoretycznego modelu opisującego przekroje czynne w pobliżu progów do zmierzonych punktów doświadczalnych, zgodnie z równaniem:

$$(w * g)(E_x) = \int_{E_A}^{\infty} \left[\frac{1}{6_G \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(E-E_x-\mu)^2}{26G^2}} \right] [(aE_x + b) + 6_W(E_x - E_A)^{n_W}] dE_x \quad (5.5)$$

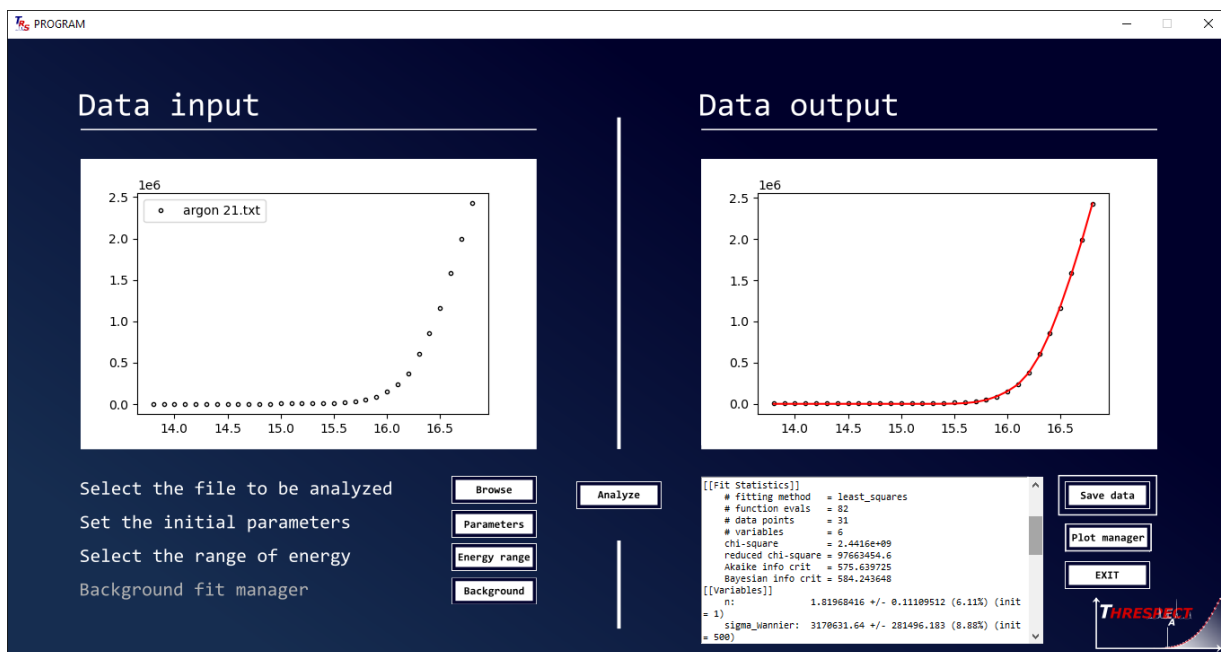
Równanie 5.5 zaimplementowane w programie ThreSpect© stanowi zmodyfikowaną wersję Równania 5.4. Modyfikacja ta uwzględnia obecność tła, które pojawia się w warunkach eksperymentalnych przed progiem, a którego przebieg opisany jest funkcją liniową.

Oprogramowanie zostało opracowane w środowisku języka programistycznego Python w wersji 3.8.3 [148, 149], z wykorzystaniem szeregu dostępnych w nim bibliotek. Program rozpowszechniany jest bezpłatnie w formie gotowego pliku wykonywalnego (exe). Zawiera prosty i intuicyjny interfejs użytkownika w języku angielskim (Rysunek 5.6.).



Rysunek 5.6. Widok menu startowego programu ThreSpect©.

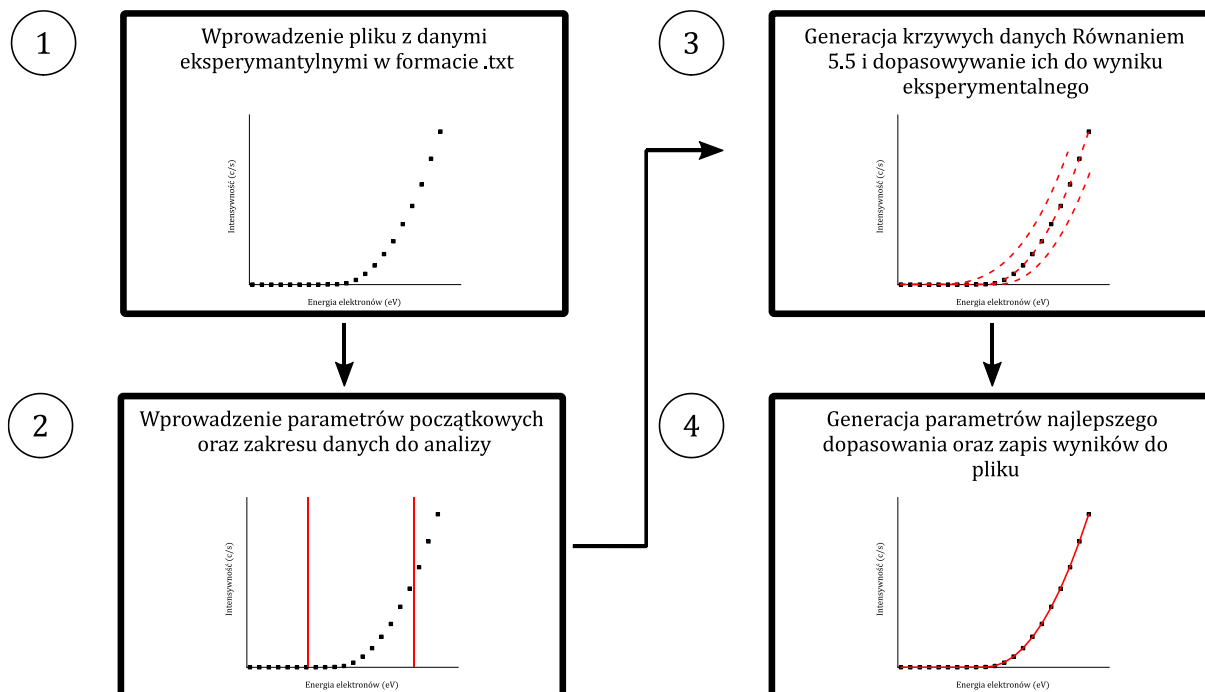
Po naciśnięciu przycisku „START” pojawi się okno (Rysunek 5.7.), które umożliwia wprowadzenie parametrów początkowych oraz przeprowadzenie analizy danych eksperymentalnych.



Rysunek 5.7. Okno główne programu ThreSpect©.

5.3.1. Opis działania programu ThreSpect©

Proces funkcjonowania programu został przedstawiony na schemacie blokowym na Rysunku 5.8..



Rysunek 5.8. Schemat blokowy programu ThreSpect©.

W pierwszym kroku należy wczytać plik zawierający dane doświadczalne, które mają zostać poddane analizie (Rysunek 5.8., punkt 1). Następnie użytkownik powinien wprowadzić wartości parametrów początkowych, występujących w Równaniu 5.5.

Program umożliwia określenie każdego z parametrów jako stałego lub zmiennego. Kluczowym parametrem, który powinien zostać podany przez użytkownika i ustawiony jako wartość stała, jest doświadczalna wartość szerokości piksu w połowie jego wysokości (z ang. *Full Width at Half Maximum*, FWHM) wiązki zastosowanego promieniowania. Na jej podstawie program oblicza wartość odchylenia standardowego σ_G , zgodnie ze Wzorem 5.6, i automatycznie uwzględnia ją w Równaniu 5.5.

$$\sigma_G = \frac{FWHM}{2\sqrt{2\ln 2}} \approx \frac{FWHM}{2,3548} \quad (5.6)$$

W celu wyznaczenia współczynników prostej a i b (występujących w Równaniu 5.5), w programie zaimplementowano metodę najmniejszych kwadratów oraz możliwość wyboru zakresu danych, dla których ma zostać wykonane dopasowanie. Po wprowadzeniu parametrów początkowych użytkownik może wskazać wybrany fragment danych do analizy lub przeprowadzić ją dla całego zestawu punktów eksperymentalnych (Rysunek 5.8., punkt 2).

Proces analizy (Rysunek 5.8., punkt 3) realizowany jest z wykorzystaniem biblioteki `lmfit` [150, 151], która oferuje szeroki zestaw narzędzi do dopasowań nieliniowych. Program `ThreSpect`© wykorzystuje w szczególności metodę „*least_squares*”, opartą na algorytmie `Trust Region Reflective` połączonym z metodą najmniejszych kwadratów [152]. Na podstawie wprowadzonych danych program generuje teoretyczne krzywe, które są iteracyjnie dopasowywane do danych eksperymentalnych, aż do znalezienia krzywej najlepiej oddającej ich przebieg. Po zakończeniu dopasowania procedura się zatrzymuje. Uzyskane wartości parametrów oraz ich graficzna prezentacja w postaci wykresu wyświetlane są w głównym oknie programu (prawa część Rysunku 5.7.) i automatycznie zapisywane do pliku tekstowego (Rysunek 5.8., punkt 4).

6. Opis metod teoretycznych

W celu wyjaśnienia obserwowanych widm masowych i przekrojów czynnych, dane doświadczalne porównano z wynikami obliczeń teoretycznych. W szczególności takie porównanie umożliwia zrozumienie zachodzących procesów oraz prawidłową interpretację uzyskanych wyników. W związku z powyższym, nawiązano współpracę z teoretykami: z panem doktorem Ivanem Ljubić (Wydział Chemii Fizycznej, Instytut Ruđer Bošković, Zagrzeb, Chorwacja) i panią profesor Allison L. Harris (Wydział Fizyki, Uniwersytet Stanowy Illinois, Normal, Stany Zjednoczone), którzy przeprowadzili odpowiednie obliczenia kwantowo-chemiczne i symulacje komputerowe z wykorzystaniem metod uczenia maszynowego.

6.1. Teoretyczne widma masowe

Teoretyczne widma masowe wygenerowano przy wykorzystaniu programu QCxMS (z ang. *Quantum Chemical Mass Spectrometry*) [153, 154]. Procedura jego użycia do obliczeń, studiowanych w tej pracy cząsteczek, została szczegółowo opisana, w przypadku dysocjacji jonizacyjnej DHP, w naszym artykule [155]. W skrócie, QCxMS jest programem, który służy do obliczeń i generacji widm masowych. Jego działanie oparte jest na Dynamice Molekularnej Borna Oppenheimera (z ang. *Born-Oppenheimer Molecular Dynamics*). Program wykonuje obliczenia poprzez półklasyczne symulacje Dynamiki Molekularnej (MD, z ang. *Semi-Classical Molecular Dynamics*) w trybie „on-the-fly”. Podstawową zasadą działania tej metody jest inicjacja warunków początkowych, w których statystycznie w ciągu kilku pikosekund może dojść do procesu fragmentacji zjonizowanej cząsteczki. Natomiast ustalanie początkowych pozycji i prędkości jąder badanej zjonizowanej molekuly odbywa się przez próbkowanie symulacji i wybranie chwili, w której molekula znajduje się w stanie podstawowym. W celu wykonania założonych symulacji, wykorzystano kolejną metodę numeryczną GFN-xTB (z ang. *Geometry, Frequency, Noncovalent, eXtended Tight-Bonding*) [156, 157]. Metoda ta służy do określania struktury, częstotliwości drgań oraz niekowalencyjnych oddziaływań układów molekularnych. Wyżej opisana symulacja była prowadzona przez 50 ps, po czym zainicjowany zostawał proces wewnętrznej konwersji zjonizowanej cząsteczki będącej w wysokim stanie wzbudzonym do jej stanu podstawowego. W pierwszych krokach symulacji (tzw. faza nagrzewania) wartości energii kinetycznej jąder atomowych były skalowane do ustalonej nadmiarowej energii uderzenia elektronu, która przypada na każdy atom. W symulacjach wykonywanych dla fragmentów DHP faza nagrzewania trwała zazwyczaj około 1,1 ps. Czas ten był zależny od poziomu wzbudzenia orbitalu molekularnego

i stanowił funkcję wykładniczą dla całego widma dla danego orbitalu molekularnego [153]. Następnie dla każdej tak przygotowanej symulacji wykonano 1000 trajektorii, które śledzono do 5 ps i określano wartości sił i energii kinetycznej jąder. Liczba przebiegów procesu uzyskiwania widm masowych była wystarczająco duża, by uzyskać optymalne, wyniki i sensownie zbieżne widma przy jednoczesnym zachowaniu wykonywalności symulacji. Dla symulacji głównych fragmentów, dodatkowo zastosowano obliczenia *ab initio* (z łac. *od początku*) metodą PBE0/def2-SVP [158, 159], przy czym było to możliwe tylko dla mniejszej ilości trajektorii (250).

W przypadku, gdy rezultatem jednej z symulowanych trajektorii jest fragmentacja cząsteczki, program przypisuje statyczne ładunki uśrednionym fragmentom jako funkcję potencjału jonizacji temperatury wewnętrznej. Potencjały jonizacji obliczane są z poziomu nieograniczonego spinu przy implementacji metody Δ PBE0/def2-SVP [158, 159] połączonej z DFT-D4 [160], która służy korekcji dyspersji. Dzięki tej procedurze przy uwzględnieniu reguły Stevensona dla konkurujących fragmentacji, możliwe jest określenie prawdopodobieństwa wykrycia pojedynczo zjonizowanego fragmentu. Ostatecznie, położenia i intensywności linii spektralnych w widmie masowym są określane poprzez zliczenie wszystkich wykrytych fragmentów oraz uwzględnienie wkładu pochodzącego od ich izotopomerów (izomerów izotopowych).

Wszystkie przeprowadzone symulacje wykonano przy użyciu programu QCxMS [153] (wersja 5.2.1) we współpracy z pakietem chemii kwantowej ORCA 5.0.4 [161, 162].

6.2. Przekroje czynne

W celu oszacowania wartości całkowitych przekrojów czynnych na jonizację, zastosowano algorytm uczenia maszynowego (ML, z ang. *Machine Learning*) [163]. W zastosowanym algorytmie wytrenowano 3-warstwową, w pełni połączoną sieć typu „*feed-forward*” przy użyciu niezależnych zestawów danych eksperymentalnych opublikowanych dla 25 cząsteczek. Procedura działania algorytmu polega na podaniu wzoru chemicznego badanej molekuly, po czym program podaje wynik będący całkowitym przekrojem czynnym na jonizację, w zakresie energii elektronu od 25 do 100 eV. W celu wyznaczenia wartości całkowitego przekroju czynnego, algorytm ML był trenowany przez 400000 epok (epoka to każdy cykl obejmujący wszystkie zestawy danych treningowych). Na wstępie przeprowadzono szeroko zakrojone testy sieci i algorytmu uczenia maszynowego, w tym wpływ różnych struktur sieci, liczby

i typu cząsteczek treningowych oraz liczby epok. Wybrana struktura, liczba cząsteczek treningowych i liczba epok były dobrane tak, aby zmaksymalizować wydajność sieci bez poświęcania dokładności. Z testów wynika, że przewidywane przez ML wartości przekrojów czynnych różnych tarcz molekularnych mieściły się zazwyczaj w granicach do 30 % zmierzonych wartości przekrojów. W wielu przypadkach wynosiły około 10 %. Następnie w pełni wytrenowana sieć ML została użyta do przewidywania przekrojów czynnych na jonizację DHP i THP.

7. Wyniki i dyskusja

Realizacja celów badawczych postawionych w niniejszej pracy została przeprowadzona poprzez analizę procesów fragmentacji następujących związków chemicznych: pirydyny (C_5H_5N), tetrahydro-2*H*-piranu ($C_5H_{10}O$) oraz 3,4-dihydro-2*H*-piranu (C_5H_8O).

Dla wszystkich wymienionych związków wykonano pomiary widm masowych przy różnych energiach wiązki jonizującej 12, 24, 35, 70 i 100 eV, wyznaczono wartości energii progowych dla fragmentów obserwowanych w widmach oraz przeanalizowano możliwe kanały dysocjacji.

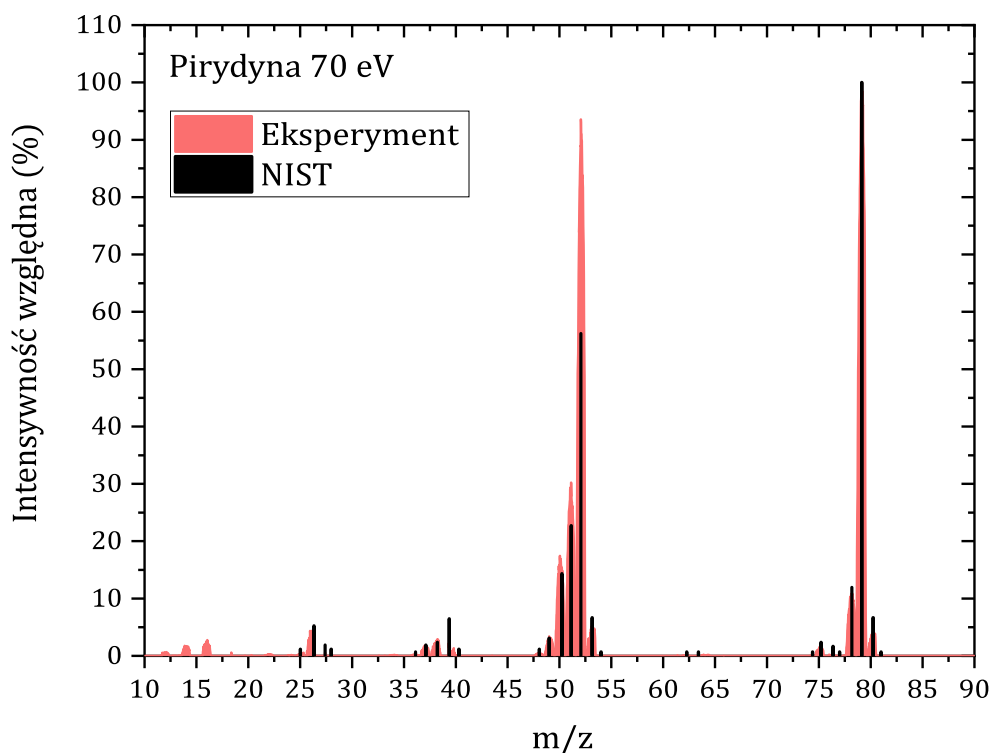
Wartości energii progowych zostały wyznaczone dla fragmentów zidentyfikowanych na podstawie widm masowych zarejestrowanych przy energii 100 eV.

7.1. Pirydyna (C_5H_5N)

W pierwszej kolejności przeprowadzono badania procesów fragmentacji pirydyny. Pomiary te miały charakter testowy i posłużyły do potwierdzenia poprawności procedury pomiarowej oraz weryfikacji działania programu ThreSpect©. Uzyskane wyniki zostały następnie porównane z danymi literaturowymi [88,164] (Rysunek 7.1.1.).

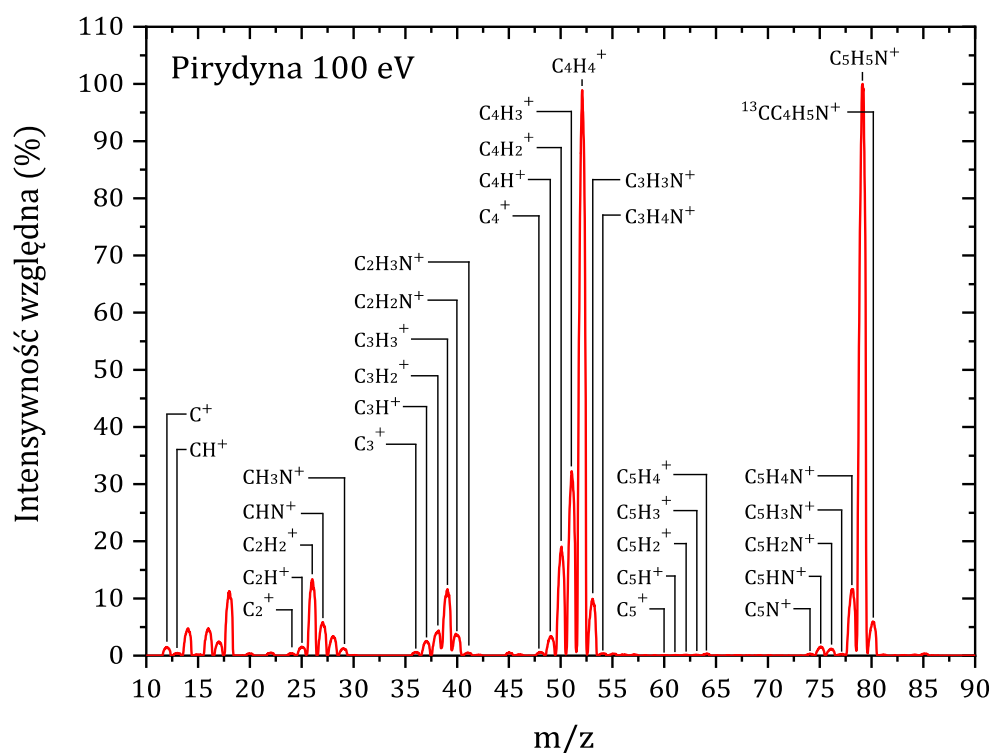
7.1.1. Widma masowe otrzymane dla pirydyny przy energiach 12, 24, 35, 70 oraz 100 eV

Jako pierwszy wykonano pomiar widma masowego pirydyny przy energii wiązki elektronów wynoszącej 70 eV. Pomiar ten miał na celu potwierdzenie prawidłowego działania spektrometru mas. Widmo pirydyny dostępne w bazie NIST (z ang. *National Institute of Standards and Technology*) [164] zostało zarejestrowane przy tej samej wartości energii. Na Rysunku 7.1.1. przedstawiono zmierzone widmo (kolor czerwony) oraz wartości odczytane z widma z bazy NIST zaznaczone kolorem czarnym. Zbieżność położenia pików w obu widmach potwierdza poprawność działania spektrometru. Różnice w względnej intensywności niektórych pików mogą wynikać z odmiennych warunków eksperymentalnych. Pozycje pików oraz ich względne intensywności zostały wyekstrahowane z widma NIST [164] za pomocą programu GetData Graph Digitizer [165].

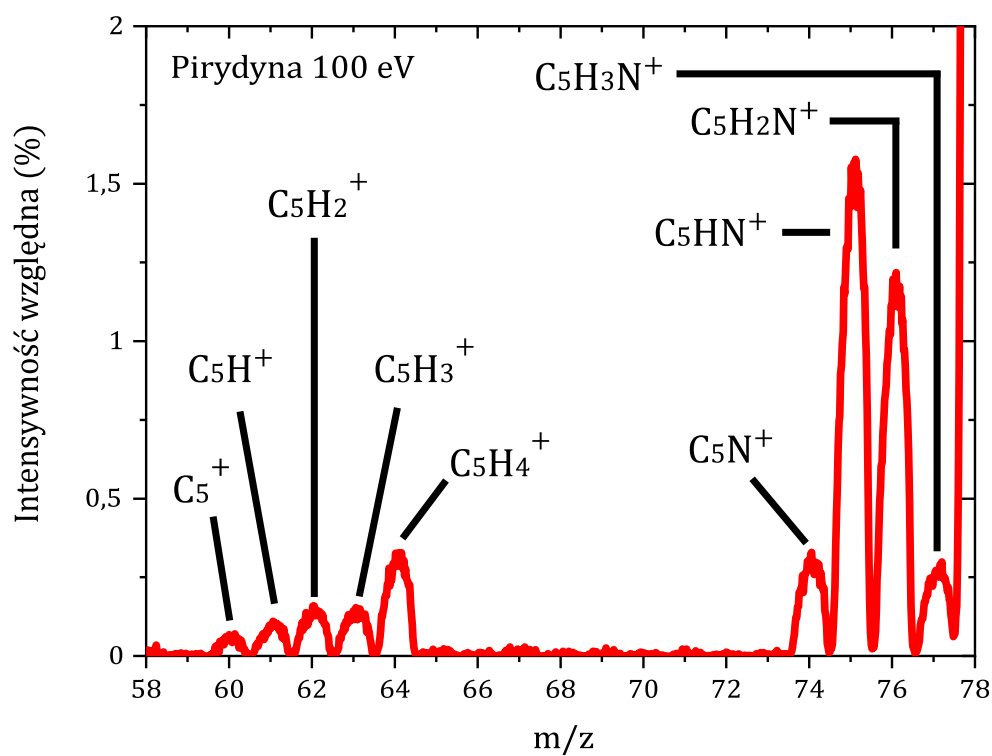


Rysunek 7.1.1. Widmo masowe pirydyny uzyskane przy energii 70 eV wraz z zaznaczonymi wartościami z bazy NIST [164] (czarne słupki).

Następnie przeprowadzono pomiar widma masowego przy energii 100 eV, pomiary wykonane przy tej energii umożliwiają obfitą fragmentację cząsteczek, które oczyszczono z sygnału pochodzącego z tła aparaturowego zgodnie z procedurą zamieszczoną w Załączniku C. Na Rysunku 7.1.2. przedstawiono widmo pirydyny uzyskane przy energii 100 eV, na którym na podstawie analiz wykonanych przez innych autorów np. C. Q. Jiao i wsp. [107] oznaczono fragmenty przypisane do poszczególnych pików. W tym miejscu należy dodać, że w opracowaniu [107] bardzo dokładnie zidentyfikowano możliwe fragmenty powstałe z dezintegracji pierścienia pirydyny. W pracy tej zastosowano precyzyjną technikę spektrometrii mas z transformatą Fouriera (z ang. *Fourier Transform Mass Spectrometry*, FT-MS) oraz dokonano pomiarów widma o wysokiej rozdzielczości masowej, porównując widma masowe pirydyny i jej deuterowanej formy (pirydyny- d_5). Dlatego też, dzięki wysokiej precyzji pomiarów prowadzącej do jednoznacznych widm masowych, zrezygnowano z zastosowania dodatkowych symulacji MD/QC $\times$ MS. W przypadku molekuł DHP i THP takie symulacje są konieczne do identyfikacji i potwierdzenia struktur powstałych kationów.



Rysunek 7.1.2. Widmo masowe pirydyny uzyskane przy energii 100 eV, wraz z przyporządkowanymi wzorami sumarycznymi.

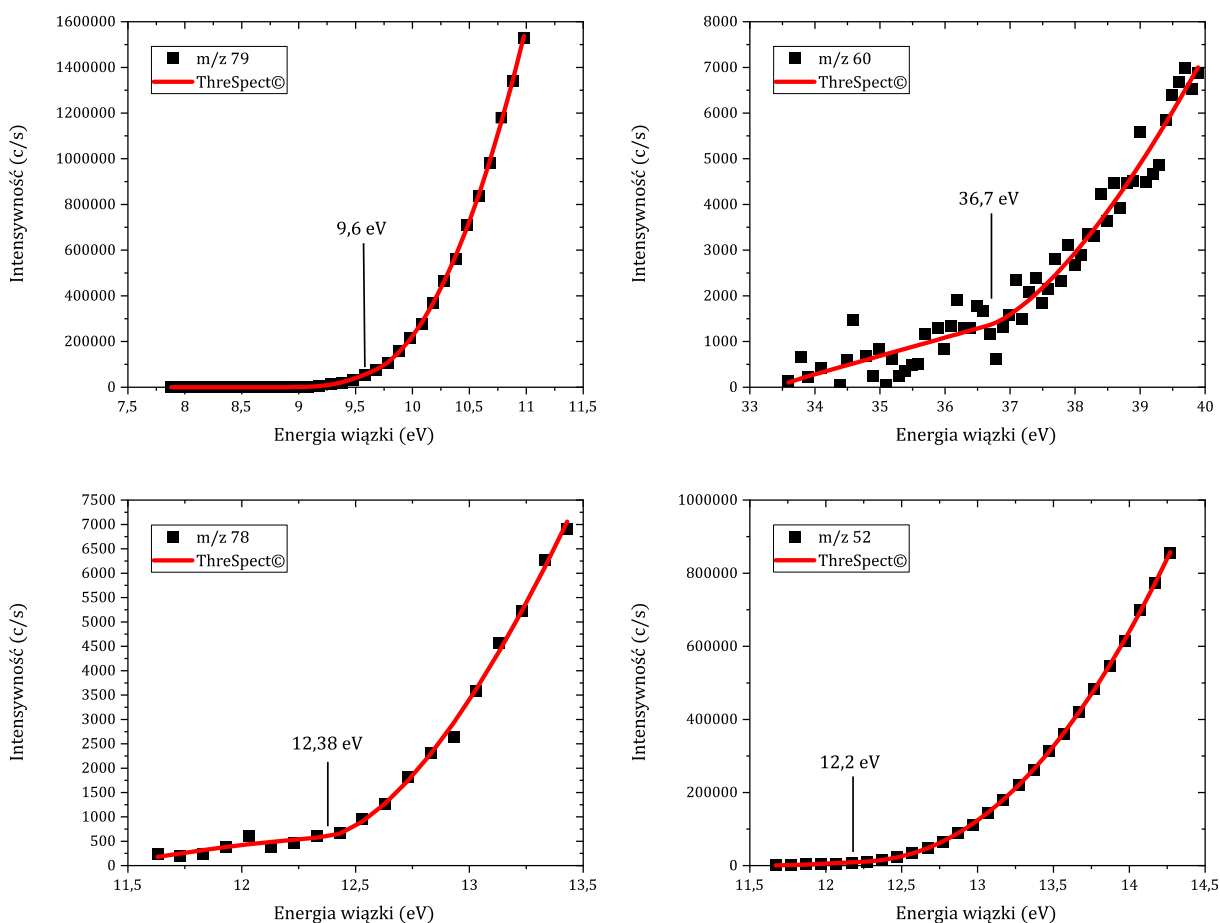


Rysunek 7.1.3. Fragmenty o m/z 60-64, zaobserwowane w widmie masowym pirydyny, które uzyskano przy energii 100 eV.

Dane dotyczące widma masowego uzyskanego przy energii 100 eV przedstawiono w Tabeli 7.1.1., natomiast widma pirydyny zarejestrowane przy energiach 12, 24 oraz 35 eV zamieszczono w Załączniku C, odpowiednio Rysunek Z.C.1., Rysunek Z.C.2. oraz Rysunek Z.C.3..

7.1.2. Energie progowe

Na Rysunku 7.1.4. przedstawiono wyznaczone wartości energii progowych dla jonów o masach 79, 78, 60 oraz 52 u, uzyskane przy użyciu programu ThreSpect©. Jon o masie 79 u jest jodem macierzystym $C_5H_5N^+$ (Tabela 7.1.1.), a jego energia pojawiania się odpowiada energii jonizacji molekuly pirydyny. Jon o masie 78 u ($C_5H_4N^+$) powstaje w wyniku oderwania jednego atomu wodoru.



Rysunek 7.1.4. Wyniki analizy wartości energii progowych, wykonanej dla jonów o m/z 52, 60, 78 i 79, które uzyskano przy użyciu oprogramowania ThreSpect©. Dane eksperymentalne oznaczono czarnymi kwadratami (■), zaś wyniki analizy czerwoną linią (—).

Powstanie jonu o masie 60 u (C_5^+) wymaga dostarczenia energii 36,7 eV — jest to najwyższa wartość energii progowej zawarta w Tabeli 7.1.1.. Natomiast jon o masie 52 u ($C_4H_4^+$) jest drugim, po jonie macierzystym, fragmentem o największej intensywności.

W Tabeli 7.1.1. zamieszczono informacje o fragmentach występujących w widmie masowym pirydyny, uzyskanym przy energii 100 eV. W pierwszej kolumnie podano wartości stosunku m/z dla poszczególnych fragmentów, natomiast w pozostałych kolumnach zawarto przypisane sumaryczne kationy (wzory sumaryczne), intensywność względną, oraz wyznaczone wartości energii progowej dla wylistowanych jonów, wraz z wartością niepewności ich wyznaczenia zamieszczoną w nawiasach.

Podczas analizy widma masowego pirydyny odkryto grupę fragmentów o m/z 60–64 (patrz Rysunek 7.1.3.). Celem pomiaru widma pirydyny było przede wszystkim przetestowanie działania spektrometru mas oraz oprogramowania, jednak ze względu na to odkrycie, poniżej przedstawiono i omówiono ścieżki prowadzące do powstania tych fragmentów oraz innych związanych z nowym mechanizmem wstrząsanej dehydrogenacji pierścienia typu „shake-off”. Główne kanały rozpadu pirydyny zostały szczegółowo opisane w literaturze [88, 97–99, 103–107], natomiast analiza procesu dehydrogenacji metodą „shake-off”, została zaprezentowana przez nas w artykule opublikowanym w 2023 roku [102]. Analizy wykazały, że trzy grupy pików w widmie masowym powstają poprzez sekwencyjne eliminacje atomów wodoru z jonu macierzystego pirydyny lub jej fragmentów, co stanowi istotę procesu „shake-off”. Elektron zderzający się z cząsteczką pirydyny nie przekazuje energii w sposób bezpośredni umożliwiający wybite atomu z pierścienia. Zamiast tego energia zdeponowana w cząsteczce prowadzi do jej wzbudzenia, jonizacji, przegrupowania wiązań i w ostateczności do fragmentacji. Proces jonizacji nie zachodzi bezpośrednio na atomie azotu, mimo że jest on heteroatomem, lecz obejmuje układ π zlokalizowany na całym pierścieniu. Usunięcie jednego z elektronów π prowadzi do powstania dodatniego ładunku, który ulega delokalizacji w obrębie pierścienia. Skutkuje to zmianą rozkładu elektronów i sił działających między atomami, utratą aromatyczności i osłabieniem stabilizacji rezonansowej cząsteczki. Jonizacja cząsteczki wprowadza cząsteczkę w ruch, zarówno wewnętrzny, jak i zewnętrzny. W konsekwencji dochodzi do „relaksacji geometrii” i powstania drgań oraz naprężeń strukturalnych tj. zginania, skręcania, rozciągania wiązań (wiązania C–N i C=C ulegają częściowemu wydłużeniu, co wskazuje na utratę ich charakteru wiązań podwójnych) i cząsteczka może „drzeć”. Jeśli cząsteczka uzyska wystarczająco dużo energii wewnętrznej, może dojść do pęknięcia wiązań C–H

i do stopniowego wstrząsanego odrywania się atomów wodoru, zwłaszcza, jeśli powstała struktura jonowa jest stabilizowana przez rezonans. Ten rodzaj fragmentacji nazwalibyśmy dehydrogenacją pierścienia typu „*shake-off*”.

Tabela 7.1.1. Lista powstałych w wyniku fragmentacji molekuł pirydyny, występujących w widmie, fragmentów.

m/z	Przyporządkowane kationy	Relatywna intensywność jonów dla energii 100 eV $I_{wzgl.} [\%]$	Wyznaczona energia progowa [eV]	Wartość energii progowej literatura [eV]
12	C ⁺	1,51	22,3 (0,1)	
13	CH ⁺	0,49	32,6 (0,1)	
24	C ₂ ⁺	0,41	23,5 (0,1)	
25	C ₂ H ⁺	1,57	29,3 (0,1)	29,7 [92]
26	C ₂ H ₂ ⁺ /CN ⁺	13,40	17,4 (0,3)	16,7 [92]
27	C ₂ H ₃ ⁺ /CHN ⁺	5,86	19,1 (0,1)	17,2 [92]
29	C ₂ H ₅ ⁺ /CH ₃ N ⁺	1,31	13,5 (0,1)	17,2 [92]
36	C ₃ ⁺	0,63	36,1 (0,3)	
37	C ₃ H ⁺	2,57	18,2 (0,1)	27,7 [92]
38	C ₂ N ⁺ /C ₃ H ₂ ⁺	4,41	14,4 (0,1)	23,2 [92]
39	C ₃ H ₃ ⁺ /C ₂ HN ⁺	11,64	12,2 (0,1)	13,2 [92], 14,0 [93], 14,0 [94]
40	C ₂ H ₂ N ⁺ /C ₃ H ₄ ⁺	3,81	16,0 (0,1)	23,7 [92]
41	C ₃ H ₅ ⁺ /C ₂ H ₃ N ⁺	0,48	13,3 (0,1)	
48	C ₄ ⁺	0,60	32,3 (0,4)	
49	C ₄ H ⁺	3,41	27,7 (0,2)	
50	C ₄ H ₂ ⁺ /C ₃ N ⁺	19,07	15,7 (0,2)	15,7 [92], 16,17 [93]
51	C ₄ H ₃ ⁺ /C ₃ HN ⁺	32,27	15,6 (0,1)	15,7 [92], 16,61 [93]
52	C ₄ H ₄ ⁺ /C ₃ H ₂ N ⁺	98,91	12,2 (0,2)	12,2 [92], 13,6 [93], 12,5 [94], 12,2 [95], 11,95 [108], 12,15 [109], 12,34 [96]
53	C ₃ H ₃ N ⁺ /C ₄ H ₅ ⁺	9,95	11,9 (0,4)	12,7 [92], 13,84 [93]
54	C ₃ H ₄ N ⁺	0,40	13,9 (0,1)	
60	C ₅ ⁺	0,07	36,7 (0,6)	
61	C ₅ H ⁺	0,11	33,4 (0,2)	
62	C ₅ H ₂ ⁺	0,13	26,3 (0,3)	
63	C ₅ H ₃ ⁺	0,15	15,9 (0,5)	
64	C ₅ H ₄ ⁺	0,32	14,9 (0,2)	
74	C ₅ N ⁺	0,30	29,8 (0,6)	
75	C ₅ HN ⁺	1,55	20,7 (0,2)	
76	C ₅ H ₂ N ⁺	1,17	16,2 (0,1)	
77	C ₅ H ₃ N ⁺	0,28	15,0 (0,1)	12,42 [93]
78	C ₅ H ₄ N ⁺	11,45	12,4 (0,1)	13,7 [92], 14,0 [93], 13,4 [94], 13,3 [95]
79	C ₅ H ₅ N ⁺	100,00	9,6 (0,1)	9,0 [92], 9,25 [94]
80	¹³ C ¹² C ₄ H ₅ N ⁺	5,89	9,2 (0,4)	

Dodatkowo, w badaniach wyznaczono energię pojawiania się siedemnastu nowych fragmentów jonowych oraz ponownie zmierzono energię kolejnych piętnastu, a także zmierzono całkowity przekrój czynny jonizacji pirydyny przy 100 eV [102].

7.1.3. Kanały rozpadu molekuły pirydyny

Fragment o m/z 79 ($C_5H_5N^+$ - jon macierzysty)

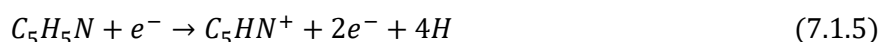
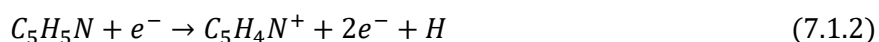
Jon macierzysty pojawia się w widmie masowym na skutek jonizacji molekuły, czyli wybicia jednego elektronu (Reakcja 7.1.1).



Analiza widma masowego przedstawionego na Rysunku 7.1.2. oraz danych zawartych w Tabeli 7.1.1. wskazuje, że jon macierzysty jest kationem o najwyższej intensywności spośród wszystkich obserwowanych fragmentów. Tym samym pełni on funkcję jonu podstawowego. Wartość energii pojawiania się tego jonu, która jest równoważna energii jonizacji molekuły pirydyny, wynosi około 9,6 eV. Porównanie tej wartości z danymi literaturowymi zawartymi w Tabeli 2.4. (Rozdział 2) (przywołanych w piątej kolumnie Tabeli 7.1.1.) potwierdza jej zgodność z wynikami uzyskanymi przez inne zespoły badawcze. Wysoka intensywność jonu macierzystego oznacza, że proces jego powstawania (czyli prosta jonizacja bez fragmentacji) jest dominujący przy danej energii, a fragmentacja wymaga większej energii aktywacji.

Fragmenty o m/z 74 –78

Fragmenty te powstają w wyniku sekwencyjnego odrywania się atomów wodoru (H) od jonu macierzystego (Reakcje 7.1.2–7.1.6):



Mechanizm powstawania zjonizowanych fragmentów pirydyny w zakresie m/z 74–78 został szczegółowo przedstawiony w artykule opublikowanym przez nas w 2023 roku [102]. Fragmenty te powstają w wyniku sekwencyjnego odłączania atomów wodoru od jonu macierzystego pirydyny (m/z 79), a obserwowane wartości energii pojawiania się wykazują wyraźny trend wzrostowy wraz ze wzrostem liczby oderwanych atomów wodoru (Tabela 7.1.1.). Taki przebieg świadczy o coraz bardziej złożonym charakterze mechanizmu fragmentacji. Kation o m/z 78 ($C_5H_4N^+$), odpowiadający rodnikowi pirydynowemu, jest produktem pierwszego etapu dehydrogenacji i charakteryzuje się najniższą energią pojawiania się w tej grupie, zgodną z danymi literaturowymi. Kolejny jon o m/z 77, powstający w wyniku oderwania dwóch atomów wodoru, jest znacznie mniej intensywny, co może być efektem dodatkowych przegrupowań w obrębie pierścienia aromatycznego. Uzyskana energia progowa dla tego fragmentu (15,0 eV) jest wyższa niż podawana w literaturze, jednak lepiej wpisuje się w założenia modelu obejmującego proces „*shake-off*”. Dalsza dehydrogenacja prowadzi do jonów o m/z 76 i 75, które mogą zachowywać strukturę cykliczną (np. rodniki trój- lub tetradehydropirydynowe), ale możliwe jest również zajście otwarcia pierścienia i powstanie fragmentów o strukturze liniowej. Szczególnie w przypadku jonu o m/z 75 obserwuje się wzrost intensywności, co sugeruje istnienie kilku konkurencyjnych ścieżek prowadzących do jego powstania. Jon o m/z 74 (C_5N^+), będący efektem całkowitej dehydrogenacji, najprawdopodobniej nie tworzy stabilnej struktury cyklicznej. Jego pojawienie się wymaga energii rzędu 29,8 eV, co potwierdza złożoność i energochłonność tego procesu oraz jego niską wydajność.

Fragmenty o m/z 60–64

Grupa pików o m/z 60–64 reprezentuje produkty sekwencyjnej dehydrogenacji jonu $C_5H_4^+$. Otrzymane widmo masowe wskazuje, że wraz ze spadkiem masy tych fragmentów obserwuje się systematyczny spadek ich intensywności, co sugeruje malejące prawdopodobieństwo powstawania kolejnych jonów $C_5H_4^+$ z coraz mniejszą liczbą atomów wodoru. Procentowy udział tych kationów w widmie jest bardzo niski i wynosi odpowiednio: 0,32 % (m/z 64), 0,15 % (m/z 63), 0,13 % (m/z 62), 0,11 % (m/z 61) oraz 0,07 % (m/z 60), co jednoznacznie wskazuje na niską wydajność ich generowania.

Niska intensywność tych fragmentów wynika z nietypowego mechanizmu ich powstawania. Produkcja jonów z tego zakresu mas wymaga w pierwszym etapie izomeryzacji cząsteczki oraz eliminacji rodnika $NH^•$. Jest to kanał fragmentacji rzadko obserwowany w warunkach jonizacji elektronowej. W pracy T. J. Wąsowicza i wsp. [88] wykazano, że w przypadku pirydyny możliwa

jest migracja atomu wodoru wzdłuż pierścienia aromatycznego, prowadząca do utworzenia tautomeru N-H w pozycji orto. Ta struktura, mimo że nieplanarna i otwarta, jest geometrycznie stabilna i może ulegać przekształceniu do pięciocłonowego pierścienia $C_5H_4^+$ z boczną grupą -NH. Oderwanie tej grupy prowadzi do powstania jonu o m/z 64, który może odpowiadać strukturze cyklicznej, takiej jak np. 1,2,4-cyklopentatrien.

Dalsze fragmenty z tej grupy (m/z 63–60) mogą powstawać w wyniku kolejnych etapów eliminacji atomów wodoru w mechanizmie typu „shake-off”. Wzrost energii progowej wraz ze spadkiem masy fragmentu (15,9 eV; 26,3 eV; 33,4 eV; 36,7 eV dla m/z 63, 62, 61 i 60, odpowiednio) potwierdza coraz większe wymagania energetyczne tego mechanizmu oraz jego rosnącą złożoność.

Fragmenty o m/z 10–54

Dodatkowo, z analizy widma masowego pirydyny zarejestrowanego przy energii 100 eV oraz danych zawartych w Tabeli 7.1.1. wynika, że pirydyna jako cząsteczka wykazuje dużą stabilność. Świadczy o tym dominująca intensywność jonu macierzystego (m/z 79), który pozostaje najbardziej intensywnym sygnałem w widmie, pełniąc funkcję jonu podstawowego. Niska obecność fragmentów o małej masie potwierdza odporność pierścienia aromatycznego na destrukcję w badanych warunkach jonizacji. Drugim pod względem liczby zliczeń jonem jest $C_4H_4^+$ (m/z 52), którego powstanie wymaga rozerwania dwóch wiązań pojedynczych — co podkreśla względną trwałość wiązań podwójnych w strukturze pierścienia.

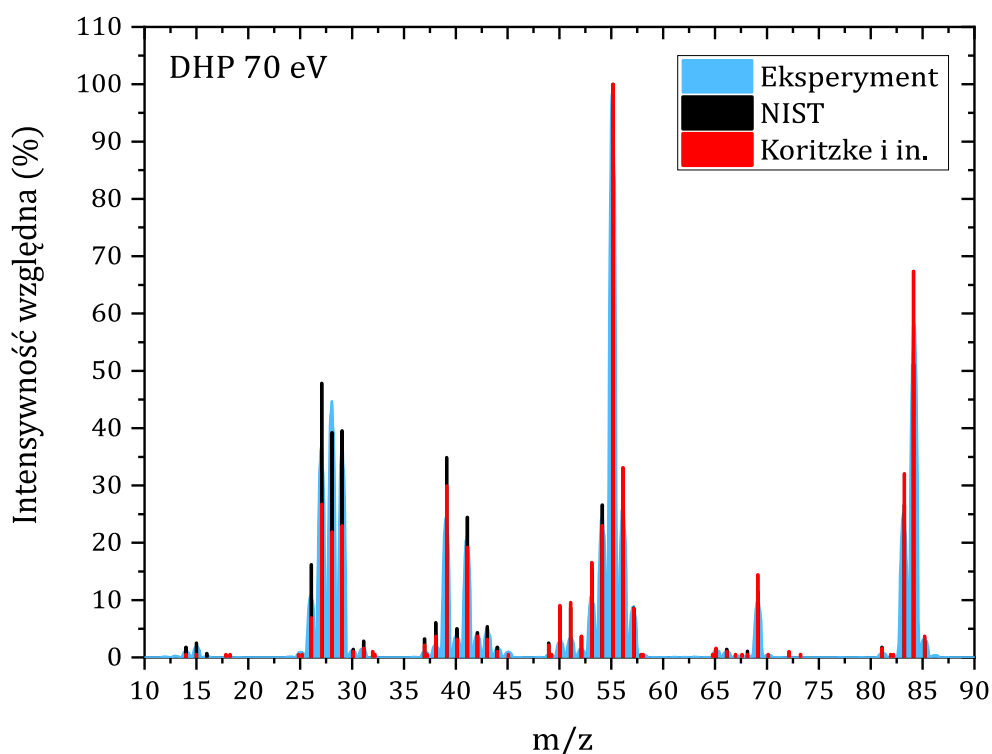
Z danych literaturowych i eksperymentalnych wynika również, że stosunek energii pojawiania się jonów zawierających wyłącznie atomy węgla (C_5^+ , C_4^+ , C_3^+ , C_2^+ , C^+) nie odpowiada prostemu mechanizmowi sukcesywnego odłączania atomów węgla od fragmentu C_5^+ . Jon C_5^+ (m/z 60) pojawia się dopiero przy energii 36,7 eV, podczas gdy jony o mniejszych masach uzyskują swoje wartości progowe przy niższych energiach: 32,3 eV dla C_4^+ , 36,1 eV dla C_3^+ , 23,5 eV dla C_2^+ oraz 22,3 eV dla C^+ . Taki rozkład energii wskazuje, że fragmentacja ta nie jest procesem liniowym, a powstawanie najlżejszych jonów węglowych może zachodzić poprzez alternatywne, bardziej złożone ścieżki, często z udziałem produktów pośrednich.

Badania przeprowadzone na pirydynie oraz analiza uzyskanych wyników potwierdziły poprawność zastosowanej metody badawczej. Następnie przystąpiono do właściwych pomiarów, rozpoczynając od analizy procesów zachodzących w cząsteczce 3,4-dihydro-2H-pirany (DHP).

7.2. 3,4-dihydro-2*H*-piran (C₅H₈O)

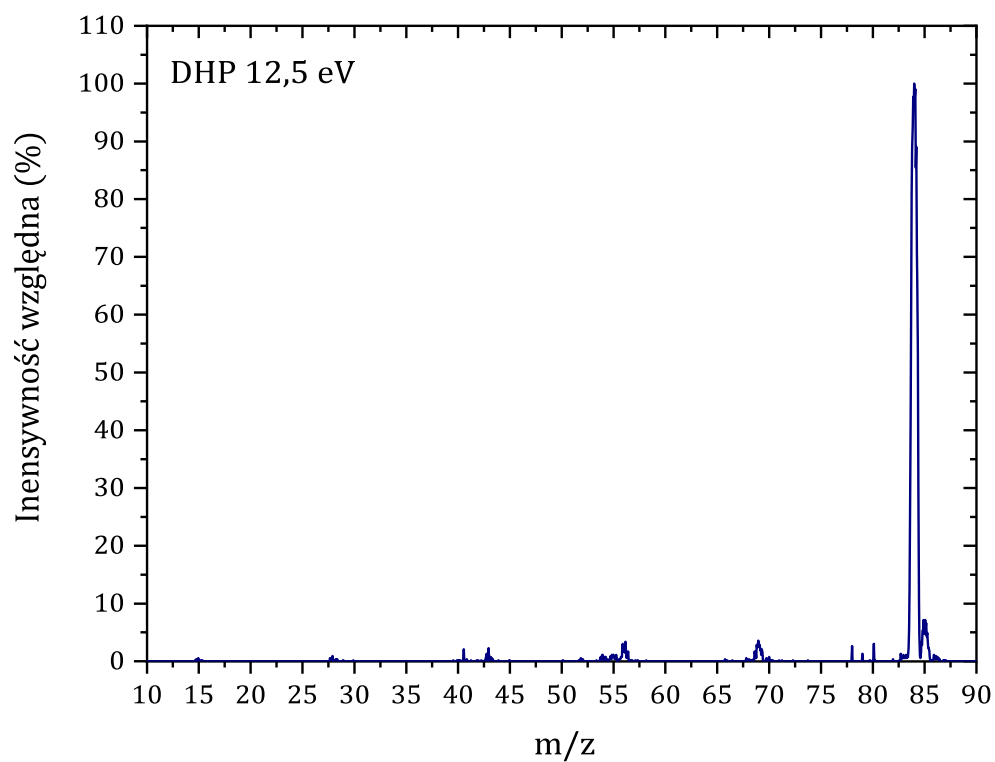
7.2.1. Widma masowe 3,4-dihydro-2*H*-piranu

Analogicznie do pomiarów przeprowadzonych dla pirydyny, rozpoczęto od rejestracji widma masowego przy energii 70 eV oraz porównania go z widmami dostępnymi w bazie NIST [166] i w artykule A. L. Koritzke [72]. Rysunek 7.2.1. przedstawia porównanie zmierzonego widma (kolor niebieski) z widmami literaturowymi pochodzącymi z bazy NIST (kolor czarny) oraz z artykułu A. L. Koritzke [72] (kolor czerwony). Oryginalne widma masowe, unormowane względem ciśnienia, umieszczono w Załączniku D. Na widmach, Rysunki Z.D.1. –Z.D.7., umieszczono również wyznaczony poziom tła aparaturowego.

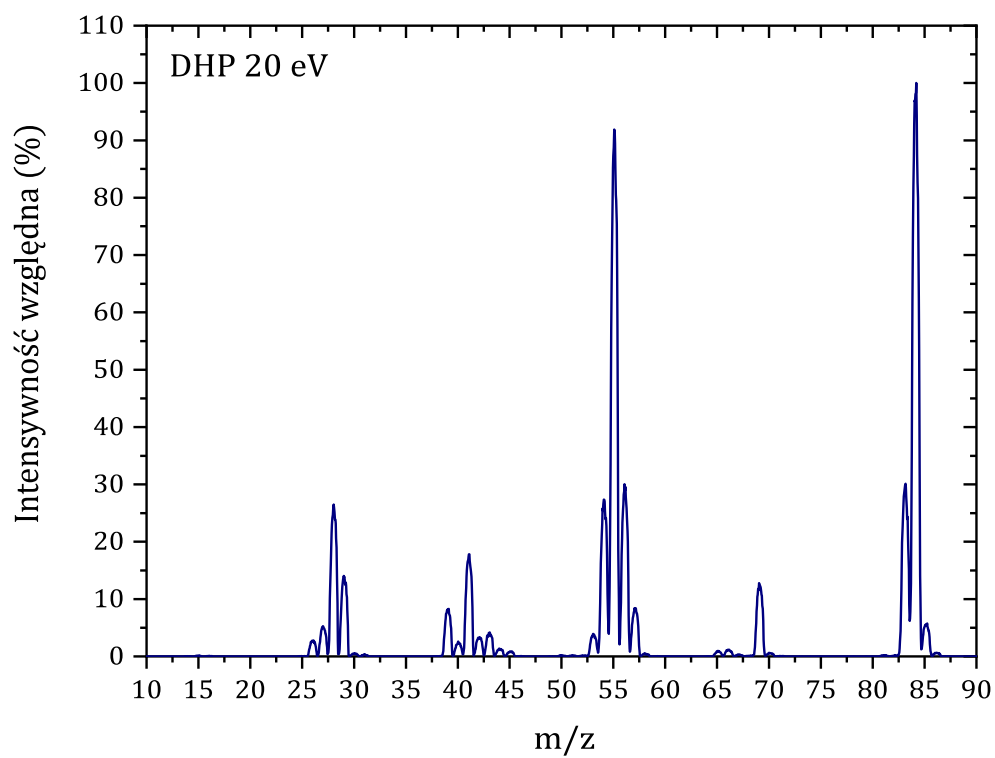


Rysunek 7.2.1. Widmo 3,4-dihydro-2*H*-piranu uzyskane przy energii 70 eV (kolor niebieski) wraz z zaznaczonymi pozycjami pików, które zostały wyekstrahowane z widm: z bazy NIST [166] (czarne słupki) oraz z artykułu A. L. Koritzke [72] (czerwone słupki).

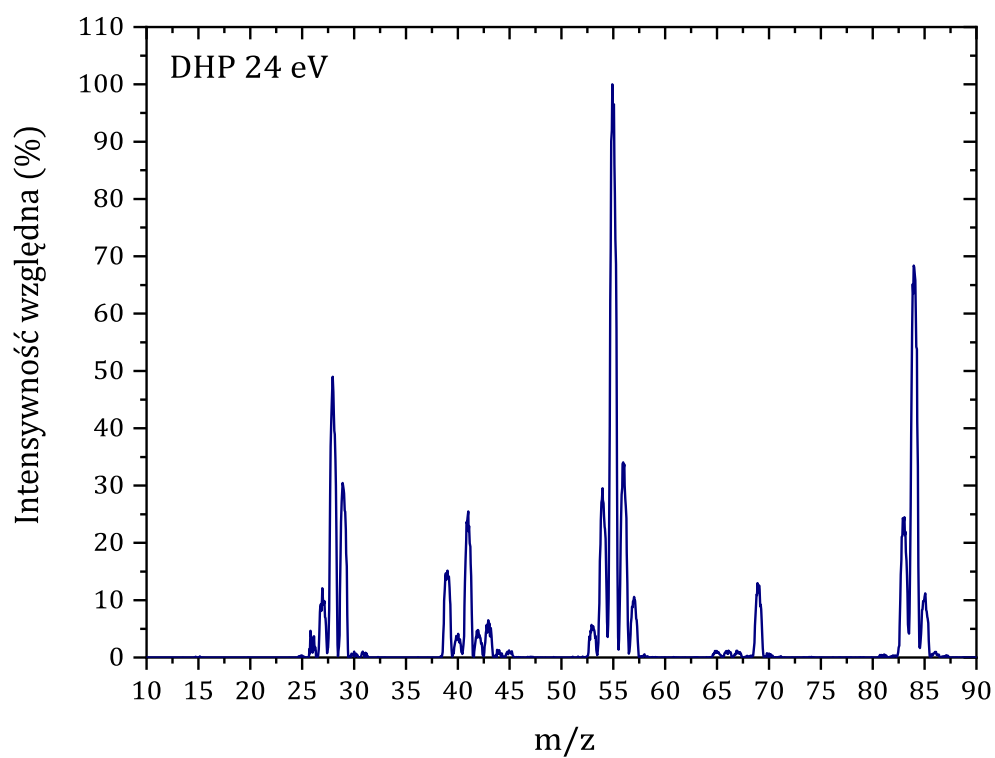
Położenia widocznych w widmach pików są zgodne. W celu identyfikacji procesów fragmentacji oraz powstających w ich wyniku produktów, widma masowe DHP zarejestrowano w zakresie m/z 10–90, przy ustalonych energiach elektronów. Na Rysunkach 7.2.2.–7.2.8.(a) przedstawiono widma zarejestrowane przy energiach: 12,5, 20, 24, 25,5, 35, 70 i 100 eV.



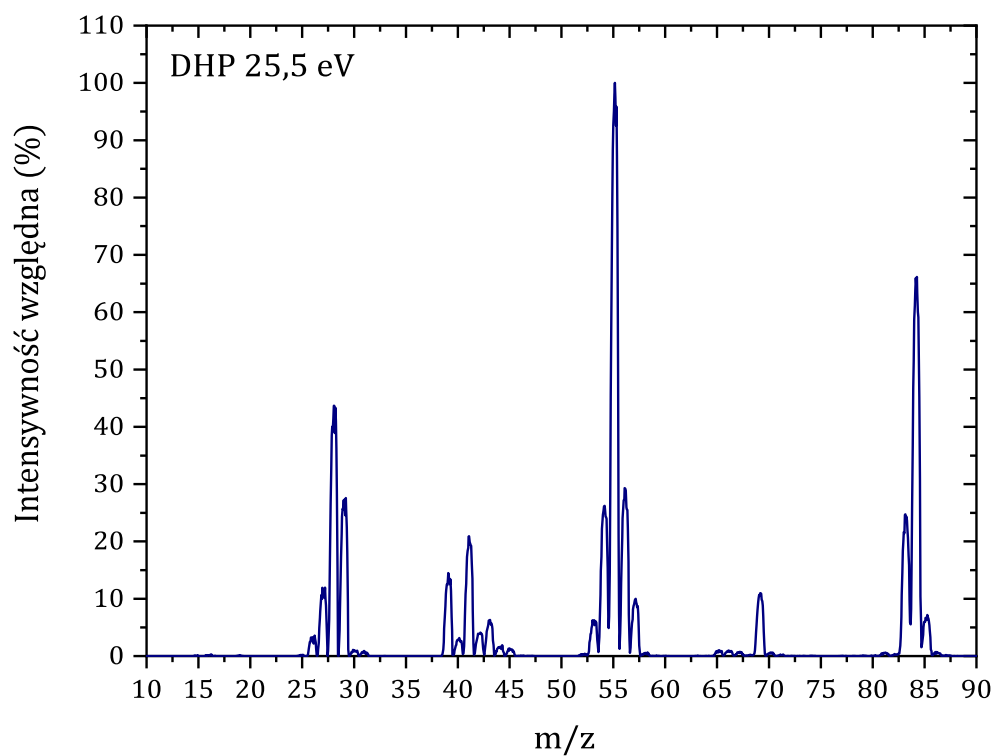
Rysunek 7.2.2. Widmo masowe 3,4-dihydro-2*H*-piranu uzyskane przy energii 12,5 eV.



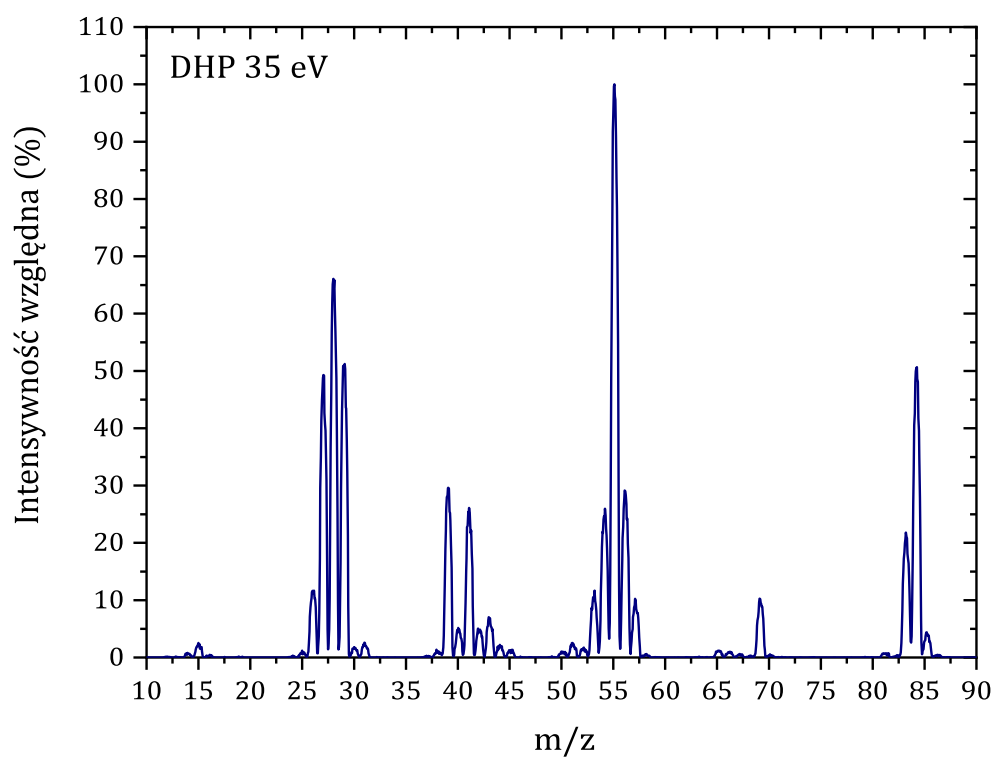
Rysunek 7.2.3. Widmo masowe 3,4-dihydro-2*H*-piranu uzyskane przy energii 20 eV.



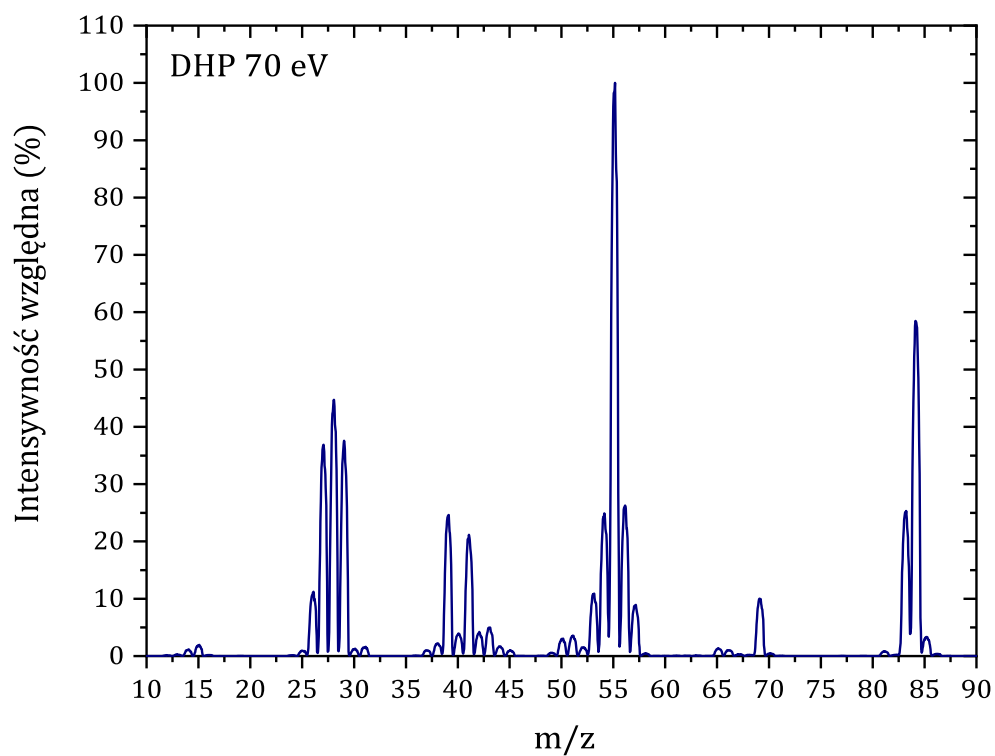
Rysunek 7.2.4. Widmo masowe 3,4-dihydro-2*H*-piranu uzyskane przy energii 24 eV.



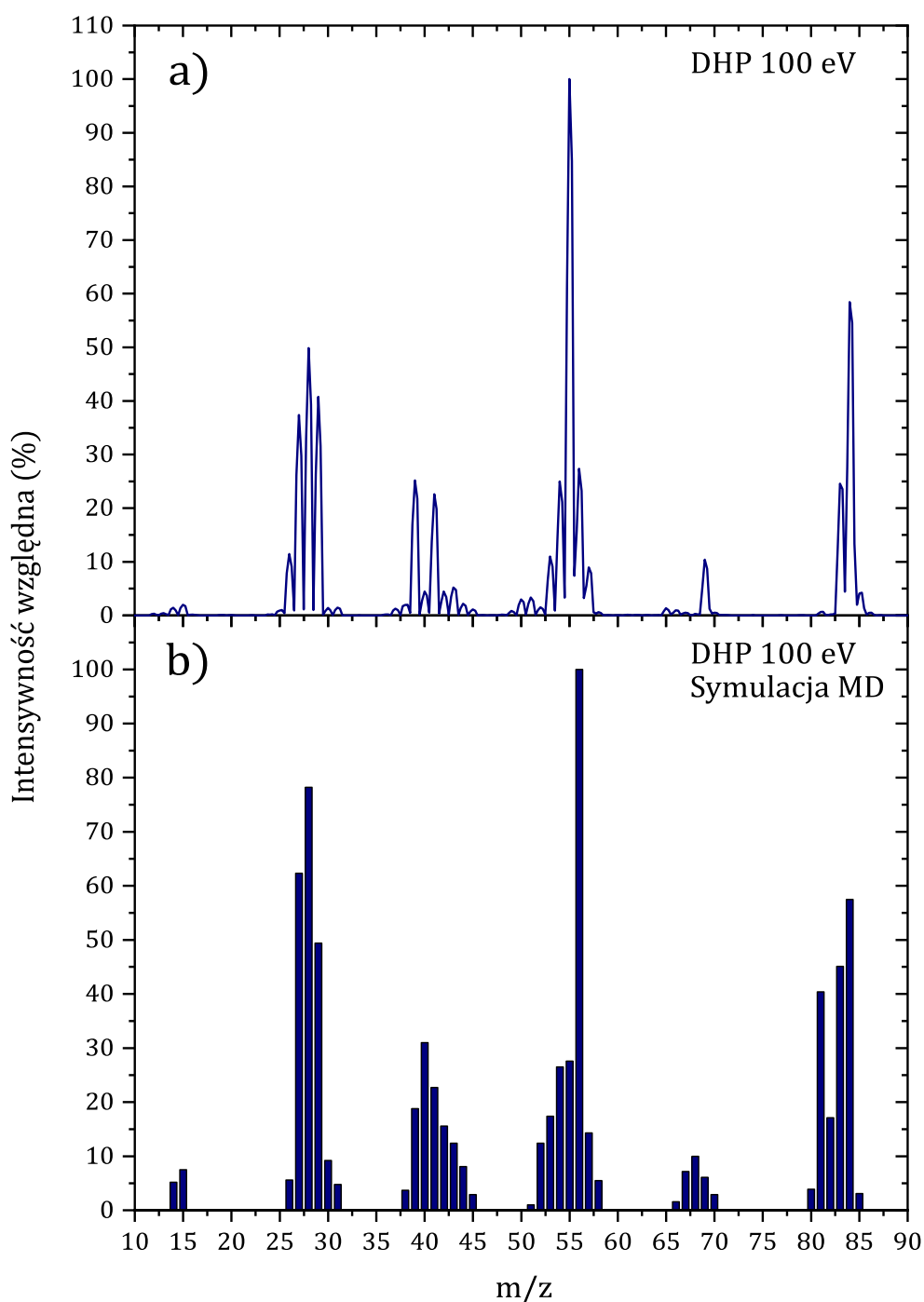
Rysunek 7.2.5. Widmo masowe 3,4-dihydro-2*H*-piranu uzyskane przy energii 25,5 eV.



Rysunek 7.2.6. Widmo masowe 3,4-dihydro-2*H*-piranu uzyskane przy energii 35 eV.



Rysunek 7.2.7. Widmo masowe 3,4-dihydro-2*H*-piranu uzyskane przy energii 70 eV.



Rysunek 7.2.8. Widmo masowe 3,4-dihydro-2*H*-piranu uzyskane przy energii 100 eV, uzyskane eksperymentalnie (a) oraz wynik symulacji MD (b).

Analizując widma masowe można zauważyć, że wraz ze wzrostem wartości energii wiązki elektronowej, z którymi zderzają się molekuły DHP, następuje postępująca fragmentacja cząsteczki. W widmie uzyskanym przy najwyższej wartości wiązki elektronowej (100 eV) pojawiają się fragmenty, które tworzą grupy pików: 1 (m/z 14–16), 2 (m/z 25–32), 3 (m/z 36–45), 4 (m/z 49–57), 5 (m/z 65–71) oraz 6 (m/z 81–86). W widmie uzyskanym przy energii 12,5 eV

pojawiają się sygnały pochodzące od fragmentów, które w obrębie swoich grup (2, 4, 5 i 6) utrzymują największą wartość intensywności, niezależnie od wartości energii padającej wiązki elektronów, czyli jony o m/z 28, 55, 69, 84. Oprócz jonu macierzystego 84, są to jony fragmentacyjne, które powstają w wyniku jego dekompozycji. Oznacza to, że pomimo wzrostu energii wiązki jonizującej procesy prowadzące do pojawiania się tych jonów pozostają dominującymi procesami fragmentacji DHP. Pozostałe jony, widoczne w widmach, świadczą o różnorodności, a więc złożoności mechanizmów prowadzących do ich powstania. Przesłanką świadczącą o różnych procesach zachodzących w molekuale DHP, są widoczne we wszystkich grupach fragmentacyjnych (1–6) stosunki intensywności jonów, o najwyższej masie w grupie do intensywności jonu, który osiąga w jej obrębie, najwyższą wartość intensywności. W każdej z nich zauważyć można bardzo dużą różnicę w ich intensywności, gdyby daną grupę charakteryzował jeden rodzaj fragmentacji, np. dehydrogenacja najcięższego kationu, to różnica tych intensywności nie byłaby tak duża oraz częściej mogłaby wypadać na korzyść najcięższego jonu w grupie – taką zależność widać w widmie pirydyny, dla grupy jonów o m/z 60–64. Drugą obserwacją świadczącą o złożoności procesów fragmentacji badanej molekuły jest to, że w omawianym widmie (12,5 eV) występują również fragmenty o m/z 41, 43, 54, 56, 70, 83 i 85, jednak nie występują sygnały od jonów 16, 31, 45, 58, czyli najcięższych fragmentów w grupach 1, 2, 3 i 4.

7.2.2. Analiza teoretyczna widm masowych 3,4-dihydro-2*H*-piranu

W celu interpretacji struktur obserwowanych w widmach eksperymentalnych przeprowadzono obliczenia teoretyczne widm masowych dla cząsteczki 3,4-dihydro-2*H*-piranu. Obliczenia te wykonano z wykorzystaniem symulacji MD w ramach kodu QCxMS, który łączy wysoką efektywność z dobrą dokładnością przewidywań [167, 168].

Symulacje teoretyczne umożliwiły określenie struktur kationów widocznych w widmie oraz oszacowanie ich procentowego udziału w intensywności danego piksu w warunkach jonizacji wiązką elektronów o energii 100 eV. Wyniki zaprezentowano w Tabeli 7.2.1. oraz na Rysunku 7.2.8.(b).

W Tabeli 7.2.1. zawarto:

- w pierwszej kolumnie: wartość stosunku m/z ,
- w drugiej kolumnie: wartości intensywności pików eksperymentalnych w odniesieniu do pików podstawowych ($I_{wzgl.}$),
- w trzeciej kolumnie: odpowiadające im wartości teoretyczne ($I_{wzgl. Teor.}$),
- w dwóch ostatnich kolumnach: przypisane do danego pików struktury kationów oraz obliczone prawdopodobieństwo ich wystąpienia, wynikające z analizy 1000 przebiegów symulacji *ab initio* MD.

Z punktu widzenia teorii, DHP może generować kilka różnych kationów izobarycznych (czyli cząsteczek charakteryzujących się tą samą wartością m/z , ale różniących się składem atomowym [169]) dla tych samych wartości m/z . Tego rodzaju izobary mogą powstawać na dwa sposoby:

1. Poprzez alternatywne ścieżki fragmentacji (np. $C_3H_6^+$ i $C_2H_2O^+$ dla m/z 42),
2. W wyniku obecności naturalnych izotopów cięższych pierwiastków (np. $C_3H_5O^+$ i $C_2H_4O^{13}C^+$ dla m/z 57).

Oba typy izobarów mogą wpływać na intensywność danego pików, jednak zazwyczaj dominuje jeden z jonów. Dlatego też w Tabeli 7.2.1. przedstawiono te kationy, które najprawdopodobniej odpowiadają za najsilniejsze sygnały. W analizie skupiono się przede wszystkim na tych procesach fragmentacji, które prowadzą do powstania dominujących form jonowych. Wszystkie możliwe kationy, uzyskane na podstawie symulacji MD, zostały przedstawione w Tabeli Z.D.1. zamieszczonej w Załączniku D. Dla pełniejszego obrazu, również widma teoretyczne uzyskane metodą *in silico* (z łac. *w krzemie* – symulacje komputerowe) przy różnych energiach elektronów (14–100 eV) zostały zaprezentowane w materiałach uzupełniających (Rysunki Z.D.14.–Z.D.17.).

Tabela 7.2.1. Porównanie eksperymentalnych i teoretycznych danych dla jonów zaobserwowanych w widmie masowym 3,4-dihydro-2*H*-piranu uzyskanym przy 100 eV.

m/z	I _{wzgl.} [%]	I _{wzgl. Teor.} [%]	Kation izobaryczny	Udział [%]
14	1,8	5,2	CH ₂ ⁺	100
15	2,8	7,5	CH ₃ ⁺	99,2
16	<1	...	O ⁺ /CH ₄ ⁺	...
25	1,6	...	C ₂ H ⁺	...
26	14,7	5,6	C ₂ H ₂ ⁺	100
27	46,2	62,3	C ₂ H ₃ ⁺	99,8
28	56,3	78,2	C ₂ H ₄ ⁺	98,3
29	49,4	49,4	C ₂ H ₅ ⁺ /HCO ⁺	20,1/77,1
30	1,6	9,2	H ₂ CO ⁺	91,4
31	2,2	4,8	H ₃ CO ⁺	95,4
36	<1	...	C ₃ ⁺	...
37	1,6	...	C ₃ H ⁺	...
38	2,6	3,7	C ₃ H ₂ ⁺	100
39	28,4	18,8	C ₃ H ₃ ⁺	99,3
40	6,8	31	C ₃ H ₄ ⁺	98
41	25,5	22,7	C ₃ H ₅ ⁺	90,9
42	5	15,6	C ₃ H ₆ ⁺ /C ₂ H ₂ O ⁺	49,9/47,5
43	6,4	12,4	C ₃ H ₇ ⁺ /C ₂ H ₃ O ⁺	10,5/83,5
44	1,8	8,1	C ₂ H ₄ O ⁺	95,7
45	1,5	2,9	C ₂ H ₅ O ⁺	93,1
49	<1	...	C ₄ H ⁺	...
50	3,5	...	C ₄ H ₂ ⁺	...
51	3,5	1	C ₄ H ₃ ⁺	100
52	1,5	12,4	C ₄ H ₄ ⁺	99,6
53	11,4	17,4	C ₄ H ₅ ⁺	96,8
54	25,5	26,5	C ₄ H ₆ ⁺ /C ₃ H ₂ O ⁺	66,3/31,7
55	100	27,6	C ₄ H ₇ ⁺ /C ₃ H ₃ O ⁺	29,1/67
56	26,8	100	C ₃ H ₄ O ⁺	97,8
57	9,4	14,3	C ₃ H ₅ O ⁺ /C ₂ H ₄ O ¹³ C ⁺	80,1/18,8
58	<1	5,5	C ₃ H ₆ O ⁺ /C ₂ H ₅ O ¹³ C ⁺	88,1/7,7
65	1,3	<1	C ₅ H ₅ ⁺	94,6
66	1,1	1,6	C ₄ H ₂ O ⁺ /C ₅ H ₆ ⁺	32,9/65,3
67	<1	7,2	C ₄ H ₃ O ⁺	98,3
68	<1	10	C ₄ H ₄ O ⁺	96,9
69	9,6	6,1	C ₄ H ₅ O ⁺	92,7
70	<1	2,9	C ₄ H ₆ O ⁺ /C ₃ H ₅ O ¹³ C ⁺	90,5/8,4
80	...	3,9	C ₅ H ₄ O ⁺	100
81	<1	40,4	C ₅ H ₅ O ⁺	99,5
82	<1	17,1	C ₅ H ₆ O ⁺ /C ₄ H ₅ O ¹³ C ⁺	88,3/11,5
83	23,3	45,1	C ₅ H ₇ O ⁺	97,7
84	52,9	57,5	C ₅ H ₈ O ⁺	95,8
85	5,3	3,1	¹³ CC ₄ H ₈ O ⁺	93,2

Na wstępie należy zaznaczyć, że nie wszystkie sygnały zarejestrowane eksperymentalnie mają swoje odpowiedniki w widmach teoretycznych uzyskanych za pomocą symulacji. W Tabelach 7.2.1. oraz Z.D.1. pominięto jedynie

te kationy, których intensywności okazały się zbyt niskie, by mogły zostać wiarygodnie uwzględnione. Mimo to, zauważalne są rozbieżności pomiędzy wartościami intensywności uzyskanymi eksperymentalnie, a tymi przewidywanymi teoretycznie, których w pełni nie udaje się wyeliminować w ramach podejścia QCxMS.

Ocena jakości odwzorowania widm została przeprowadzona poprzez porównanie intensywności pików należących do różnych grup pików blisko położonych względem siebie (tzw. porównanie międzygrupowe, z ang. *inter-group intensities*) oraz pomiędzy pikami w obrębie tej samej grupy (tzw. porównanie wewnątrzgrupowe, z ang. *intra-group intensities*). Jak pokazuje Rysunek 7.2.8.(b), zależności międzygrupowe zostały odwzorowane dość dobrze, o ile zastosowano odpowiednie parametry w ustawieniach symulacji (patrz Załącznik D, Rysunek Z.D.17., Rysunek 7.2.8.(b)).

Dla energii wiązki elektronów równej 100 eV, symulacja prawidłowo odtwarza kolejność sześciu głównych grup pików według malejącej intensywności:

- (1) m/z 49–58,
- (2) m/z 25–31,
- (3) m/z 80–85 (obejmująca jon macierzysty przy m/z 84),
- (4) m/z 36–45,
- (5) m/z 65–70,
- (6) m/z 14–16.

Dla uzyskania najlepszego dopasowania widma teoretycznego do eksperymentalnego zaobserwowano, że wzrost energii wiązki jonizującej (E_{imp}) powinien być wspomagany odpowiednim zwiększeniem wartości parametrów początkowej temperatury (T_{init}) oraz wewnętrznej energii wzbudzenia (IEE). Przykładowo, podczas symulacji widma przy 100 eV (Rysunek 7.2.8.(b)), parametry T_{init} oraz IEE zostały zwiększone odpowiednio do 700 K i 1,0 eV/atom względem wartości domyślnych wynoszących 500 K i 0,6 eV/atom. Ponadto, zastosowanie wcześniejszego hamiltonianu GFN-xTB w symulacjach MD pozwoliło uzyskać nieco lepsze dopasowanie do danych eksperymentalnych niż jego nowsza wersja GFN2-xTB [170], choć różnice pomiędzy nimi nie są znaczące.

Dostosowanie parametrów symulacji, takich jak temperatura początkowa i energia wzbudzenia, prowadzi jedynie do umiarkowanej poprawy zgodności między widmem teoretycznym a eksperymentalnym. Znaczącą poprawę uzyskano dopiero po wyłączeniu fragmentacji wtórnej, poprzez ustawienie parametru

maxsec na 0. Ograniczenie to powoduje, że dalsze rozpady jonów pierwotnych nie są uwzględniane, co skutkuje bardziej statystycznym rozkładem fragmentów i lepszym odtworzeniem intensywności sygnałów od jonów o m/z 56, 28 i 84.

Prawdopodobnie wynika to z większej podatności fragmentów $C_3H_3O^+$ i $C_3H_4O^+$ (m/z 55, 56) na dalszy rozpad, w przeciwieństwie do stabilniejszego jonu $C_2H_4^+$ (m/z 28). Ograniczenie w obliczeniach fragmentacji wtórnej sprzyja więc wzmocnieniu sygnałów pochodzących od mniej trwałych kationów.

Warto zauważyć, że – jak wskazali Wang i wsp. [168] – znaczna część jonów obserwowanych eksperymentalnie może nie mieć odpowiedników teoretycznych, ponieważ modele nie uwzględniają niestatystycznych reakcji przegrupowania.

W przypadku DHP takie procesy prawdopodobnie prowadzą do niestandardowej fragmentacji pierścienia i powstawania bardziej reaktywnych jonów, co zaburza przewidywany, statystyczny rozkład intensywności. Podobne mechanizmy zaobserwowano wcześniej dla węglowodorów i związków heterocyklicznych zarówno w zderzeniach jonowych, jak i przy jonizacji promieniowaniem VUV [88, 99, 171–175].

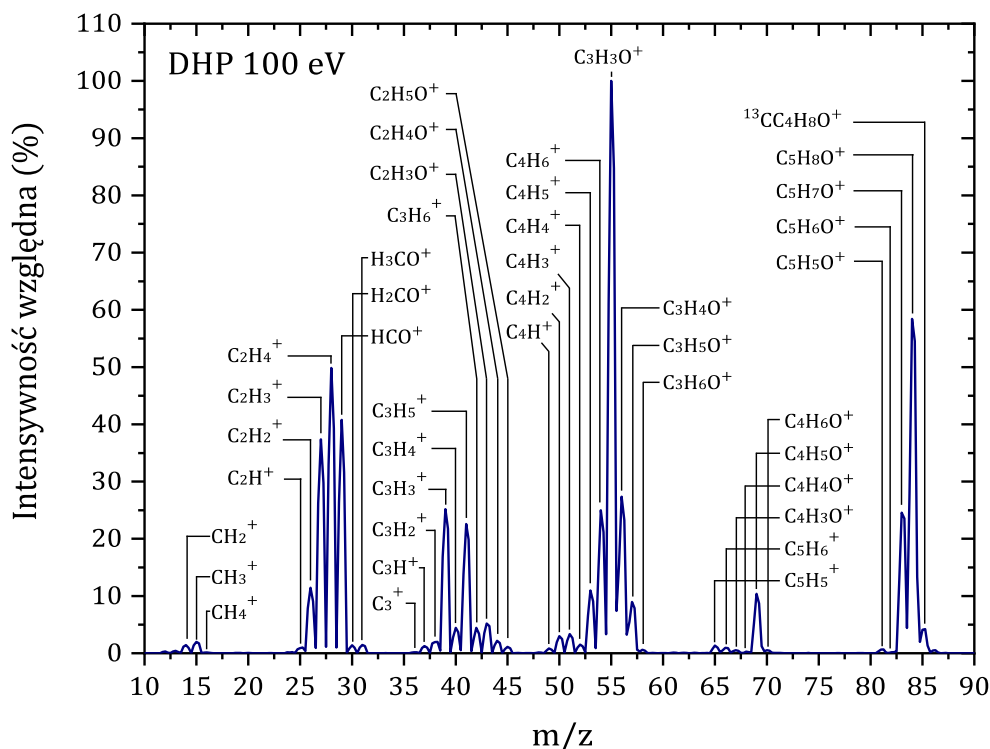
Z kolei, jednym z najbardziej istotnych problemów w obrębie sygnałów wewnątrzgrupowych jest błędne przypisanie największej intensywności do jonu o m/z 56, podczas gdy eksperymentalnie dominuje sygnał przy m/z 55. Fragmenty te różnią się jedynie jednym atomem wodoru, co sugeruje, że w modelu nie oszacowano podatności na zrywanie wiązań C–H w jonie $C_3H_4O^+$. Warto podkreślić, że w tym przypadku włączenie fragmentacji wtórnej nie korygowało tego błędu.

Dodatkowo, nawet zastosowanie czasochłonnych symulacji *ab initio* MD (PBE0/def2-SVP) nie przyniosło poprawy w odwzorowaniu względnych intensywności wewnątrzgrupowych. Co więcej, osłabieniu uległ także sygnał jonu macierzystego (co pokazuje Rysunek Z.D.17. w Załączniku D), mimo znacznie większego nakładu obliczeniowego (10 dni obliczeń na 60 rdzeniach dla zaledwie 250 trajektorii), co czyni to podejście nieefektywnym w przypadku tak niewielkiej cząsteczki jak DHP.

Kolejnym zauważalnym problemem jest systematyczne przeszacowanie intensywności sygnału m/z 28 względem pików o m/z 55/56 (Rysunek 7.2.8.). W celu sprawdzenia, czy rozbieżność ta może wynikać z nieprecyzyjnego przypisania ładunku fragmentom jonowym, przetestowano inne funkcjonały: B3LYP, M06-2X oraz CAM-B3LYP zamiast domyślnego PBE0. Jednak żaden z nich nie poprawił odwzorowania intensywności między tymi grupami pików. Równie

nieskuteczne okazało się zwiększenie bazy do def2-TZVP. W warunkach eksperymentu pik o m/z 28 najprawdopodobniej ulega szybkim wtórnym rozpadom.

Przyporządkowane masom struktury zawarte w Tabeli 7.2.1. naniesiono na eksperymentalne widmo THP, które przedstawiono na Rysunku 7.2.9..

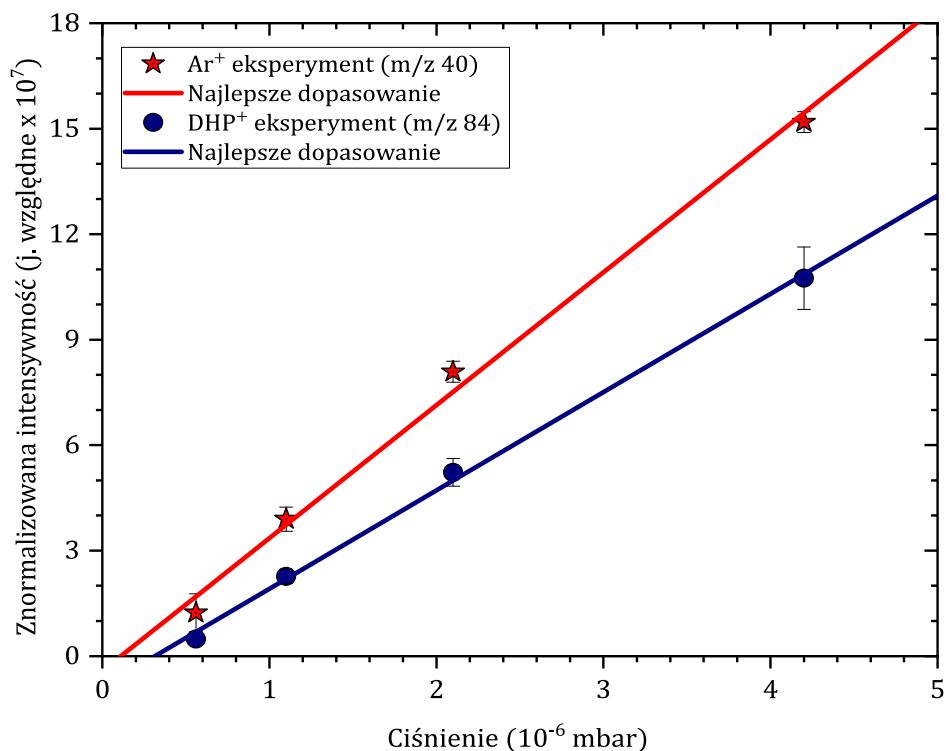


Rysunek 7.2.9. Widmo masowe DHP uzyskane przy energii 100 eV, wraz z przyporządkowanymi wzorami sumarycznymi.

7.2.3. Przekroje czynne

W ramach badań określono wartości przekrojów czynnych na jonizację dysocjacyjną, obecnych w widmie kationów oraz wartość całkowitego przekroju czynnego na jonizację (na zderzenia z elektronami). W tym celu przeprowadzono pomiary krzywych wydajności kationów, następnie opracowano otrzymane wyniki zgodnie z procedurą opisaną w Podrozdziale 5.2.2.

W pierwszej kolejności, w tych samych warunkach doświadczalnych wykonano pomiary intensywności jonów argonu i jonu macierzystego DHP o m/z 84, które następnie znormalizowano względem wartości natężenia prądów wiązki elektronów oraz czasu pomiaru. Otrzymane wyniki zestawiono na Rysunku 7.2.10..



Rysunek 7.2.10. Zależność intensywności pojawiania się jonu macierzystego DHP o m/z 84 (granatowe koła: •) oraz Ar⁺ (czerwone gwiazdy ★) w funkcji ciśnienia. Na wykresie zamieszczono również linie proste, które są wynikiem regresji liniowych zrealizowanych przy pomocy metody najmniejszych kwadratów.

W kolejnym kroku wyznaczono wartości współczynników nachylenia prostych i zgodnie ze Wzorem 3.9 przytoczonym w Rozdziale 3, który został sprowadzony do postaci przedstawionej w Równaniu 7.2.1 wyznaczono bezwzględną wartość przekroju czynnego na jonizację molekuły DHP.

$$\sigma_{84 \text{ } 100 \text{ eV}} = \frac{a_{84} \cdot \sigma_{Ar+/2+/3+ \text{ przy } 100 \text{ eV}}}{a_{Ar+}} \quad (7.2.1)$$

gdzie:

$\sigma_{84 \text{ } 100 \text{ eV}}$

– szukana wartość przekroju czynnego cząsteczki DHP przy energii 100 eV,

a_{84}

– wartość współczynnika nachylenia prostej jonu o m/z 84,

a_{Ar+}

– wartość współczynnika nachylenia prostej Ar⁺,

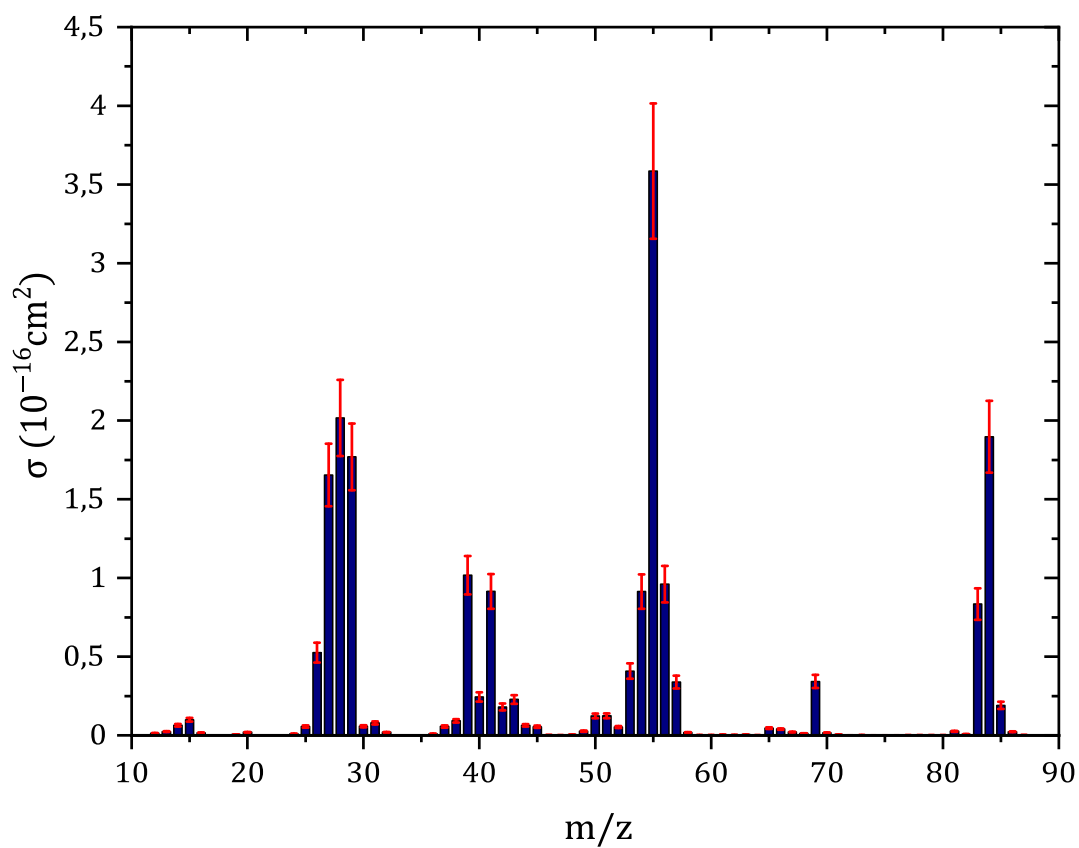
$\sigma_{Ar+/2+/3+ \text{ przy } 100 \text{ eV}}$

– znana wartość przekroju czynnego Ar⁺ wyznaczona przy energii 100 eV [176].

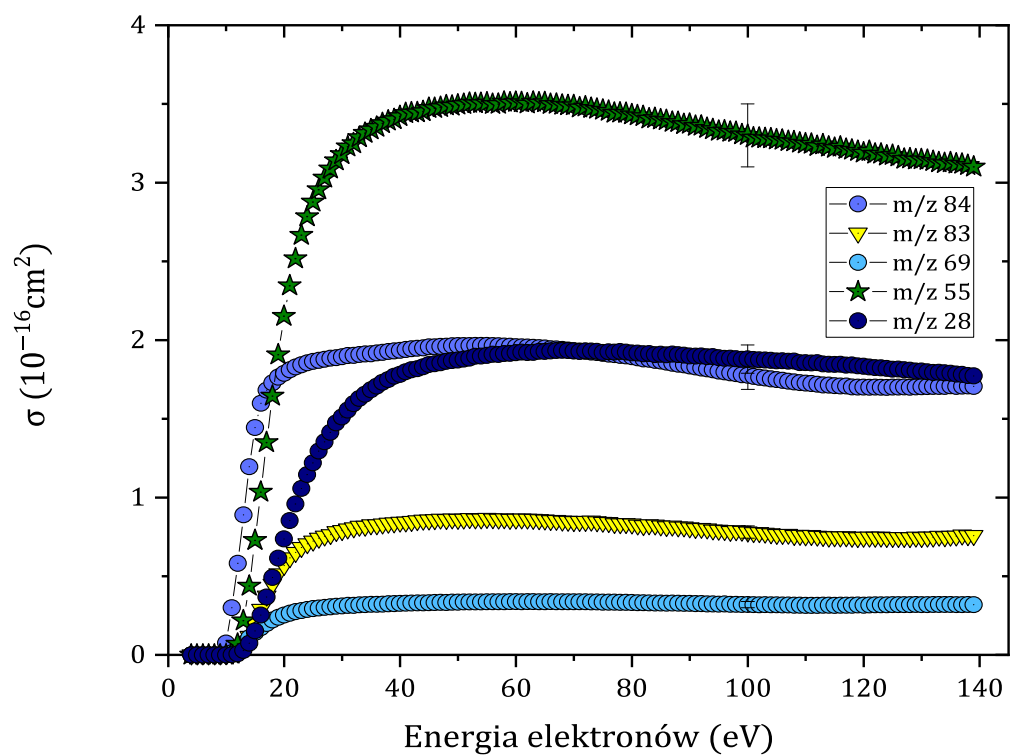
Całkowity przekrój czynny na jonizację dysocjacyjną DHP przy energii 100 eV wyznaczono na podstawie stosunku intensywności piku o m/z 84 do sumarycznej intensywności wszystkich pików w widmie masowym DHP. Wartość przekroju czynnego na powstawanie jonu macierzystego DHP wywołaną wskutek zderzeń DHP z wiązką elektronów o energii 100 eV, wynosi $\sigma_{84\ 100\ \text{eV}} = (1,77 \pm 0,09) \times 10^{-16}\ \text{cm}^2$. Wartość całkowitego przekroju czynnego cząsteczki 3,4-dihydro-2*H*-piranu wynosi $\sigma_{\text{DHP}\ 100\ \text{eV}\ \text{Tot.}} = (18,1 \pm 0,9) \times 10^{-16}\ \text{cm}^2$. W analogiczny sposób względne przekroje czynne pozostałych jonów określano na podstawie stosunku pola powierzchni pod danym pikiem do całkowitej intensywności widma. Otrzymane w ten sposób udziały intensywności mnożono przez całkowity przekrój czynny, co umożliwiło oszacowanie względnych przekrojów czynnych dla poszczególnych jonów fragmentacyjnych przy energii 100 eV. Uzyskane dane zestawiono w Tabeli 7.2.2. oraz przedstawiono na Rysunku 7.2.11..

Tabela 7.2.2. Wartości przekrojów czynnych na powstawanie poszczególnych jonów przy energii elektronów 100 eV.

Stosunek m/z	$\sigma_{100\ \text{eV}} \times 10^{-18}\ [\text{cm}^2]$	Stosunek m/z	$\sigma_{100\ \text{eV}} \times 10^{-18}\ [\text{cm}^2]$
14	6,0 (0,3)	50	11,6 (0,6)
15	9,3 (0,5)	51	11,7 (0,6)
16	1,6 (0,1)	52	4,9 (0,3)
25	5,3 (0,3)	53	38 (2)
26	49 (2)	54	85 (4)
27	154 (8)	55	330 (20)
28	188 (9)	56	90 (4)
29	165 (8)	57	32 (2)
30	5,4 (0,3)	58	1,7 (0,1)
31	7,4 (0,4)	65	4,3 (0,2)
36	0,9 (0,1)	66	3,7 (0,2)
37	5,3 (0,3)	67	2,0 (0,1)
38	8,6 (0,4)	68	1,2 (0,1)
39	95 (5)	69	32,0 (2)
40	23 (1)	70	1,6 (0,1)
41	85 (4)	81	2,5 (0,1)
42	16,9 (0,8)	82	0,8 (0,1)
43	21 (1)	83	78 (4)
44	6,0 (0,3)	84	177 (9)
45	5,1 (0,3)	85	18 (1)
49	2,5 (0,1)	86	2,1 (0,1)



Rysunek 7.2.11. Wyznaczone wartości przekrojów czynnych na jonizację dysocjacyjną dla energii elektronów 100 eV.



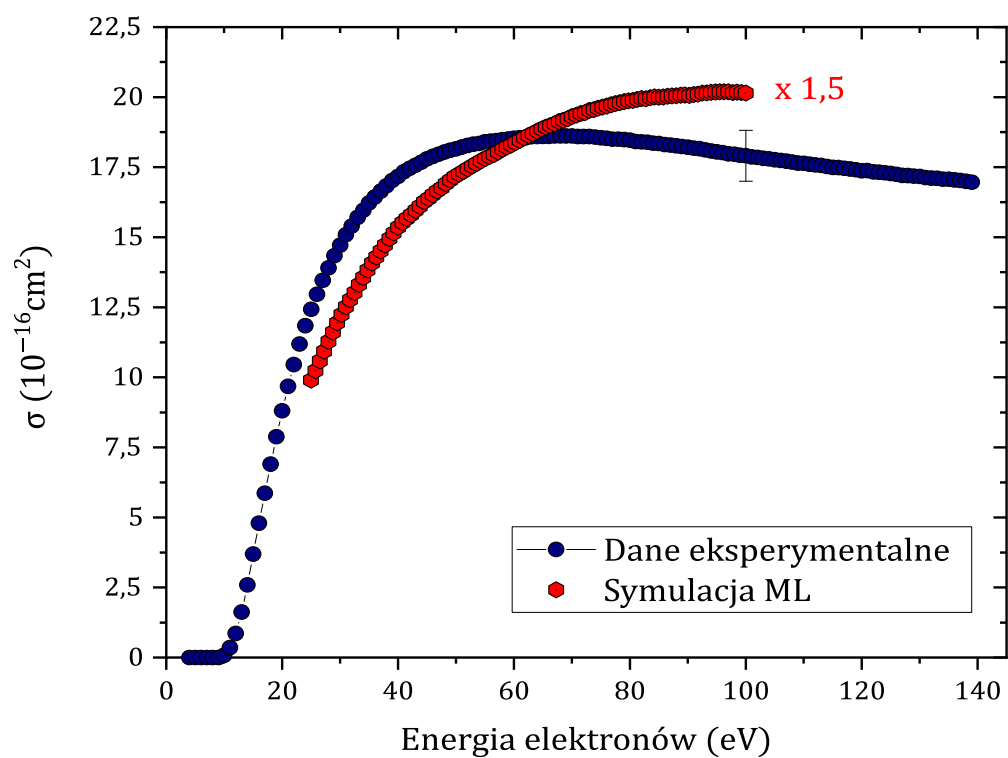
Rysunek 7.2.12. Krzywe przekrojów czynnych na powstawanie jonów o m/z 28, 55, 69, 83 i 84.

Przeprowadzona analiza wykazała, że jonizacja DHP w wyniku zderzeń z elektronami prowadzi do powstania dwóch jonów macierzystych oraz 38 jonów fragmentacyjnych, dla których wartości przekrojów czynnych przekraczają 10^{-18} cm^2 przy energii 100 eV (patrz Tabela 7.2.2.). Dla większości z nich udało się zmierzyć krzywe wydajności kationów w zakresie energii od wartości progowych do 140 eV. Następnie, uzyskane krzywe zostały przeskalowane do wartości bezwzględnych, wykorzystując przekroje czynne przy 100 eV ($\sigma_{100 \text{ eV}}$) podane w Tabeli 7.2.2.

Wyznaczone przekroje czynne zostały zaprezentowane na wykresach zbiorczych zawartych na Rysunkach Z.D.8.–Z.D.13., które zostały umieszczone w Załączniku D. Wykresy dla wszystkich fragmentów wykazują podobny kształt. We wszystkich zauważalny jest duży wzrost wartości przekroju czynnego tuż za wartością energii progowej, po czym w zależności od kationu, następuje niewielki spadek tej wartości lub wartość maksymalna utrzymuje się na osiągniętym poziomie. Natomiast krzywe przekrojów czynnych zmierzone dla jonów, charakteryzujących się największą intensywnością w widmie DHP, czyli jonów o m/z 28, 55, 69, 83 i 84, zawarto na Rysunku 7.2.12..

Energetyczna zależność całkowitego przekroju czynnego na jonizację DHP została wyznaczona jako suma przekrojów czynnych dla poszczególnych jonów. Wyniki dotyczące całkowitego przekroju czynnego zamieszczono w Tabeli 7.2.3. oraz zilustrowano na Rysunku 7.2.13..

W ramach próby teoretycznego opisu procesu fragmentacji dihydropirany, przeprowadzono obliczenia ML, których celem było teoretyczne wyznaczenie wartości całkowitego przekroju czynnego. Wyniki symulacji ML zaznaczono na Rysunku 7.2.13. oraz wylistowano w Tabeli 7.2.3.. Symulacje oparte na metodach uczenia maszynowego zaniżają wartości eksperymentalnych przekrojów czynnych przy niższych energiach elektronów średnio o około 46 %. Różnica ta stopniowo maleje, osiągając 25 % przy energii 100 eV. Model uczenia maszynowego został niedawno zastosowany do prognozowania przekrojów czynnych na jonizację dla różnych cząsteczek, w tym heterocyklicznych związków pierścieniowych, takich jak pirydyna, pirymidyna oraz zasady nukleinowe (patrz Ref. [163]). W przypadku pirydyny symulacje ML zaniżały wartości eksperymentalne o około 29 %, natomiast dla pirymidyny – przeciwnie – przeszacowywały je o 13 % przy energii 100 eV. Widoczna różnica pomiędzy omawianymi wynikami prawdopodobnie jest skutkiem natury działania uczenia maszynowego. Wyjaśnienie przyczyn, które mogą mieć wpływ na otrzymany teoretyczny wynik zawarto w naszym artykule [155].



Rysunek 7.2.13. Całkowity przekrój czynny wyznaczony dla cząsteczki 3,4-dihydro-2*H*-piranu (granatowe koła •) wraz z wynikiem symulacji ML (czerwone sześciiany), który dla celów porównawczych został przemnożony 1,5 krotnie.

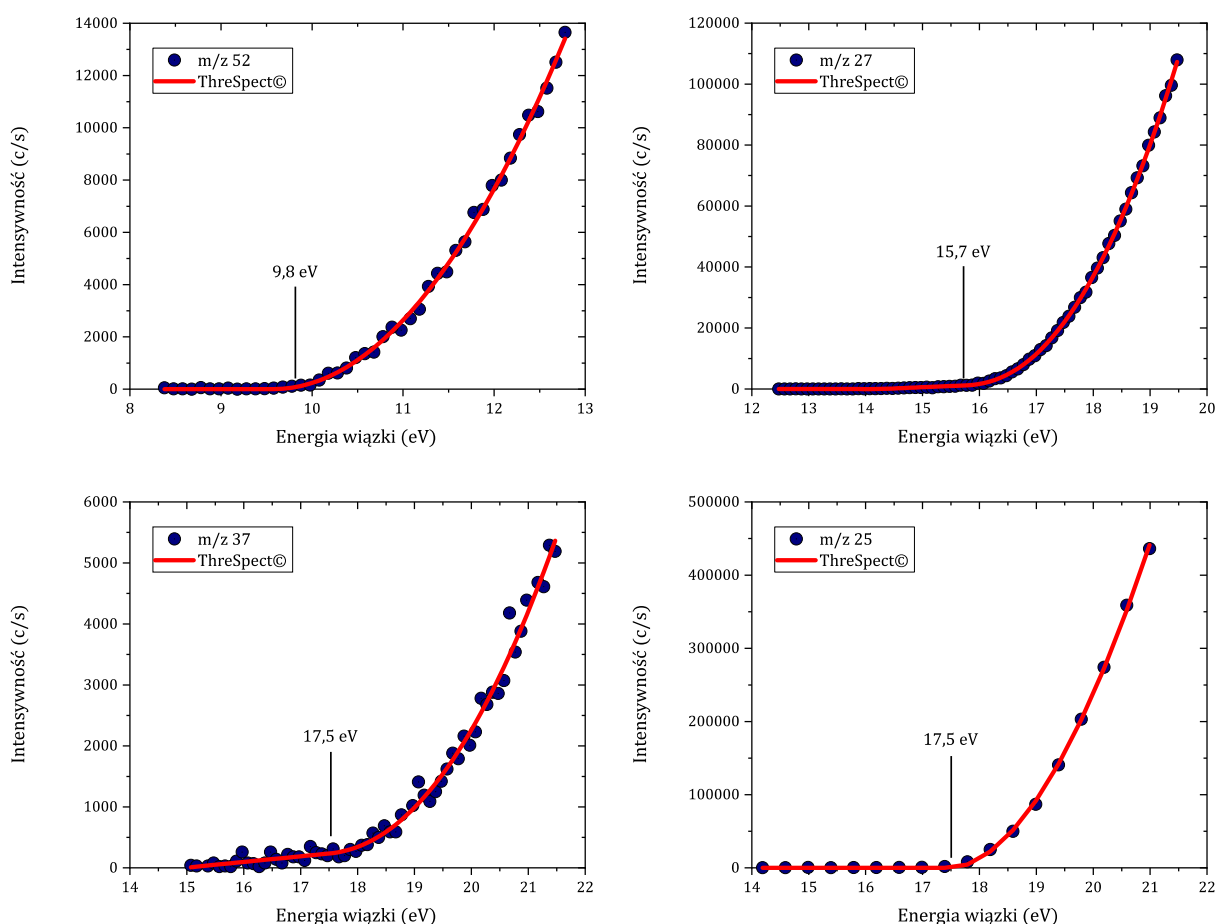
Tabela 7.2.3. Eksperymentalny (kolor niebieski) i teoretyczny (różowy), całkowity przekrój czynny na jonizację molekuly DHP($\sigma_{\text{THP } 100 \text{ eV Tot.}}$).

	$\sigma \times 10^{-16}$	$\sigma_{\text{ML}} \times 10^{-16}$		$\sigma \times 10^{-16}$	$\sigma_{\text{ML}} \times 10^{-16}$		$\sigma \times 10^{-16}$	$\sigma_{\text{ML}} \times 10^{-16}$
E [eV]	[cm ²]	[cm ²]	E [eV]	[cm ²]	[cm ²]	E [eV]	[cm ²]	[cm ²]
8	0,0		53	18,3		98	18,0	
9	0,001		54	18,3		99	17,9	
10	0,08		55	18,4	11,9	100	17,9	13,4
11	0,36		56	18,4		101	17,9	
12	0,9		57	18,4		102	17,8	
13	1,6		58	18,5	12,1	103	17,8	
14	2,6		59	18,5		104	17,8	
15	3,7		60	18,5		105	17,8	
16	4,8		61	18,5	12,3	106	17,7	
17	5,9		62	18,5		107	17,7	
18	6,9		63	18,6		108	17,7	
19	7,9		64	18,6	12,5	109	17,6	
20	8,8		65	18,6		110	17,6	
21	9,7		66	18,6		111	17,6	
22	10,5		67	18,6	12,7	112	17,6	
23	11,2		68	18,6		113	17,6	
24	11,8		69	18,6		114	17,5	
25	12,4	6,6	70	18,6	12,9	115	17,5	
26	13,0		71	18,6		116	17,5	
27	13,5		72	18,6		117	17,5	
28	13,9	7,5	73	18,6	13,0	118	17,4	
29	14,3		74	18,6		119	17,4	
30	14,7		75	18,5		120	17,4	
31	15,1	8,3	76	18,5	13,1	121	17,4	
32	15,4		77	18,5		122	17,3	
33	15,7		78	18,5		123	17,3	
34	16,0	9,0	79	18,5	13,2	124	17,3	
35	16,2		80	18,5		125	17,3	
36	16,4		81	18,4		126	17,2	
37	16,6	9,8	82	18,4	13,3	127	17,2	
38	16,8		83	18,4		128	17,2	
39	17,0		84	18,4		129	17,2	
40	17,2	10,3	85	18,3	13,3	130	17,2	
41	17,3		86	18,3		131	17,1	
42	17,5		87	18,3		132	17,1	
43	17,6	10,6	88	18,3	13,4	133	17,1	
44	17,7		89	18,2		134	17,1	
45	17,8		90	18,2		135	17,1	
46	17,9	11,0	91	18,2	13,4	136	17,0	
47	18,0		92	18,2		137	17,0	
48	18,0		93	18,1		138	17,0	
49	18,1	11,4	94	18,1	13,4	139	17,0	
50	18,2		95	18,0		140	17,0	
51	18,2		96	18,0				
52	18,3	11,6	97	18,0	13,5			

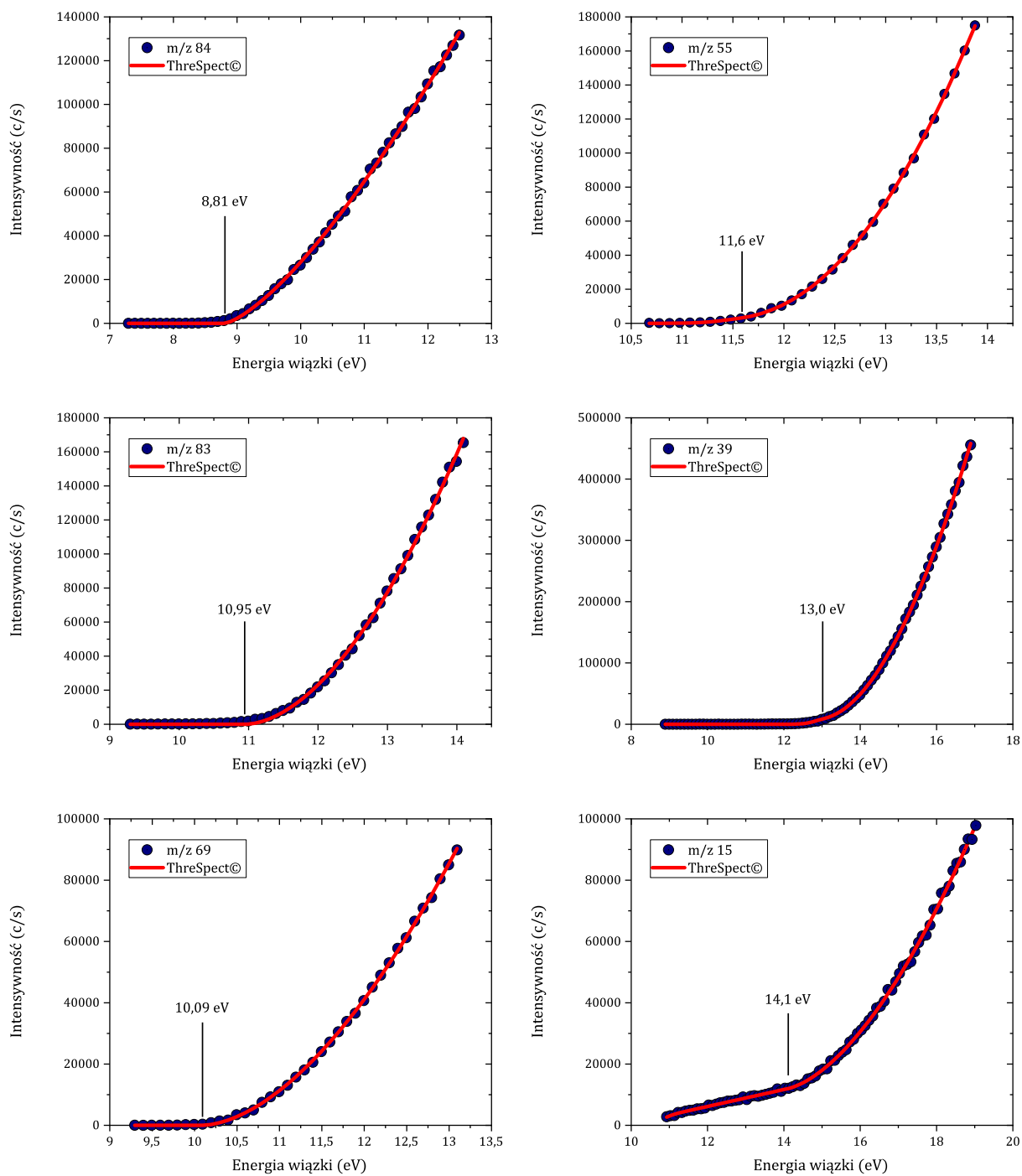
7.2.4. Energie progowe

Krzywe wydajności kationów w zakresie 4–140 eV pokazują, przy jakich energiach zaczyna zachodzić ich formowanie, a także przedstawiają charakterystyczny przebieg wydajności dla każdego z jonów. Wartości energii, przy których obserwuje się pojawienie się kationów, określa się jako energie progowe. Analiza tych krzywych pozwala wstępnie oszacować wartości progowe oraz wykryć ewentualne dodatkowe progi jonizacji. Na podstawie przeprowadzonej analizy stwierdzono, że energie progowe większości wykrytych kationów nie przekraczają 18 eV, a dodatkowych progów nie zaobserwowano. W celu wyznaczenia energii progowych, zmierzono krzywe wydajności w zakresie występowania progu. Wartości energii progowych wyznaczono przy użyciu programu ThreSpect©. Wyniki analizy zostały przedstawione w Tabeli 7.2.4..

Na Rysunkach 7.2.14. i 7.2.15. zaprezentowano wyniki najlepszego dopasowania funkcji teoretycznej (czerwona linia) do wyników eksperymentu (granatowe koła) dla 10 przykładowych jonów.



Rysunek 7.2.14. Wyniki analizy wartości energii progowych, wykonanej dla jonów o m/z 25, 27, 37 i 52, które uzyskano przy użyciu oprogramowania ThreSpect©. Dane eksperymentalne oznaczono granatowymi kołami ($\bullet$), zaś wyniki analizy czerwoną linią ($-$).



Rysunek 7.2.15. Wyniki analizy wartości energii progowych, wykonanej dla jonów o m/z 15, 39, 55, 69, 83 i 84, które uzyskano przy użyciu oprogramowania ThreSpect©. Dane eksperymentalne oznaczono granatowymi kołami ($\bullet$), zaś wyniki analizy czerwoną linią (-).

Tabela 7.2.4. Wartości energii progowej dla wykrytych w widmie kationów, uzyskane przy użyciu programu ThreSpect© wraz z wartościami niepewności ich wyznaczenia zamieszczonymi w nawiasach, oraz wartości literaturowe zapisane w trzeciej kolumnie.

Stosunek m/z	E _A [eV]	Wartości literaturowe
14	14,2 (0,6)	
15	14,1 (0,1)	
16	13,44 (0,05)	
25	17,5 (0,1)	
26	13,75 (0,03)	
27	15,7 (0,1)	
28	12,5 (0,3)	
29	13,5 (0,2)	
30	11,2 (0,9)	
31	14,4 (0,3)	
36	12,9 (0,9)	
37	17,5 (0,5)	
38	15,6 (0,1)	
39	13,0 (0,2)	
40	10,6 (0,3)	
41	10,6 (0,2)	
42	11,3 (0,5)	
43	10,38 (0,04)	
44	11,14 (0,07)	
45	10,7 (0,3)	
49	16,9 (0,1)	
50	10,42 (0,08)	
51	11,0 (0,2)	
52	9,8 (0,1)	
53	13,5 (0,1)	
54	10,9 (0,3)	
55	11,6 (0,1)	
56	11,0 (0,2)	
57	11,61 (0,06)	
65	12,66 (0,05)	
66	11,3 (0,1)	
68	10,0 (0,8)	
69	10,09 (0,03)	
81	10,6 (0,3)	
83	10,95 (0,05)	
84	8,81 (0,03)	8,35 ± 0,01 (fotojonizacja) [86], 8,3355 ± 0,0005 (VUV-MATI) [85]
85	8,72 (0,03)	

Wartość energii jonizacji cząsteczki DHP, którą wyznaczono z danych eksperymentalnych jest wyższa od wartości referencyjnych. Energia jonizacji wyznaczona metodą zderzeń z elektronami (EI) jest zazwyczaj wyższa niż ta uzyskana w technikach fotojonizacji lub spektroskopii fotoelektronowej.

Wynika to z faktu, że EI często prowadzi do powstania jonów w stanach wzbudzonych, co zawyża wartość obserwowanej energii jonizacji. Metody oparte na jonizacji fotonami, dzięki wysokiej selektywności i rozdzielczości energetycznej, umożliwiają precyzyjne wyznaczenie energii odpowiadającej przejściu do stanu podstawowego jonu.

7.2.5. Kanały fragmentacji

Po zidentyfikowaniu fragmentów oraz przeanalizowaniu ich zależności energetycznych, ze szczególnym uwzględnieniem progów energetycznych dla poszczególnych kanałów fragmentacji, można przystąpić do analizy mechanizmów rozpadu 3,4-dihydro-2*H*-piranu (DHP).

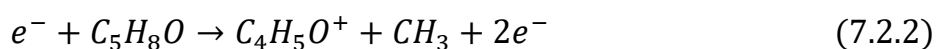
Fragmenty o m/z 80–85

W skład tej grupy wchodzi: jon o m/z 84 oraz jego izotop o m/z 85 oraz jon o m/z 83, który powstaje w wyniku dehydrogenacji jonu macierzystego. Powstawanie jonu macierzystego $C_5H_8O^+$ DHP dominuje w zakresie energii 9,8–18 eV. Reakcja prowadząca do powstania fragmentu o m/z 83 pozornie powinna być najprostszą i najmniej energochłonną reakcją fragmentacji ze wszystkich zachodzących w molekuale DHP procesów rozpadu. Jednak jon o m/z 83, czyli $C_5H_7O^+$ nie wykazuje spodziewanej dużej intensywności w zaprezentowanych widmach. Jego intensywność widoczna w widmie DHP wykonanym przy 12,5 eV jest niższa niż jonu o m/z 55. Wyznaczona wartość przekroju czynnego dla tego fragmentu również nie należy do najwyższych (Tabela 7.2.2.). Ta obserwacja sugeruje, że dehydrogenacja nie jest wynikiem wyłącznie rozpadu α wiązania C–H przy atomie rodnikowym C(6), lecz jest procesem bardziej złożonym i może wiązać się z otwarciem pierścienia, poprzedzonym migracją atomów wodoru.

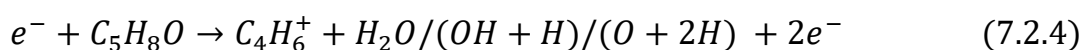
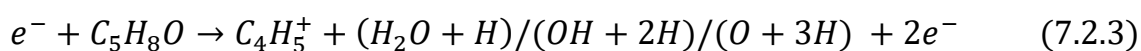
Wyniki teoretycznej analizy wykonanej przy użyciu symulacji MD, które zostały zaprezentowane w Tabeli 7.2.1., wykazują dużą intensywność jonu o m/z 83, jednak symulacja ta przewidywała również powstanie jonów o m/z 80, 81 i 82. Występowanie tych jonów sugerowałoby występowanie wstrząsanej dehydrogenacji pierścienia DHP typu „*shake-off*”, czyli tego samego procesu, który zaobserwowano w pirydynie [102]. Jednak jon $C_5H_4O^+$ (m/z 80) nie został wykryty w przebadanych widmach, natomiast jony o m/z 81 i 82 pojawiły się ze znikomymi intensywnościami. Oznacza to, że o ile jony o m/z 80–82 powstają, nie są stabilne i szybko ulegają dalszej fragmentacji. Można to wytłumaczyć faktem, że w pierścieniu 3,4-dihydro-2*H*-piranu występuje tylko jedno wiązanie podwójne C=C, natomiast w strukturze pirydyny występują aż trzy takie wiązania, które zapewniają stabilność jej pierścienia.

Fragmenty o m/z 65–70

W zmierzonym widmie (Rysunek 7.2.8.(a)) w tym zakresie mas, wyraźnie widoczny jest fragment o m/z 69, czyli $C_4H_5O^+$, natomiast pozostałe wykryte jony o m/z 65–68 oraz 70 wykazują znikomy sygnał. Wyniki symulacji przedstawione na Rysunku 7.2.8.(b), pokazują zupełnie inny obraz układu tej grupy pików. Zakładają one większą stabilność jonu o m/z 69, duży sygnał od jonu o m/z 68 oraz wyżej wspomniany efekt dehydrogenacji. Jednak eksperymentalne sygnały pochodzące od lżejszych fragmentów wskazują, że jon o m/z 69 nie jest stabilną strukturą. Proces formowania się fragmentu o m/z 69 wymaga zerwania wiązania O(1)–C(6), co prowadzi do otwarcia pierścienia DHP, następnie zachodzi migracja wodoru do atomu węgla C(6) i pęknięcia wiązania C(5)–C(6) zgodnie z Reakcją 7.2.2.



Wyznaczone dla fragmentów o m/z 68 i 69 energie pojawiania się (odpowiednio 10,0 i 10,09 eV) sugerują, że fragment $C_4H_4O^+$ powstaje w wyniku podobnego procesu co jon o m/z 69, przy czym następuje dehydrogenacja jonu o m/z 69. Jednak wyznaczone wartości przekrojów czynnych dla tych fragmentów oraz fragmentów o m/z 65 i 66 wykazują bardzo małe prawdopodobieństwo takiego procesu (patrz Tabela 7.2.2.). Obliczenia teoretyczne sugerują, że dwa najlżejsze w tej grupie fragmentów kationy mogą powstawać w alternatywnych procesach przedstawionych w poniższych reakcjach:



Reakcje 7.2.3 i 7.2.4 zakładają oderwanie fragmentów $(H_2O + H)/(O + 2H)/(O + 3H)$ lub $H_2O/(O + H)/(O + 2H)$, czyli są to bardziej złożone procesy, które są mało prawdopodobne.

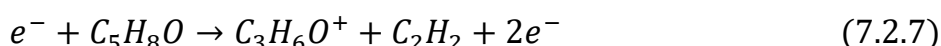
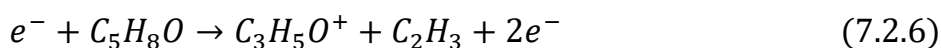
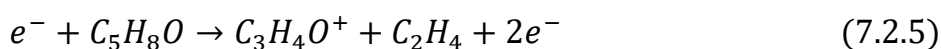
Warto zauważyć, że omawiana grupa jest odpowiednikiem grupy fragmentów, które występują w widmie pirydyny w zakresie mas 60–64 u (patrz Rysunek 7.1.3.). Grupy różnią się stabilnością swoich jonów. W przypadku grupy fragmentów DHP widoczny jest jeden dominujący fragment, natomiast w grupie pirydyny wyraźnie zauważalny jest najcięższy fragment, który charakteryzuje największą intensywności oraz szereg pików pochodzących

od lżejszych fragmentów. Ta różnica wywołana jest niestabilnością struktury jonu o m/z 69. Pojedyncze wiązanie C=C prawdopodobnie nie jest w stanie utrzymać otwartej, łańcuchowej struktury, tak jak ma to miejsce w przypadku jonu o m/z 64 obecnego w widmie pirydyny ($C_5H_4^+$).

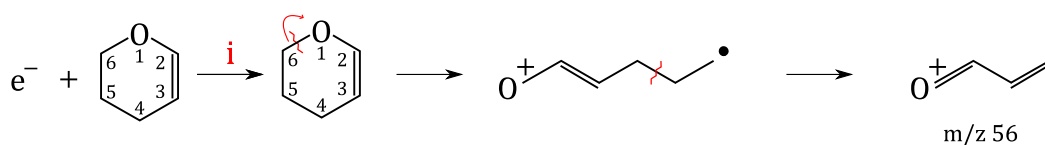
Fragmenty o m/z 49–58

Grupa piku podstawowego o m/z 55 ($C_3H_3O^+$), to jedna z dwóch najbardziej obfitych we fragmenty grup występujących w przebadanych widmach. Wykonane dla fragmentów z tej grupy teoretyczne symulacje wykazały dwa różne procesy fragmentacji, które prowadzą do ich powstania. Oba procesy rozpoczynają się, analogicznie do procesu powstania jonu o m/z 69, otwarciem pierścienia, które następuje wskutek zerwania wiązania O(1)–C(6). Następnie zachodzi reorganizacja wiązań chemicznych i wewnątrzcząsteczkowa migracja atomów wodoru.

Proces prowadzący do powstania jonów o m/z 56 ($C_3H_4O^+$), 57 ($C_3H_5O^+$) i 58 ($C_3H_6O^+$) zachodzi poprzez zerwanie pojedynczego wiązania pomiędzy atomami węgla C(4)–C(5). Reakcje 7.2.5–7.2.7 obrazują schemat powstania tych fragmentów.



Z wymienionych reakcji, najmniej skomplikowaną jest Reakcja 7.2.5, która kończy się zerwaniem wiązania C(4)–C(5) (patrz Rysunek 7.2.16.).



Rysunek 7.2.16. Schemat reakcji powstawania jonu o m/z 56.

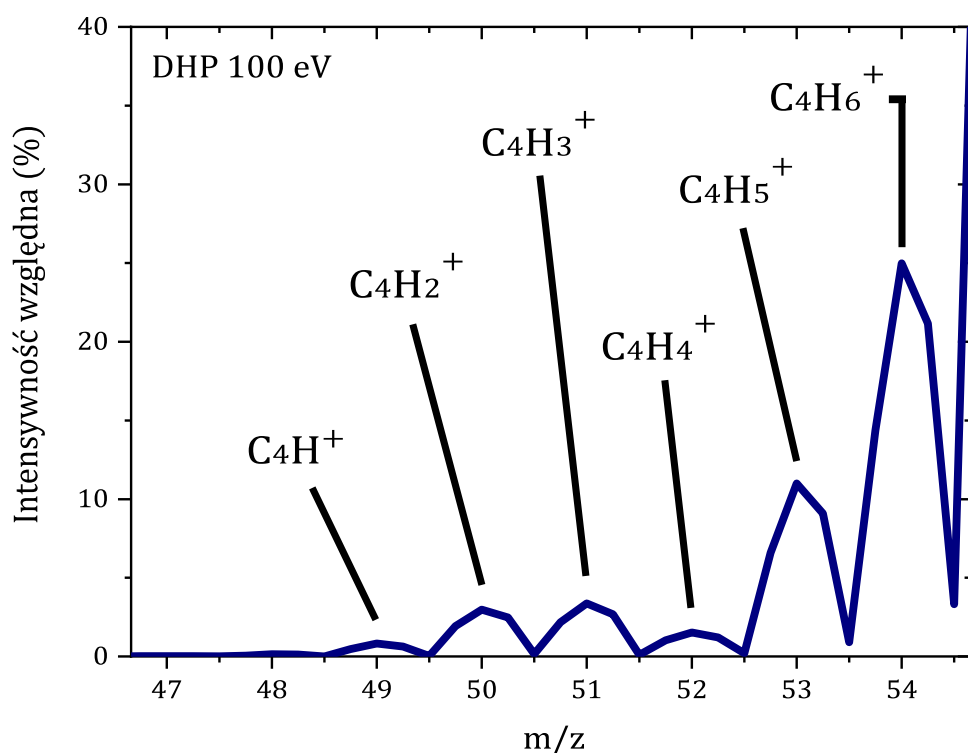
Wyznaczona energia pojawiania się fragmentu o m/z 56 (11,00 eV) jest niższa niż dla jonu o m/z 57 (11,61 eV), natomiast wartość wyznaczonego przekroju czynnego dla tych fragmentów, osiąga największą wartość dla najlżejszego jonu. Przebieg tego procesu jest zgodny z wynikami opublikowanymi w artykułach R. Taylora [177] oraz C. A. Wellingtona [178],

którzy prowadzili badania nad pirolizą obojętnej cząsteczki DHP, których rezultatem było zidentyfikowanie głównych produktów powstałych w jej wyniku, fragmentu o m/z 56 jako akroleiny o wzorze $O=CH-CH=CH_2$ oraz jonu o m/z 28 jako etylenu ($CH_2=CH_2$). W 2023 roku został opublikowany artykuł Lei Zeng'a [179], w którym zamieszczono wyniki katalitycznej asymetrycznej reakcji Oksa-Dielsa-Aldera dla akroleiny z prostymi alkenami. Jednym z rezultatów tych badań było zaobserwowanie, iż użycie akroleiny jako głównego substratu prowadzi do powstania cząsteczki 3,4-dihydro-2*H*-piranu co może potwierdzać zaproponowany przebieg reakcji powstawania jonu o m/z 56.

Reakcje 7.2.6 i 7.2.7, w wyniku których powstają jony o m/z 57 i 58, są bardziej skomplikowanymi reakcjami, gdyż wymagają dodatkowej migracji atomów wodoru. Większa komplikacja obu procesów sprawia, że są one mniej prawdopodobne, wnioski ten potwierdzają wartości wyznaczonych dla tych produktów przekrojów czynnych (Tabela 7.2.2.) oraz wyznaczone wartości energii progowych.

Układ cząsteczki DHP może sugerować możliwość powstania jonu o m/z 58 w wyniku mniej skomplikowanego procesu. Proces ten przebiegać mógłby poprzez zerwanie wiązań $O(1)-C(2)$ oraz $C(3)-C(4)$. Jednak taka reakcja wymagałaby zerwania wiązań, które charakteryzują się większą energią dysocjacji niż słabe wiązanie przy heteroatomie, $O(1)-C(6)$. W artykule A. L. Koritzke i wsp. [72] zasugerowano, że jonizacja cząsteczki DHP prawdopodobnie zachodzi na atomach $O(1)$ lub $C(3)$. W cyklicznych eterach występowanie jonizacji na atomie tlenu jest zjawiskiem powszechnym [72]. Zauważono też, że czasem to nie tlen, tylko węgiel (w specyficznym miejscu – przy wiązaniu podwójnym w pierścieniu) ulega jonizacji (patrz Rysunek 3.10.). To ciekawe i warte odnotowania, bo nie jest to tak typowe jak jonizacja tlenu. Zjawisko to również występuje podczas fragmentacji pierścienia DHP.

Jonizacja w tych miejscach prowadzi do osłabienia wiązania, które tworzą te składniki pierścienia. W przypadku, w którym jonizacja następuje na atomie tlenu, osłabieniu ulega wiązanie $O(1)-C(6)$, natomiast, gdy miejscem jonizacji jest węgiel $C(3)$, to w jej wyniku osłabieniu ulega podwójne wiązanie $C(2)=C(3)$, tak więc w obu przypadkach nie ulegają osłabieniu wiązania $O(1)-C(2)$ oraz $C(3)-C(4)$. Biorąc pod uwagę możliwe miejsca jonizacji i związane z nim osłabienie wiązania $O(1)-C(6)$ można przyjąć, że Reakcja 7.2.7 jest bardziej prawdopodobna.

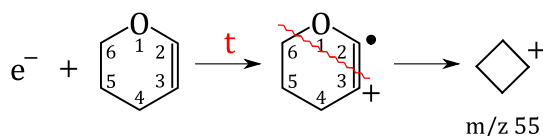


Rysunek 7.2.17. Wycinek widma masowego 3,4-hydro-2*H*-piranu w zakresie m/z 47–54.

Drugim procesem fragmentacji, który został zasugerowany dla tej grupy fragmentów, jest fragmentacja wynikająca z transanularnego napięcia pierścienia. Procesy związane z tym typem zachowania się pierścienia stanowią podstawę powstawania jonów o m/z 49–53, czyli odpowiednio C₄H⁺, C₄H₂⁺, C₄H₃⁺, C₄H₄⁺ oraz C₄H₅⁺, które są obserwowane w widmie masowym w zakresie m/z 47–54 przedstawionym na Rysunku 7.2.17.. Są to fragmenty, które w odróżnieniu od poprzednio omawianej grupy nie posiadają w swej strukturze atomu tlenu. Reakcja prowadząca do powstania jonu o m/z 53 zaczyna się od już wcześniej wspomnianego zerwania wiązania O(1)–C(6), po czym następuje pęknięcie wiązania podwójnego C(2)=C(3) oraz migracja atomu wodoru. Jon charakteryzuje się stosunkowo dużą intensywnością, co może potwierdzać możliwość jonizacji przy atomie C(3), która w pierwszej kolejności osłabia wiązanie podwójne. Bardzo interesującym procesem wydaje się być ten, który prowadzi do pojawienia się jonu o m/z 52, gdyż charakteryzuje się on trzecią, po jonie macierzystym i jego izotopie, najniższą wartością energii progowej (9,8 eV). Ta wartość energii sugeruje, że proces jego powstawania jest jednym z bardziej korzystnych procesów fragmentacji cząsteczki DHP. Jednak zastanawiającym jest fakt, że wyznaczona dla tego jonu wartość przekroju czynnego należy do jednej

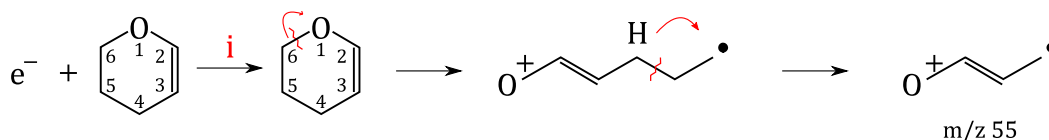
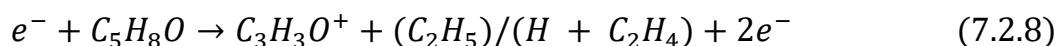
z najniższych w grupie jonów o m/z 49–53. Jest to o tyle zaskakujące, że wartość przekroju czynnego wyznaczona dla jonu o m/z 49, jest średnio tylko dwukrotnie niższa, pomimo że proces powstawania jest bardziej skomplikowany oraz wartość energii progowej wynosi prawie 17 eV (jest to trzecia najwyższa wartość energii progowej). Wyniki symulacji MD również uwzględniają występowanie tych jonów w widmie, jednak przedstawiają inną proporcję. Zauważalne w widmie eksperymentalnym jony o m/z 49 i 50, nie są obecne w wyniku symulacji. Przypisuje się tym jonom struktury C_4H^+ oraz $C_4H_2^+$.

Ostatnimi omówionymi fragmentami wchodzącymi w skład tej grupy są jony o m/z 54 i 55. Symulacja MD wskazuje, że sygnały pojawiające się przy tych wartościach m/z pochodzić mogą zarówno od fragmentów powstałych w wyniku fragmentacji zgodnie z pierwszym i drugim schematem. W przypadku jonu podstawowego symulacja wskazuje, że większa część sygnału powinna pochodzić od fragmentu powstałego w wyniku reakcji pierwszego typu (67 %). W pracy Koritzke i wsp. [72] zasugerowano, że w procesie formowania się jonu podstawowego, zachodzi reakcja typu drugiego przedstawiona na Rysunku 7.2.18..



Rysunek 7.2.18. Schemat reakcji powstawania jonu o m/z 55, zgodnie z drugim schematem – w wyniku transanularnego napięcia (t)
[Rysunek wykonano na podstawie rysunku zawartego w źródle [72]].

Jednak reakcja związana z zerwaniem wiązania podwójnego $C=C$, jest mniej prawdopodobna. Wyznaczona dla tego fragmentu wartość energii progowej zdaje się potwierdzać wynik symulacji. Zgodnie z jej wynikiem jon o m/z 55 powstaje zgodnie z Reakcją 7.2.8, zobrazowaną na Rysunku 7.2.19..



Rysunek 7.2.19. Schemat reakcji powstawania jonu o m/z 55 zgodnie z pierwszym schematem.

W przypadku jonu o m/z 54 zauważalny jest odwrotny stosunek. Według symulacji to fragment powstały w wyniku reakcji typu drugiego jest bardziej prawdopodobnym. Jon $C_4H_6^+$ stanowi 66,3 % intensywności piku zmierzonego

dla fragmentu o m/z 54. Jon ten powstaje prawdopodobnie w wyniku reakcji typu transanularnego.

Fragmenty o m/z 36–45

Ta grupa fragmentów jest drugą najbardziej obfitą w liczbę zarejestrowanych kationów. Dwa najintensywniejsze piki należą do jonów o m/z 39 ($C_3H_3^+$) i 41 ($C_3H_5^+$). Przyglądając się ich występowaniu w całym zakresie przebadanych widm masowych można zauważyć, że stosunek tych jonów względem siebie ulega największej zmianie. W zakresie od 12,5 do 25,5 eV, jon o m/z 41 wykazuje większą intensywność niż jon o m/z 39, natomiast po przekroczeniu tej wartości lżejszy jon przyjmuje rolę jonu dominującego w omawianej grupie. Pozostałe fragmenty nie przekraczają 7 % i zachowują swoje proporcje podczas zwiększania energii wiązki jonizującej, wyjątkiem są jony o m/z 36, 37 i 38. Jon o m/z 38 pojawia się w widmie zmierzonym przy energii wiązki równej 35 eV (patrz Rysunek 7.2.6.), z kolei jon o m/z 37 pojawia się przy energii 70 eV (patrz Rysunek 7.2.7.) natomiast jon o m/z 36 pojawia się przy energii 100 eV (patrz Rysunek 7.2.8.(a)).

Wyniki symulacji przedstawiają z kolei odmienny stosunek wchodzących w skład grupy fragmentów. Obliczenia sugerują dominującą pozycję jonu o m/z 41 oraz stopniowy spadek intensywności jonów o m/z 42–45. Symulacja przypisuje jonom o m/z 38–41 strukturę węglowodorową, której trzon składa się z trzech atomów węgla. Natomiast jonom o m/z 44 i 45 strukturę, w skład której wchodzi dwa atomy węgla, atom tlenu oraz 4 (w przypadku jonu o m/z 44) i 5 (w przypadku cięższego jonu) atomy wodoru. Takie przyporządkowanie struktur świadczy, podobnie jak w przypadku poprzedniej grupy, o występowaniu dwóch mechanizmów, które prowadzą do powstania tych fragmentów. Występowanie dwóch różnych procesów można tłumaczyć, analogicznie do poprzedniej grupy, miejscem jonizacji.

W szczególności, jeśli miejscem jonizacji jest atom tlenu, to prawdopodobnie reakcja przebiega poprzez zerwanie wiązań O(1)–C(6) oraz C(3)–C(4), której wynikiem były by jony zawierające w swej strukturze atom tlenu. Jeśli miejsce jonizacji zlokalizowane jest na atomie C(3), może nastąpić fragmentacja cząsteczki w wyniku rozpadu heterolitycznego (inicjowanego ładunkiem). W jej wyniku zerwaniu ulegają wiązania O(1)–C(2) oraz C(4)–C(5), a produktami są fragmenty węglowodorowe. W obu przytoczonych reakcjach, oprócz zerwania wiązań chemicznych dochodzi do migracji atomów wodoru.

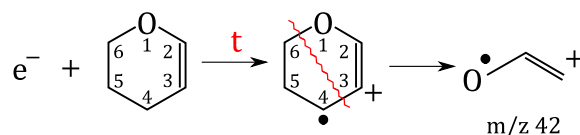
Drugi proces został zaproponowany w pracy A. L. Koritzke [72], w celu wytłumaczenia powstawania najintensywniejszego, w tej grupie, jonu m/z 39. Rozpoczyna się pęknięciem wiązania O(1)–C(2), po czym następuje migracja atomu wodoru od atomu węgla C(2) do tlenu O(1) oraz przegrupowanie wiązań chemicznych typu r . Następnie następuje rozpad homologiczny (α). Wynikiem takiej ścieżki jest uformowanie się jonu allenowego o m/z 39, czyli $C_3H_3^+$. Proces formowania się tego jonu jest dość złożony, o czym może świadczyć wartość energii progowej (13,0 eV).

W ten sam sposób powstaje jon o m/z 40 ($C_3H_4^+$). Symulacja MD, która wskazuje na ten proces formowania się jonu, przypisuje mu pozycję dominującą w omawianej grupie, co świadczy o tym, że reakcja związana z indukcją ładunku jest najbardziej korzystna dla procesu formowania tego jonu. Wartość energii, przy której on powstaje, czyli 10,6 eV, należy do najniższych w ramach omawianej grupy fragmentów, co jest zgodne z wysokim wynikiem intensywności tego fragmentu w symulowanym widmie.

Pozostałe jony: 36, 37, 38 oraz 41, których powstawanie tłumaczy się tym samym procesem, w widmie teoretycznym wykazują mniejsze intensywności. Spadek ten można wytłumaczyć bardziej skomplikowanymi ruchami atomów wodoru.

Teoretyczne wyliczenia nie zakładają jednak formowania się jonów o m/z 36 i 37 występujących w eksperymentalnym widmie. Najprawdopodobniej są to fragmenty C_3^+ oraz C_3H^+ . Wartości energii progowych wyznaczonych dla tych jonów wskazują, że jon o m/z 36 nie powstaje w wyniku dehydrogenacji cięższego fragmentu.

Pozostałe jony o m/z 42–45 powstają w wyniku wystąpienia transanularnego napięcia pierścienia. Mechanizm prowadzący do pojawienia się tych fragmentów rozpoczyna się od zerwania wiązania O(1)–C(6) po czym następuje zerwanie wiązania C(3)–C(4). Podzielona na dwie części molekula DHP tworzy dwa fragmenty o takiej samej wartości m/z 42: C_3H_6 oraz C_2H_2O , schemat reakcji przedstawiono na Rysunku 7.2.20..



Rysunek 7.2.20. Schemat reakcji powstawania jonu o m/z 42.

Wyliczenia teoretyczne wskazują, że oba izobaryczne fragmenty charakteryzują się praktycznie takim samym wkładem (C_3H_6 – 49,9 % natomiast

C₂H₂O – 47,5 %). Zaproponowana ścieżka fragmentacji pozostawia ładunek przy fragmentcie C₂H₂O. Oznacza to, że według symulacji bardziej prawdopodobną ścieżką jest prowadząca do powstania fragmentu węglowodorowego na drodze rozpadu indukcyjnego. Teoretyczna analiza może być potwierdzona wyznaczonymi wartościami przekroju czynnego oraz energii progowej. Transanularne rozerwanie pierścienia wydaje się prostym procesem dekompozycji pierścienia DHP, jednak wartość przekroju czynnego na pojawienie się tego jonu jest nieadekwatnie niska, natomiast energia progowa wynosi 11,3 eV, czyli jest wyższa niż dla fragmentów o m/z 40 i 41, które powstają wskutek bardziej złożonego procesu. Wyznaczone teoretycznie wartości zmieszczone w Tabeli 7.2.1. świadczą o wzajemnym, praktycznie równym wkładzie obu mechanizmów w proces powstawania jonu o m/z 42.

Wynik teoretycznej symulacji wykonanej dla jonu o m/z 43 przypisał mu również jon izobaryczny. Analogicznie do jonów m/z 54 i 55 dla jonu o m/z 43 został przypisany odwrotny mechanizm powstawania niż jonowi o m/z 42. Dane przedstawione w Tabeli 7.2.1. dotyczące jonu o m/z 43 świadczą o 83,5 % wkładzie fragmentu m/z C₂H₃O⁺ w sygnał jonu o m/z 43. Prawdopodobnie, dominującym mechanizmem prowadzącym do pojawienia się tego fragmentu jest transanularne rozerwanie pierścienia.

Fragmety o m/z 25–31

Grupa składająca się z siedmiu fragmentów z zakresu m/z 25–31, jest grupą świadczącą o granicach wytrzymałości pierścienia DHP oraz wiązań chemicznych występujących w relacji pomiędzy atomami węgla. Analizując sygnały pochodzące od tej grupy kationów, które zostały zarejestrowane w sporządzonych widmach, dochodzimy do wniosku, że jon o m/z 28 (C₂H₄⁺) pojawiają się już przy energii 12,5 eV (Rysunek 7.2.2.). Następnie wraz ze wzrostem energii wiązki elektronowej, zaczynają pojawiać się pozostałe fragmenty. Grupa ta, podobnie do wyżej opisanej, również charakteryzuje się zmianą stosunków wartości intensywności obecnych w grupie jonów. W przedziale energetycznym 12,5–25,5 eV różnica intensywności jonów o m/z 27, 28 i 29 była bardzo wyraźna. Po przekroczeniu wartości 35 eV, wartość tej różnicy zaczęła maleć. Na widmie wykonanym przy energii 100 eV, przedstawionym na Rysunku 7.2.8.(a) wartości względnej intensywności dla jonów o m/z 27, 28 i 29 wynosiły odpowiednio: 46,2 %, 56,3 % i 49,4 %. Oznacza to, że wraz ze wzrostem energii wiązki elektronów mechanizmy prowadzące do ich powstania, stały się bardziej korzystnymi ścieżkami fragmentacji molekuły DHP, co obrazują stosunkowo wysokie wartości przekrojów czynnych pokazanych na Rysunku Z.D.9..

Przedstawione na Rysunku 7.2.8.(b) teoretyczne widmo masowe dość dobrze odwzorowuje kształt opisywanej grupy fragmentów. Teoretyczna wartość intensywności sygnału pochodzącego od jonu o m/z 29 wynosi 49,4 %, dokładnie taką samą wartość odnotowuje ten fragment w widmie eksperymentalnym.

Analogicznie do poprzednich wyników teoretycznych, w tej grupie również występują dwa mechanizmy fragmentacji. Symulacja przypisuje lżejszym fragmentom o m/z 26, 27 i 28 struktury węglowodorowe, odpowiednio $C_2H_2^+$, $C_2H_3^+$ i $C_2H_4^+$. Natomiast fragmentom o m/z 29–31 przypisuje struktury, których podstawą budowy jest C-O ($HCO^+/C_2H_5^+$, H_2CO^+ oraz H_3CO^+). Fragmenty węglowodorowe mogą odpowiadać kolejno jonom: acetylenowemu ($C_2H_2^+$), rodnikowi winylowemu ($C_2H_3^+$) oraz etylenowemu ($C_2H_4^+$), natomiast nie przewidywanemu fragmentowi o m/z 25, który został zarejestrowany w widmie masowym, można przypisać kation etynylowy (C_2H^+). Fragmenty cięższe to prawdopodobnie jony: formylowy (HCO^+), formaldehyd (H_2CO^+) oraz kation metoksyłowy (H_3CO^+). Czyli mogą to być związki o znaczeniu biologicznym. Przykładowo formaldehyd wykazuje potencjał w uszkodzaniu komórek nowotworowych [180].

Pojawiające się fragmenty mogą powstawać w reakcjach o podobnym przebiegu do tych zachodzących dla grupy o m/z 49–58, jednak wyznaczone dla fragmentów z tej grupy wartości energii progowych należą do najwyższych. Przyczyną tak wysokich wartości, może być zmiana miejsca jonizacji cząsteczki DHP, co skutkowałoby zmianą wartości energii wiązań cząsteczki lub bardzo skomplikowanego procesu przekształcenia struktury DHP przed zerwaniem wiązań niezbędnych do kreacji tych jonów. Ponownie w rozstrzygnięciu, która reakcja jest bardziej prawdopodobna pomagają wyniki symulacji MD. Symulacje zakładają występowanie dwóch izobarycznych jonów obecnych w sygnale fragmentu o m/z 29 ($C_2H_5^+$ oraz HCO^+).

W związku z powyższym można założyć, że cięższe fragmenty tej grupy powstają w wyniku reakcji zachodzącej przez transanularne rozerwanie pierścienia, które rozpoczyna się zerwaniem wiązania O(1)–C(6). Następnie wiązanie C(2)=C(3) ulega pęknięciu i następuje przemieszczenie się atomów wodoru oraz lokalizacji ładunku. Wysokie wartości energii progowej mogą odpowiadać procesowi opartemu na zerwaniu wiązania podwójnego. Lżejsze fragmenty mogą formować się w wyniku innej reakcji. Prawdopodobnie w pierwszej kolejności zerwane zostaje wiązanie O(1)–C(6), po czym następuje reorganizacja układu atomów wodoru oraz ładunku, dopiero wtedy dochodzi do zerwania C(4)–C(5). Jon o m/z 29 może być wynikiem zarówno pierwszego jak i drugiego procesu. Jednak wyniki analizy teoretycznej wskazują, że 77,1 %

sygnału od tego jonu pochodzi od kationu HCO^+ . Przedstawione na Rysunku Z.D.9. krzywe przekrojów czynnych dla jonów o m/z 27–30 świadczą, że ścieżka formowania się jonu o m/z 27 jest najbardziej wydajna w zakresie 25,5–35 eV, jon o m/z 28 wykazuje największy wzrost w przedziale 12,5 do 24 eV. Natomiast jon formaldehydowy o m/z 29 w przedziale od 20 do 35 eV. Ciekawą obserwacją jest fakt, że wszystkie trzy jony wykazują zbliżony, a dla jonu o m/z 28 nawet większy procentowy udział w widmie, co oznacza, że reakcje prowadzące do ich pojawienia się, są przy tej energii najbardziej wydajne. Reakcja prowadząca do pojawienia się fragmentu o m/z 30 jest najbardziej wydajna w zakresie energetycznym 24–35 eV. Najcięższy fragment o m/z 31, którego krzywa przekroju czynnego została zaprezentowana na Rysunku Z.D.9., wykazuje wzrost od 20 do 35 eV.

Symulacja nie uwzględniła powstania jonu o m/z 25, jon ten najprawdopodobniej powstaje w wyniku tej samej reakcji co jony węglowodorowe, dlatego można mu przypisać strukturę C_2H^+ . Brak tego jonu w widmie teoretycznym nie jest czymś zaskakującym. Jony o m/z 25 i 37 (C_3H^+) nie zostały przewidziane w teoretycznej symulacji procesu fragmentacji przy energii 100 eV. Może to wynikać z dwóch cech, które je łączą. Oba jony charakteryzuje taka sama, wysoka wartość energii progowej (17,5 eV) oraz niewielka wartość przekroju czynnego.

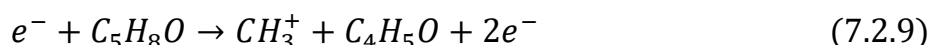
Fragmenty o m/z 14–16

Najlżejsza wykryta grupa, składa się z trzech kationów. Jony te są węglowodorami CH_2^+ , CH_3^+ i CH_4^+ .

Widmo masowe zmierzone przy energii 100 eV ukazuje słabe, ale wyraźne sygnały pochodzące od jonów o m/z 14 i 15, natomiast jon o m/z 16 charakteryzuje się bardzo małą intensywnością. Taki sam obraz wyłania się z obliczeń teoretycznych. Wartości energii progowej, wyznaczone dla tych fragmentów wynoszą odpowiednio 14,2, 14,1 oraz 13,44 eV. Pomimo małej wartości energii potrzebnej do pojawienia się jonu o m/z 16, pojawia się on w widmie dopiero przy energii 25,5 eV, czyli przy tej samej wartości energii co jon o m/z 15. Ze względu na małą intensywność jon o m/z 16 nie został przedstawiony w Tabeli 7.2.1.. Sygnał pochodzący od tego fragmentu mógłby być sumą sygnałów pochodzących od fragmentów CH_4^+ oraz $^{13}\text{CH}_3^+$. Jednak masa 16 u oraz wartość energii progowej zbliżona do energii jonizacji atomu tlenu (13,62 eV [181]) może sugerować wystąpienie w tym miejscu atomu tlenu, będącego produktem rozpadu DHP, lub zanieczyszczenia tlenem atmosferycznym, który mógł znajdować się w komorze w postaci cząsteczkowej.

Pomimo, iż jon o m/z 15 charakteryzuje się wysoką wartością energii progowej, to jego intensywność jest kilkakrotnie większa niż jonów o m/z 14 i 16. Według danych teoretycznych przypisana mu struktura to CH_3^+ , która nie jest podstawowym elementem pierścienia DHP. Oznacza to, że jest on bezpośrednim rezultatem migracji atomów wodoru w obrębie pierścienia DHP przed fragmentacją.

Obliczenia teoretyczne sugerują, że fragment CH_3^+ formuje się zgodnie z Reakcją 7.2.9.



Jon ten mógłby być wynikiem alternatywnej Reakcji 7.2.2, czyli reakcji wyjaśniającej proces formowania się jonu o m/z 69, gdyż w jej wyniku pojawiają się te same fragmenty. Jednak pięciokrotnie niższa wartość przekroju czynnego oraz wysoka wartość energii progowej wyznaczone dla jonu o m/z 15, mogą świadczyć o bardziej zaawansowanym procesie formowania się tego jonu.

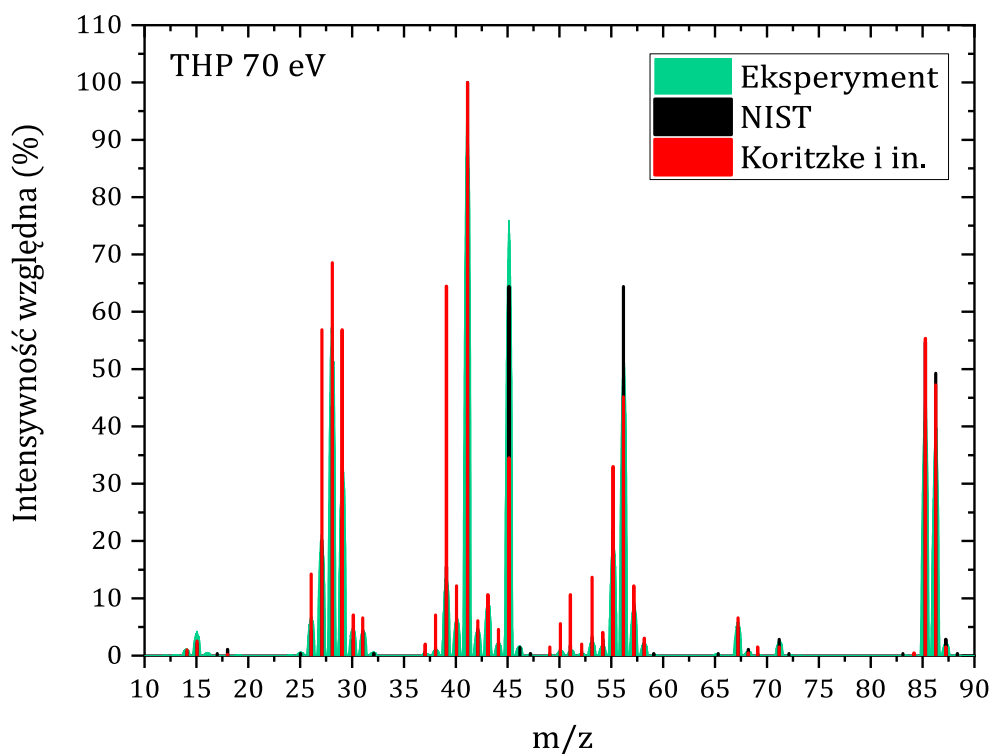
Fragment o m/z 14, CH_2^+ , mógłby być elementem pierścienia DHP. Przykładowo mogłaby być to grupa metylowa $\text{C}(6)\text{H}_2$ powstała w wyniku zerwania słabego wiązania $\text{O}(1)-\text{C}(6)$ oraz wiązania $\text{C}(5)-\text{C}(6)$ lub grupa $\text{C}(4)\text{H}_2$ wiązań $\text{C}(3)-\text{C}(4)$ i $\text{C}(4)-\text{C}(5)$. Podobnie jak w przypadku jonu o m/z 15, fragment CH_2^+ mógłby pojawiać się w widmie w wyniku reakcji, która byłaby alternatywna do tej, której wynikiem jest jon o m/z 70 ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}^+$). Jednak wyznaczona wartość przekroju czynnego oraz energii progowej dla jonu o m/z 14, nie wykazuje takiej relacji. Wartość energii progowej, zbliżona wartością do tej wyznaczonej dla jonu o m/z 15, sugeruje podobny przebieg reakcji.

Warto zauważyć, że jon o m/z 14 jest najlżejszym wykrytym fragmentem w tej grupie pików. Oznacza to, że nie następuje jego dalsza dehydrogenacja. Może to potwierdzać sugerowany, bardziej złożony proces formowania się tego jonu.

7.3. Tetrahydro-2*H*-piran ($C_5H_{10}O$)

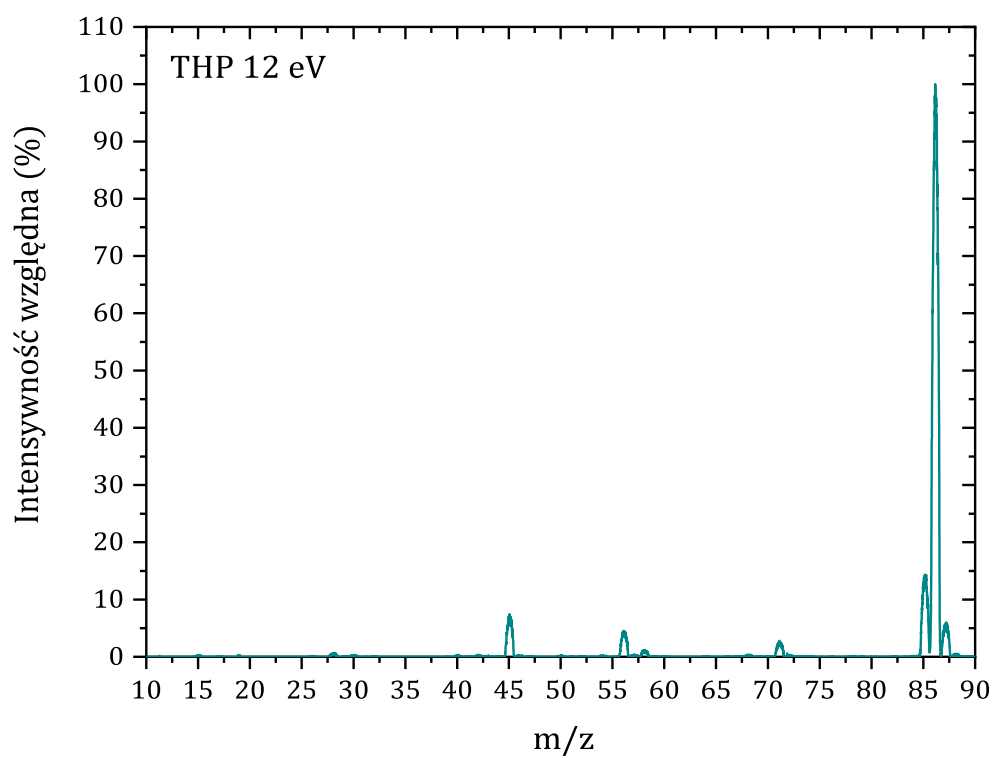
7.3.1. Widma masowe tetrahydro-2*H*-piranu

Podobnie jak w przypadku wcześniej analizowanych związków, analizę tetrahydro-2*H*-piranu rozpoczęto od rejestracji widma masowego przy energii jonizacji 70 eV. Uzyskane widmo porównano następnie z danymi referencyjnymi dostępnymi w bazie NIST [182] oraz z widmem opublikowanym w pracy A. L. Koritzke i wsp. [72]. Na Rysunku 7.3.1. przedstawiono porównanie widma po korekcji tła (kolor turkusowy) z widmem referencyjnym z bazy NIST (kolor czarny) oraz z widmem literaturowym (kolor czerwony).

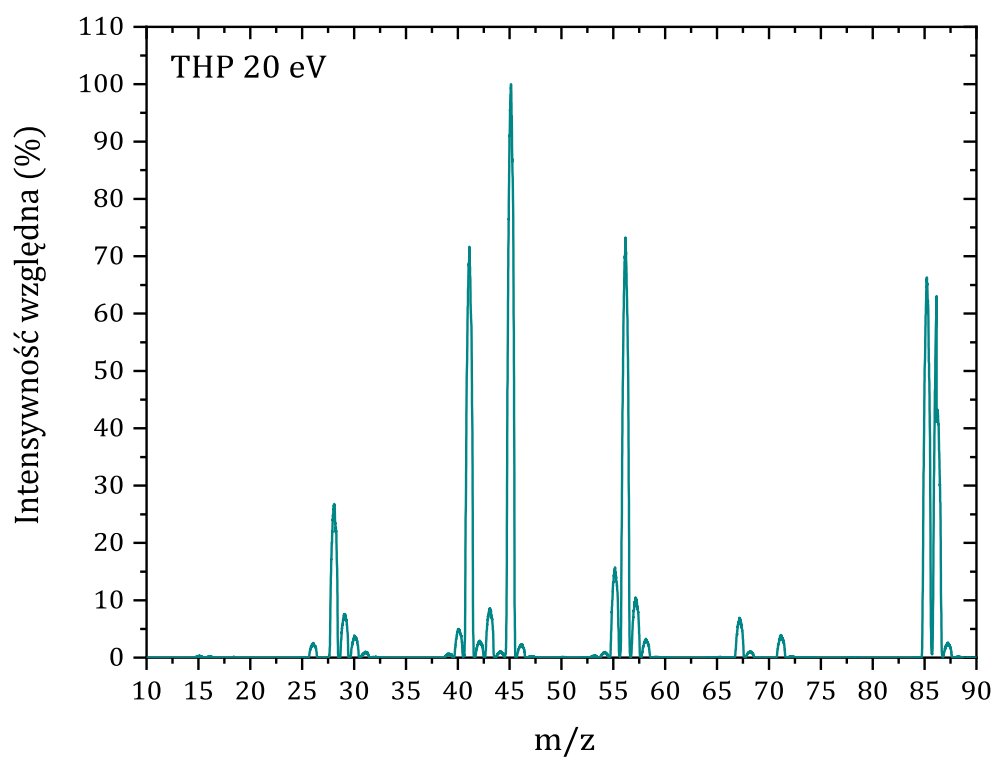


Rysunek 7.3.1. Widmo tetrahydro-2*H*-piranu uzyskane przy energii 70 eV (kolor turkusowy) wraz z zaznaczonymi pozycjami pików, które zostały wyekstrahowane z widm: z bazy NIST [182] (czarne słupki) oraz z artykułu A. L. Koritzke [72] (czerwone słupki).

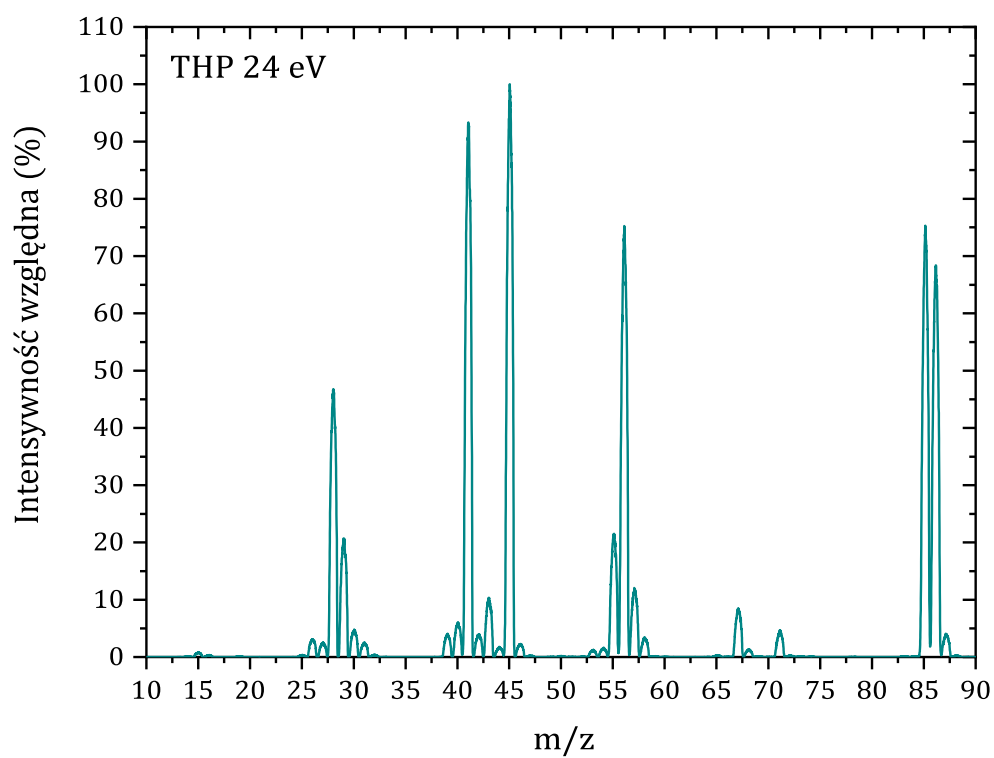
Ze względu na zgodność położenia fragmentów jonowych, przystąpiono do rejestracji widm masowych przy pozostałych energiach jonizacji. Na Rysunkach 7.3.2.–7.3.8.(a) przedstawiono widma zarejestrowane przy energiach: 12, 20, 24, 25,5, 35, 70 oraz 100 eV. Odpowiadające im widma źródłowe, znormalizowane względem ciśnienia oraz uzupełnione o wyznaczony poziom tła aparaturowego, zamieszczono na Rysunkach Z.E.1.–Z.E.7. w Załączniku E.



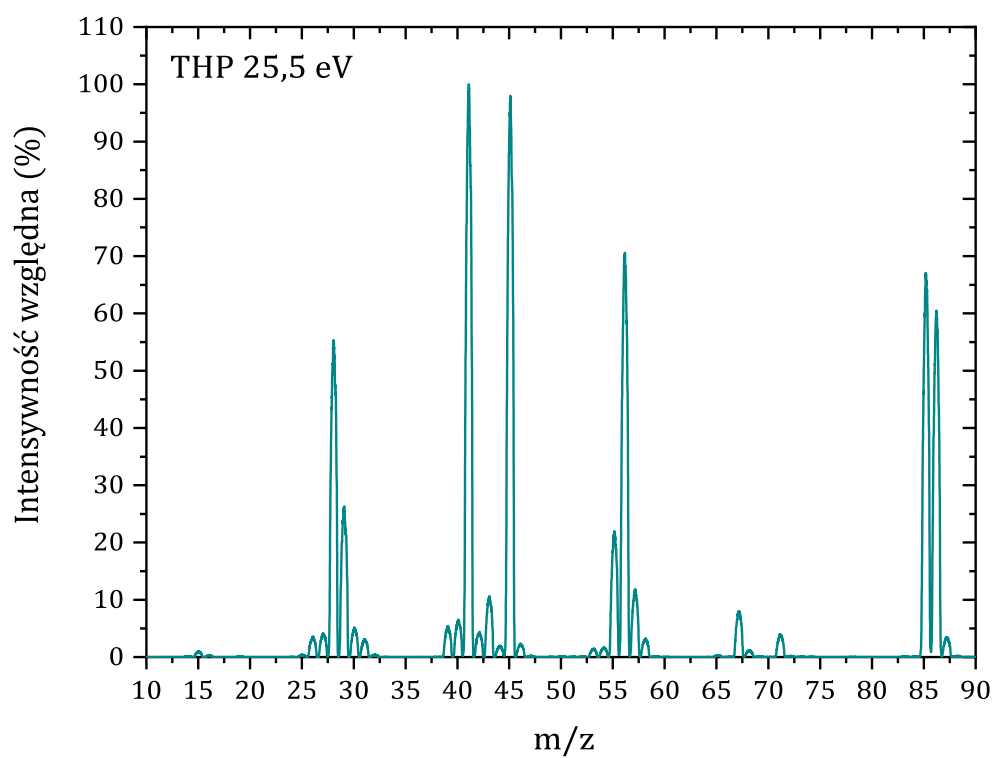
Rysunek 7.3.2. Widmo masowe tetrahydro-2*H*-piranu uzyskane przy energii 12 eV.



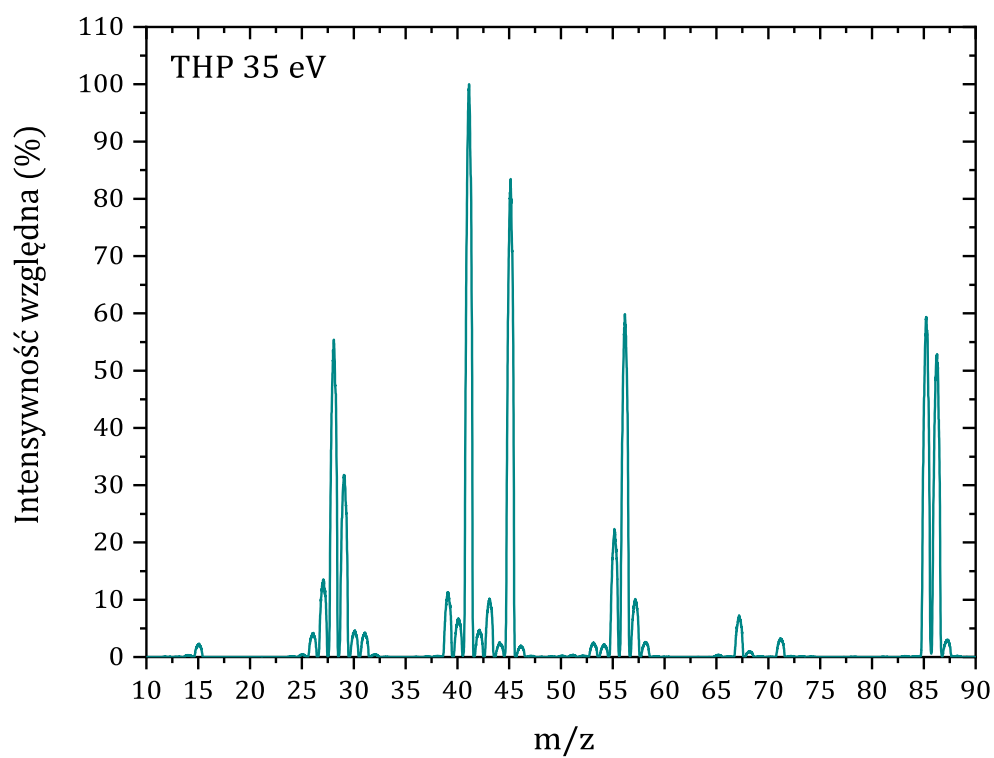
Rysunek 7.3.3. Widmo masowe tetrahydro-2*H*-piranu uzyskane przy energii 20 eV.



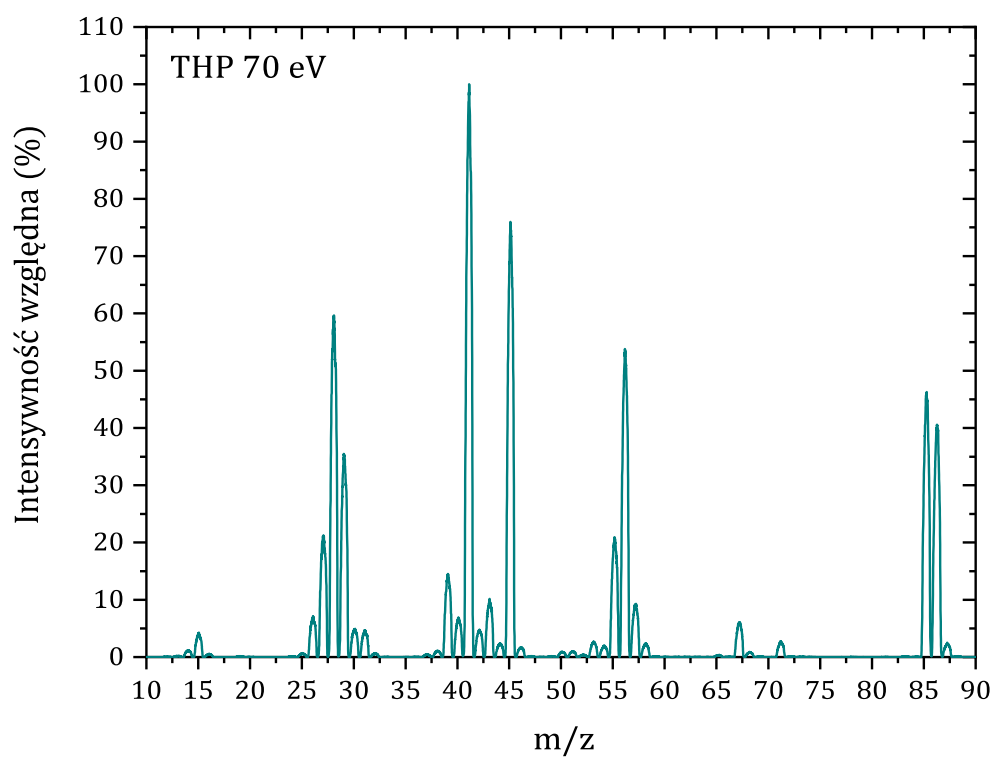
Rysunek 7.3.4. Widmo masowe tetrahydro-2*H*-piranu uzyskane przy energii 24 eV.



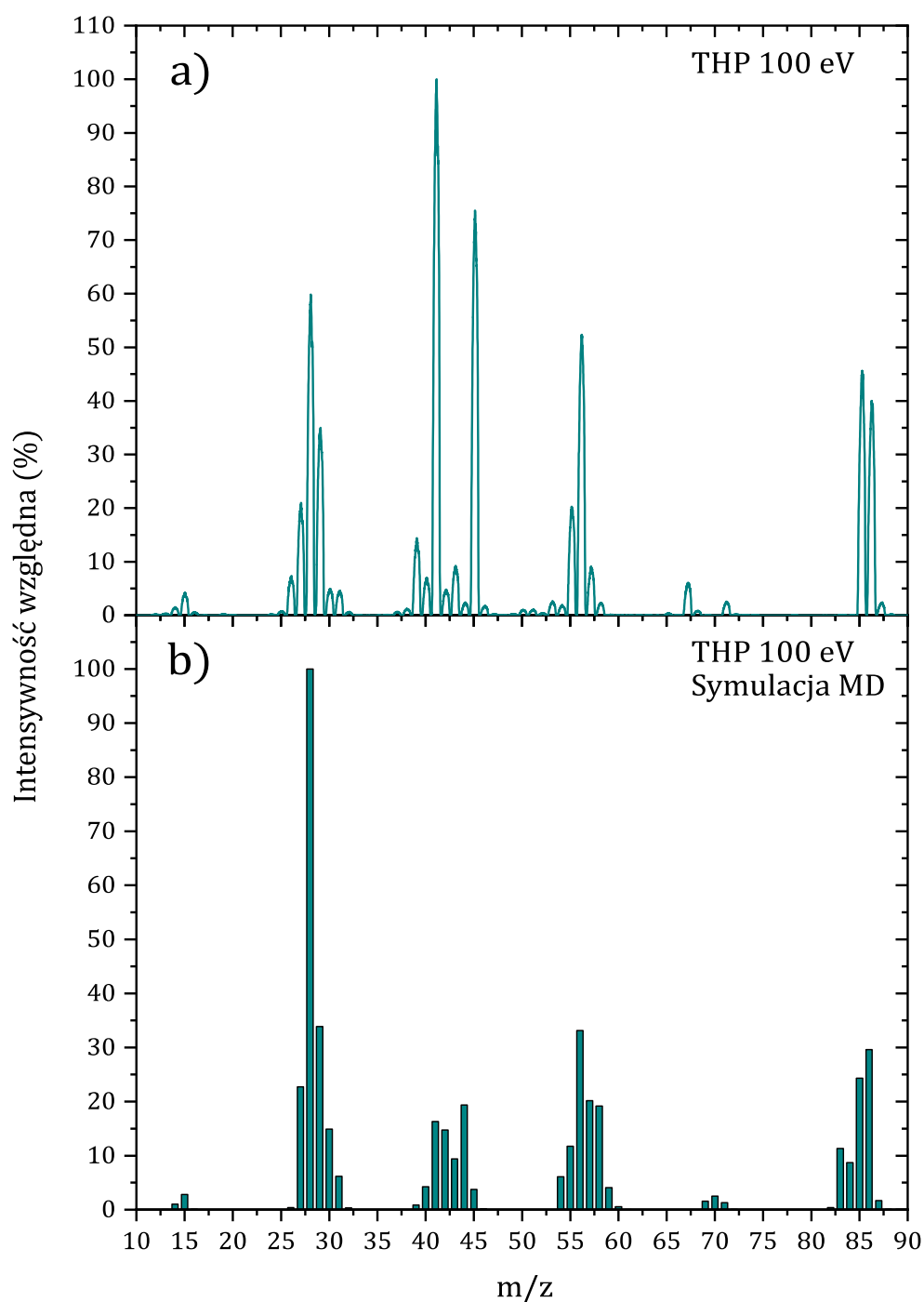
Rysunek 7.3.5. Widmo masowe tetrahydro-2*H*-piranu uzyskane przy energii 25,5 eV.



Rysunek 7.3.6. Widmo masowe tetrahydro-2*H*-piranu uzyskane przy energii 35 eV.



Rysunek 7.3.7. Widmo masowe tetrahydro-2*H*-piranu uzyskane przy energii 70 eV.



Rysunek 7.3.8. Widmo masowe tetrahydro-2*H*-piranu uzyskane przy energii 100 eV, uzyskane eksperymentalnie (a) oraz wynik symulacji MD (b).

Fragmentację THP wywołaną elektronami poddano opisowi teoretycznemu. Należy zauważyć, że symulacje przeprowadzono z wykorzystaniem parametrów uprzednio zoptymalizowanych dla cząsteczki DHP, co pozwoliło na uzyskanie lepszej zgodności wyników teoretycznych z danymi eksperymentalnymi.

Dane będące wynikiem symulacji MD zaprezentowano w Tabeli 7.3.1. oraz na Rysunku 7.3.8.(b). Analogicznie do Tabeli 7.2.1. w kolumnie drugiej podano eksperymentalne wartości intensywności pików w zależności od piku podstawowego $I_{\text{wzgl.}}$. W trzeciej kolumnie podano teoretyczną wartość tej wielkości ($I_{\text{wzgl. Teor.}}$). W dwóch ostatnich kolumnach podano przyporządkowaną kationom strukturę oraz podano wyliczone prawdopodobieństwo wystąpienia tej struktury.

Tabela 7.3.1. Porównanie eksperymentalnych i teoretycznych danych dla jonów zaobserwowanych w widmie masowym tetrahydro-2*H*-piranu uzyskany przy 100 eV.

m/z	$I_{\text{wzgl.}} [\%]$	$I_{\text{wzgl. Teor.}} [\%]$	Kation izobaryczny	Udział [%]
12	<1	...	C ⁺	...
13	<1	<1	CH ⁺	100,0
14	1,5	1	CH ₂ ⁺	100,0
15	4,3	2,8	CH ₃ ⁺	99,6
16	<1	<1	CH ₄ ⁺	...
24	<1	...	C ₂ ⁺	...
25	0,8	...	C ₂ H ⁺	...
26	7,3	<1	C ₂ H ₂ ⁺	100,0
27	21,0	22,7	C ₂ H ₃ ⁺	100,0
28	60,0	100	C ₂ H ₄ ⁺	99,5
29	35,0	33,9	HCO ⁺ /C ₂ H ₅ ⁺	49,3/44,4
30	5,0	14,9	H ₂ CO ⁺	96,4
31	4,5	6,2	H ₃ CO ⁺	96,7
32	<1	<1	H ₄ CO ⁺ /H ₃ O ¹³ C ⁺	74,0/17,6
36	<1	...	C ₃ ⁺	...
37	<1	...	C ₃ H ⁺	...
38	1,2	...	C ₃ H ₂ ⁺	...
39	14,4	<1	C ₃ H ₃ ⁺	100,0
40	7,0	4,3	C ₃ H ₄ ⁺	99,4
41	100,0	16,3	C ₃ H ₅ ⁺	98,9
42	5,0	14,7	C ₃ H ₆ ⁺ /C ₂ H ₂ O ⁺	81,9/14,4
43	9,1	9,4	C ₂ H ₃ O ⁺ /C ₃ H ₇ ⁺	75,7/19,4
44	2,4	19,4	C ₂ H ₄ O ⁺	98,9
45	75,5	3,8	C ₂ H ₅ O ⁺ /H ₄ CO ¹³ C ⁺	88,6/10,6
46	1,8	...	C ₂ H ₆ O ⁺	...
47	<1	...	¹³ CCH ₆ O ⁺	...
48	<1	...	C ₄ ⁺	...
49	<1	...	C ₄ H ⁺	...
50	<1	...	C ₄ H ₂ ⁺	...
51	1,0	...	C ₄ H ₃ ⁺	...
52	<1	...	C ₄ H ₄ ⁺	...
53	2,7	...	C ₄ H ₅ ⁺	...
54	2,0	6,1	C ₄ H ₆ ⁺	100,0
55	20,3	11,7	C ₄ H ₇ ⁺ /C ₃ H ₃ O ⁺	88/9,7
56	52,4	33,1	C ₄ H ₈ ⁺ /C ₃ H ₄ O ⁺	72,9/25,6
57	9,0	20,2	C ₃ H ₅ O ⁺ /C ₄ H ₉ ⁺	62,6/30,6
58	2,3	19,2	C ₃ H ₆ O ⁺	96,2
59	<1	4,1	C ₃ H ₇ O ⁺ /H ₆ C ₂ O ¹³ C	83,6/15,0

60	<1	<1	$C_3H_8O^+/H_7C_2O^{13}C$	72,8/19,3
61	<1	<1	C_5H^+	...
62	<1	<1	$C_5H_2^+$	...
63	<1	<1	$C_5H_3^+$	...
64	<1	...	$C_5H_4^+$	...
65	<1	...	$C_4HO^+/C_5H_5^+$	...
66	<1	...	$C_4H_2O^+/C_5H_6^+$	...
67	6,0	...	$C_4H_3O^+$	...
68	<1	...	$C_4H_4O^+$	...
69	<1	1,6	$C_4H_5O^+$	100,0
70	...	2,5	$C_4H_6O^+$	97,2
71	2,6	2,5	$C_4H_7O^+/H_6C_3O^{13}C^+$	91,3/8,2
72	<1	<1	$C_4H_7O^+$	...
73	<1	<1	$C_4H_8O^+$	...
74	<1	<1	$C_4H_9O^+$	...
82	<1	<1	$C_5H_6O^+$	100,0
83	<1	11,3	$C_5H_7O^+$	99,8
84	<1	8,7	$C_5H_8O^+/H_7C_4O^{13}C^+$	92,8/7,1
85	46,0	24,3	$C_5H_9O^+$	98,0
86	40,0	29,6	$C_5H_{10}O^+$	95,4
87	2,4	1,7	$H_{10}C_4O^{13}C^+$	93,0
88	<1	<1	$^{13}CC_4H_{10}DO^+$	...

Z Tabeli 7.3.1. wynika, analogicznie do wyników otrzymanych dla DHP, że dla niektórych mas mogą występować kationy izobaryczne. Przyporządkowane masom struktury naniesiono na eksperymentalne widmo THP, które przedstawiono na Rysunku 7.3.9.. Wszystkie możliwe kationy, uzyskane na podstawie symulacji MD, zostały przedstawione w Tabeli Z.E.1. zawartej w Załączniku E. W załączniku zawarto również teoretyczne widma uzyskane metodą *in silico* przy energii 14 i 35 eV, odpowiednio Rysunek Z.E.21. i Rysunek Z.E.22..

Ciekawym aspektem analiz widm DHP i THP jest również obecność izobarycznych kationów, które mogą pochodzić z różnych ścieżek fragmentacji (np. $C_3H_6^+$ i $C_2H_2O^+$ dla m/z 42) lub z naturalnej obecności izotopów cięższych (np. $H_7C_2O^{13}C^+$ dla m/z 60). W większości przypadków tylko jeden z możliwych izobarów dominuje w intensywności, co ułatwia identyfikację.

7.3.2. Analiza widm masowych tetrahydro-2*H*-piranu

Tabela 7.3.1. wskazuje, że w zakresie niskich wartości m/z (12–17) zauważalna jest znaczna rozbieżność między widmem eksperymentalnym a teoretycznym. Modele teoretyczne, bazujące na QCxMS, często pomijają bardzo nisko intensywne sygnały (m/z 12, 16, 17), które w eksperymencie mogą być obserwowane na granicy detekcji. Dla fragmentów o m/z 14 i 15 model dobrze odwzorowuje obecność sygnałów, jednak w przypadku m/z 15 intensywność w widmie teoretycznym jest wyraźnie niższa niż w eksperymencie (2,8 vs 4,3 %), co może wskazywać na brak uwzględnienia wtórnych lub niestatystycznych mechanizmów fragmentacji.

W zakresie m/z 24–34 widoczne są zarówno zgodności, jak i znaczące rozbieżności pomiędzy widmami eksperymentalnym i teoretycznym. Modele dobrze odwzorowują intensywności pików o m/z 27 i 29, natomiast znaczące niedoszacowanie intensywności zaobserwowano dla pików o m/z 26. Z kolei intensywności pików o m/z 28, 30 oraz 31 są w widmie teoretycznym przeszacowane. W szczególności w przypadku fragmentu o m/z 28 model teoretyczny przeszacowuje jego intensywność na poziomie 100 %, podczas gdy w widmie eksperymentalnym intensywność ta wynosi jedynie 60 %. Fragment o m/z 28 (identyfikowany jako $C_2H_4^+$) nie powstaje więc z tak dużą wydajnością, jak sugeruje teoria. Jest to o tyle zastanawiające, że model redukuje wtórną fragmentację – a tylko w ten sposób mogłaby powstać nadwyżka kationów o m/z 28.

W grupie pików o m/z 36–47 widoczne są znaczne rozbieżności między widmem eksperymentalnym a teoretycznym. Modele nie uwzględniają niektórych niskointensywnych jonów (m/z 36–38), a intensywności pików o m/z 39, 41 i 45 są w widmie teoretycznym znacznie niedoszacowane. W widmie eksperymentalnym fragment o m/z 41 stanowi najintensywniejszy pik w danej grupie, osiągając 100 % intensywności względnej, natomiast w widmie teoretycznym jego intensywność wynosi jedynie 16,3 %. Fragment o m/z 45 osiąga w eksperymencie 75,5 % intensywności, co czyni go jednym z bardziej istotnych sygnałów w widmie. W obliczeniach jego intensywność wynosi jednak zaledwie 3,8 %, co stanowi znaczącą rozbieżność. Niska wartość teoretyczna sugeruje,

że model albo nie zakłada wyjątkowej stabilności rezonansowej tych kationów, albo nie uwzględnia jednej z dominujących ścieżek rozpadu struktury THP, być może związanej z udziałem atomu tlenu lub z niestatystycznym charakterem fragmentacji pierścienia. Natomiast intensywności pików o m/z 42 i 44 są przeszacowane, a pik o m/z 43 wykazuje dobrą zgodność.

W grupie pików o m/z 51–65 widoczne są rozbieżności pomiędzy widmem eksperymentalnym a teoretycznym. Niektóre fragmenty o niskich m/z (51, 52, 53, 64, 65) są obecne tylko w widmie eksperymentalnym. Intensywności pików o m/z 54, 57 i 58 są przeszacowane w widmie teoretycznym, z kolei dla pików o m/z 55 i 56 model niedoszacowuje intensywności. W kilku przypadkach (59, 60) teoria przewiduje obecność jonów, które w praktyce mają bardzo niski sygnał.

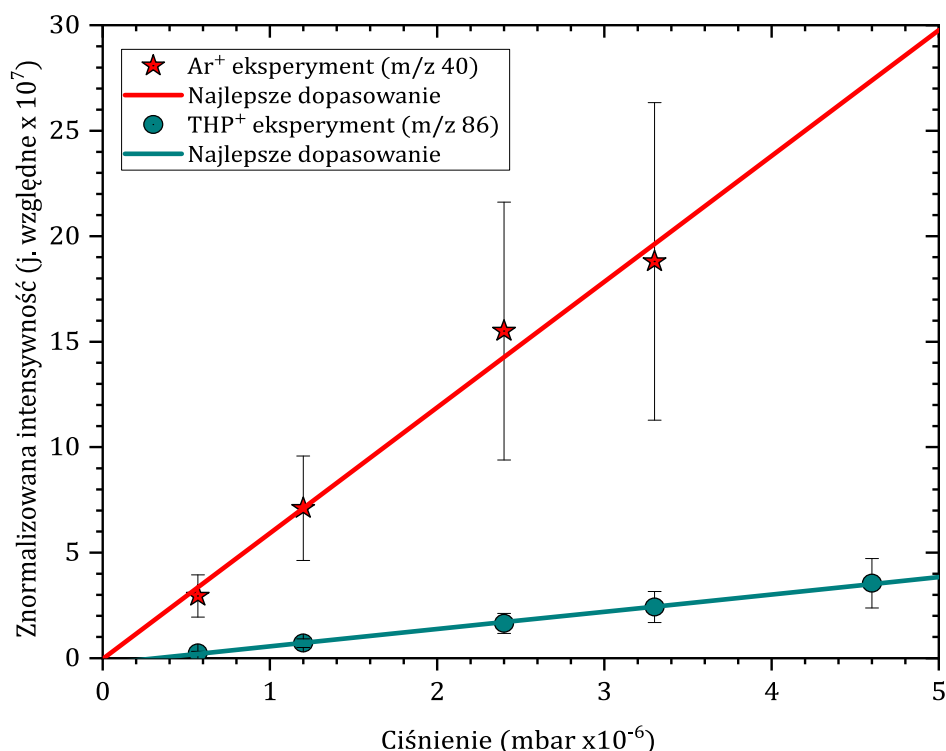
W analizowanej grupie pików o m/z 66–74 widoczne są wyraźne rozbieżności między widmem eksperymentalnym a teoretycznym. Fragmenty o m/z 66, 67 oraz 68 występują jedynie w widmie eksperymentalnym i nie są uwzględnione w modelu teoretycznym. Z kolei piki o m/z 70 i 72–74 pojawiają się tylko w widmie teoretycznym, zazwyczaj o bardzo niskiej intensywności. Intensywność pik o m/z 69 jest w teorii nieco zawyżona w porównaniu z niskim sygnałem eksperymentalnym. Natomiast dla pik o m/z 71 model przewiduje intensywność zbliżoną do wartości eksperymentalnej, choć nieco niższą.

W grupie pików o m/z 82–89 widoczne są znaczące różnice między widmami eksperymentalnym i teoretycznym. Największe rozbieżności dotyczą fragmentów o m/z 83 i 84, gdzie model wyraźnie zawyża intensywności. Pik o m/z 85 jest z kolei znacznie bardziej intensywny w widmie eksperymentalnym niż w teoretycznym, natomiast dla m/z 86 teoria lekko niedoszacowuje intensywności. Inne fragmenty wykazują dobre lub akceptowalne dopasowanie, choć przy niskich wartościach intensywności, co jest typowe dla modeli teoretycznych.

7.3.3. Przekroje czynne

Przekroje czynne na jonizację dysocjacyjną tetrahydro-2*H*-piranu w zakresie energii elektronów od 4 do 140 eV zostały wyznaczone podobnie jak w przypadku 3,4-dihydro-2*H*-piranu.

W pierwszym etapie, w identycznych warunkach eksperymentalnych przeprowadzono pomiary intensywności jonów macierzystych tetrahydro-2*H*-piranu (m/z 86) oraz argonu, które następnie zostały znormalizowane względem natężenia prądu wiązki elektronowej oraz czasu detekcji. Otrzymane wyniki zestawiono na Rysunku 7.3.10..



Rysunek 7.3.10. Zależność intensywności pojawiania się jonu macierzystego THP o m/z 86 (turkusowe koła: •) oraz Ar^+ (czerwone gwiazdki ★) w funkcji ciśnienia. Na wykresie zamieszczono również linie proste, które są wynikiem regresji liniowych zrealizowanych przy pomocy metody najmniejszych kwadratów.

Następnie, zgodnie z procedurą opisaną w podrozdziale 7.2.3 wyznaczono wartości przekrojów czynnych oraz całkowitego przekroju czynnego na jonizację tetrahydro-2*H*-piranu. Wartość przekroju czynnego na powstawanie jonu macierzystego THP wywołaną wskutek zderzeń THP z wiązką elektronów o energii 100 eV, wynosi $\sigma_{86\ 100\ eV} = (0,37 \pm 0,08) \times 10^{-16}\text{ cm}^2$. Wartość całkowitego przekroju czynnego cząsteczki tetrahydro-2*H*-piranu wynosi $\sigma_{THP\ 100\ eV\ Tot.} = (5,0 \pm 1,1) \times 10^{-16}\text{ cm}^2$. Analogicznie do DHP wyznaczono przekroje czynne pozostałych jonów. Dane dotyczące wartości przekrojów czynnych zostały zawarte w Tabeli 7.3.2. oraz zostały przedstawione na Rysunku 7.3.11..

Dla większości intensywnych jonów zmierzono krzywe wydajności kationów w zakresie energii od 4 do 140 eV. Następnie, uzyskane krzywe zostały przeskalowane do wartości bezwzględnych, wykorzystując przekroje czynne przy 100 eV ($\sigma_{100\ eV}$) podane w Tabeli 7.3.2..

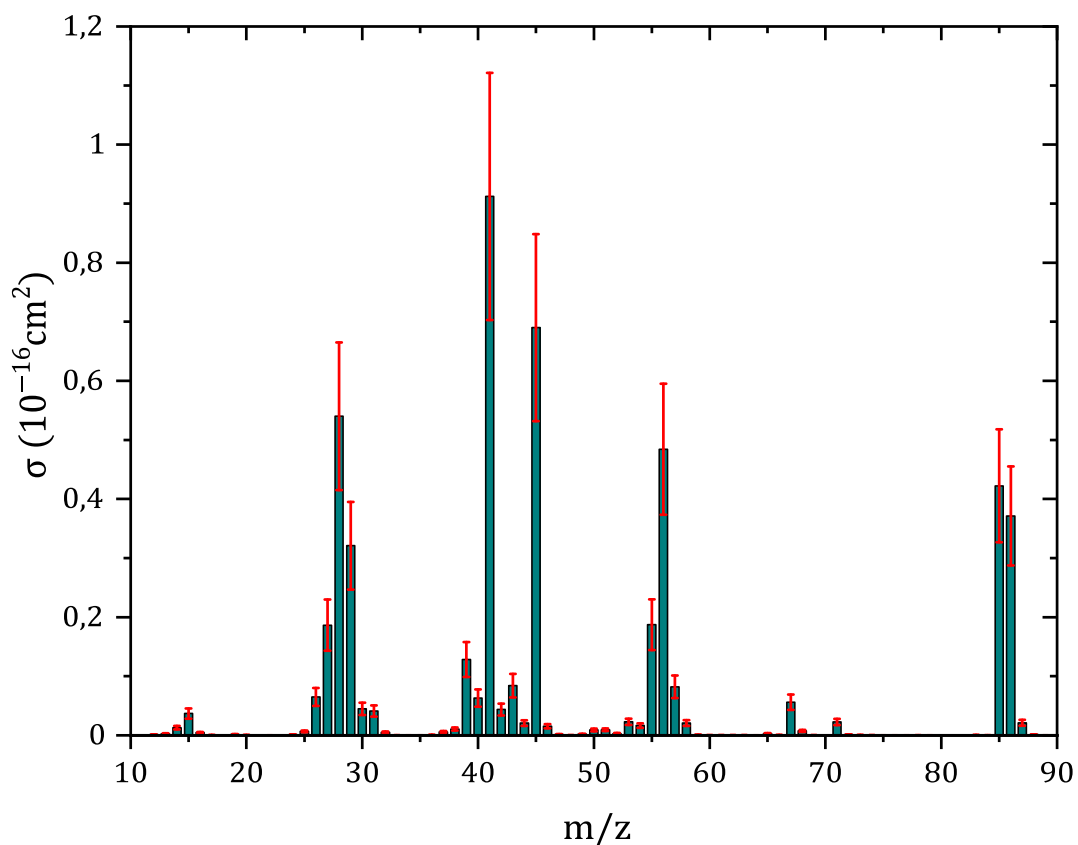
Przekroje czynne na powstawanie tych jonów zostały przedstawione na wykresach zbiorczych, które umieszczono na Rysunkach Z.E.8.–Z.E.20. w Załączniku E. Na Rysunku 7.3.12. przedstawiono krzywe przekrojów czynnych

zmierzone dla jonów, charakteryzujących się największą intensywnością, czyli jonów o m/z 28, 41, 45, 56, 85 i 86.

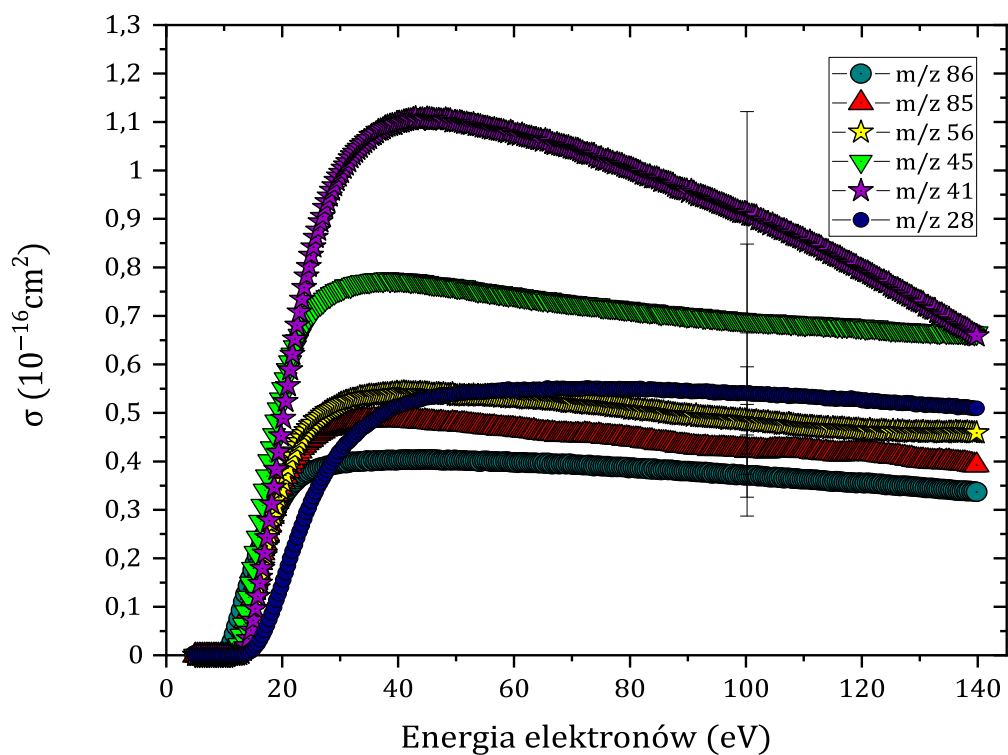
Tabela 7.3.2. Wartości przekrojów czynnych na powstawanie poszczególnych jonów przy energii elektronów 100 eV.

Stosunek m/z	$\sigma_{100\text{ eV}} \times 10^{-19} [\text{cm}^2]$	Stosunek m/z	$\sigma_{100\text{ eV}} \times 10^{-19} [\text{cm}^2]$
12	1,28 (0,33)	51	9,2 (2,2)
13	2,85 (0,70)	52	3,2 (0,8)
14	13,0 (3,1)	53	22,94 (5,34)
15	36,9 (8,6)	54	16,51 (3,86)
16	4,72 (1,15)	55	187,19 (42,86)
17	0,43 (0,38)	56	484,3 (110,9)
19	1,55 (0,41)	57	82,2 (19,0)
20	0,41 (0,13)	58	20,8 (4,9)
22	0,04 (0,02)	59	0,92 (0,25)
24	1,27 (0,33)	60	0,3 (0,1)
25	6,66 (1,60)	61	0,3 (0,1)
26	64,98 (15,16)	62	0,3 (0,1)
27	186,4 (43,3)	63	0,26 (0,08)
28	540,13 (124,93)	64	0,10 (0,03)
29	320,9 (74,2)	65	2,9 (0,7)
30	44,81 (10,45)	66	0,44 (0,13)
31	41,1 (9,6)	67	55,98 (12,93)
32	5,10 (1,26)	68	7,4 (1,8)
33	0,19 (0,06)	69	0,3 (0,1)
34	0,04 (0,02)	71	22,62 (5,25)
35	0,10 (0,04)	72	1,24 (0,32)
36	0,7 (0,2)	73	0,6 (0,2)
37	5,66 (1,36)	74	0,3 (0,1)
38	10,6 (2,5)	75	0,02 (0,01)
39	128,16 (29,48)	76	0,03 (0,02)
40	63,07 (14,62)	77	0,04 (0,02)
41	912,05 (209,20)	78	0,16 (0,06)
42	43,6 (10,1)	79	0,22 (0,02)
43	84,04 (19,83)	83	0,6 (0,2)
44	20,6 (4,8)	84	0,2 (0,1)
45	690,20 (158,25)	85	422,3 (95,6)
46	15,4 (3,6)	86	371,2 (83,8)
47	1,6 (0,4)	87	21,2 (4,9)
48	0,3 (0,1)	88	1,25 (0,32)
49	2,13 (0,54)	89	0,04 (0,02)
50	9,04 (2,15)		

Natomiast przebieg krzywej całkowitego przekroju czynnego zamieszczono na Rysunku 7.3.13.. Umieszczono na nim również przeskalowane wartości teoretycznego przekroju czynnego THP na jonizację wywołaną zderzeniami z elektronami, które uzyskano w wyniku symulacji ML. Dane przedstawione na Rysunku 7.3.13. zamieszczono w Tabeli 7.3.3..

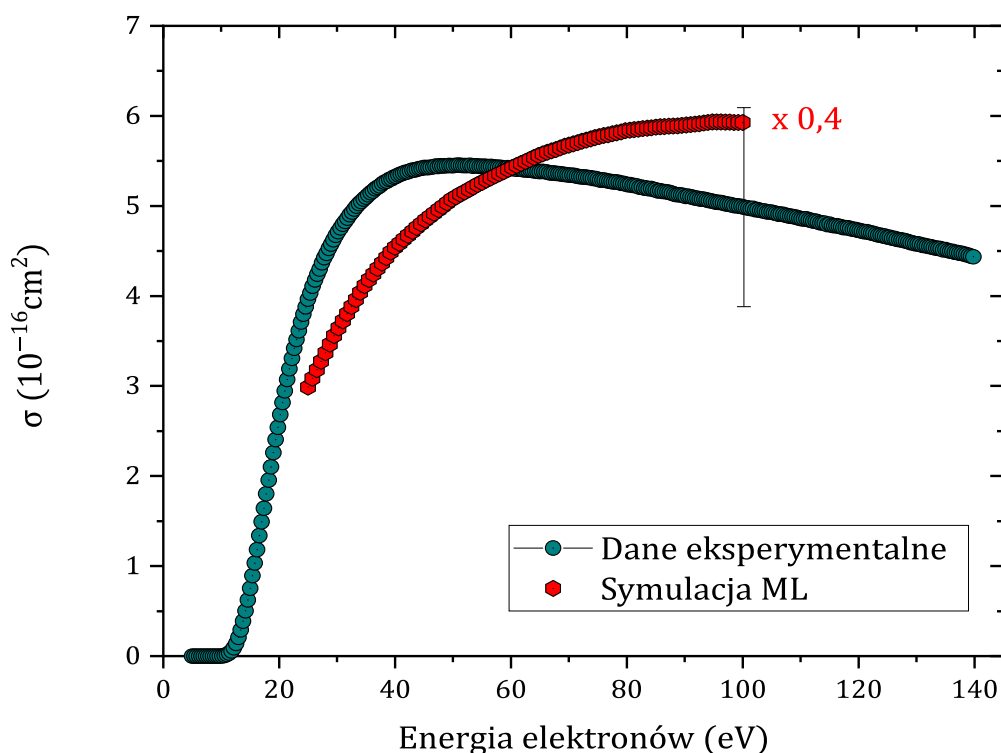


Rysunek 7.3.11. Wyznaczone wartości przekrojów czynnych na jonizację dysocjacyjną dla energii elektronów 100 eV.



Rysunek 7.3.12. Krzywe przekrojów czynnych na powstawanie jonów o m/z 28, 41, 45, 56, 85 i 86.

Analizując przebiegi wyznaczonych przekrojów czynnych, które przedstawiono na Rysunkach Z.E.8.–Z.E.20., zamieszczonych w Załączniku E, zauważalne są, w przypadku niektórych jonów, dwa miejsca progowe. Fragmentami, które charakteryzują się podwójnymi progami są m/z 48, 49, 50, 51, 52, 56, 60, 61, 62 i 63 (Rysunki Z.E.14.–Z.E.16.). Obecność dwóch progów wskazuje na różne procesy jonizacji: pierwszy to minimalna energia potrzebna do utworzenia podstawowego jonu, a drugi to energia, przy której pojawiają się kolejne procesy, takie jak jonizacja do stanów wzbudzonych, fragmentacja cząsteczki lub podwójna jonizacja [183].



Rysunek 7.3.13. Całkowity przekrój czynny wyznaczony dla cząsteczki tetrahydro-2*H*-piranu (turkusowe koła ●), wraz z wynikiem symulacji ML (czerwone sześciangy), który dla celów porównawczych został przemnożony 0,4 krotnie.

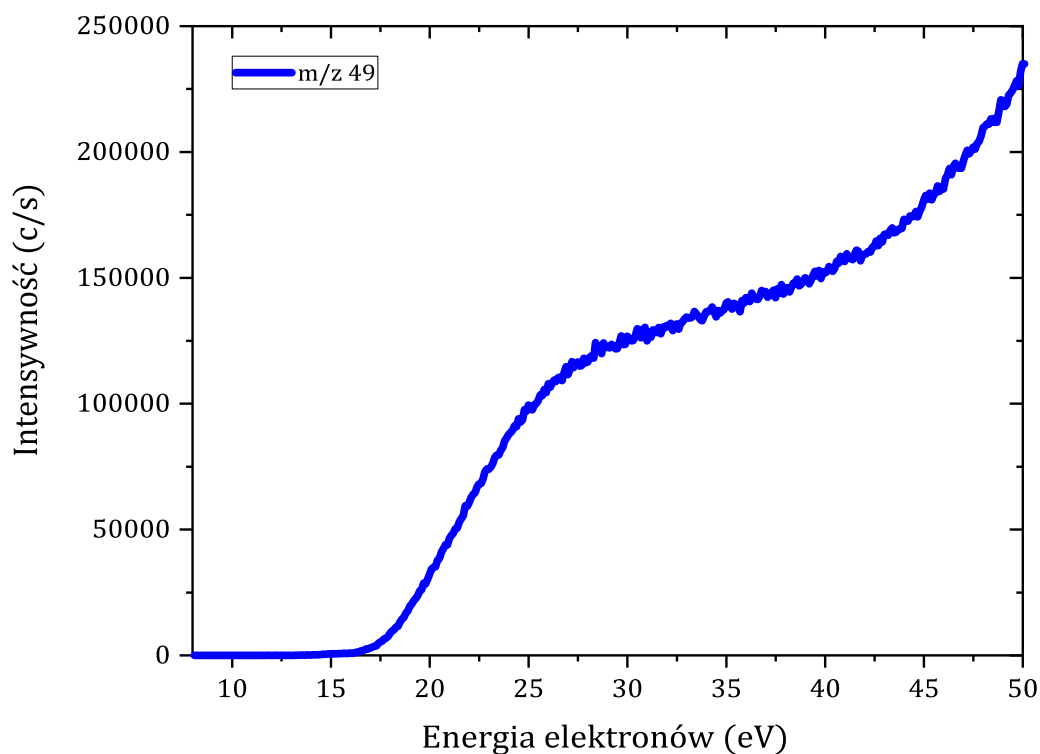
Podobnie, jak w przypadku teoretycznego przekroju czynnego dla 3,4-dihydro-2*H*-piranu, wartości teoretycznie wyznaczonego przekroju czynnego nie są zgodne z danymi eksperymentalnymi, chociaż rząd wielkości jest zachowany. Wartość całkowitego przekroju czynnego przy energii 100 eV jest prawie czterokrotnie niższa niż dla 3,4-dihydro-2*H*-piranu.

Tabela 7.3.3. Eksperymentalny (kolor jasny turkus) i teoretyczny (różowy), całkowity przekrój czynny na jonizację molekuły THP($\sigma_{\text{THP } 100 \text{ eV Tot.}}$).

	$\sigma \times 10^{-16}$	$\sigma_{\text{ML}} \times 10^{-16}$		$\sigma \times 10^{-16}$	$\sigma_{\text{ML}} \times 10^{-16}$		$\sigma \times 10^{-16}$	$\sigma_{\text{ML}} \times 10^{-16}$
E [eV]	[cm ²]	[cm ²]	E [eV]	[cm ²]	[cm ²]	E [eV]	[cm ²]	[cm ²]
8	0,00		53	5,45		98	5,01	
9	0,00		54	5,44		99	5,00	
10	0,00		55	5,44	13,15	100	5,00	14,82
11	0,02		56	5,43		101	4,98	
12	0,09		57	5,43		102	4,96	
13	0,21		58	5,43	13,39	103	4,95	
14	0,50		59	5,42		104	4,93	
15	0,75		60	5,41		105	4,93	
16	1,18		61	5,41	13,62	106	4,91	
17	1,49		62	5,40		107	4,90	
18	1,95		63	5,40		108	4,88	
19	2,26		64	5,39	13,84	109	4,88	
20	2,54		65	5,38		110	4,86	
21	2,95		66	5,38		111	4,85	
22	3,30		67	5,36	14,03	112	4,83	
23	3,52		68	5,35		113	4,82	
24	3,79		69	5,35		114	4,81	
25	3,96	7,47	70	5,34	14,19	115	4,80	
26	4,17		71	5,34		116	4,78	
27	4,30		72	5,32		117	4,77	
28	4,47	8,42	73	5,32	14,32	118	4,76	
29	4,57		74	5,31		119	4,74	
30	4,71		75	5,30		120	4,73	
31	4,80	9,31	76	5,28	14,45	121	4,71	
32	4,90		77	5,27		122	4,70	
33	4,96		78	5,26		123	4,69	
34	5,04	10,10	79	5,25	14,56	124	4,67	
35	5,10		80	5,24		125	4,65	
36	5,16		81	5,23		126	4,64	
37	5,21	10,76	82	5,21	14,63	127	4,63	
38	5,26		83	5,20		128	4,61	
39	5,29		84	5,19		129	4,59	
40	5,32	11,35	85	5,18	14,69	130	4,58	
41	5,35		86	5,16		131	4,56	
42	5,37		87	5,15		132	4,55	
43	5,40	11,79	88	5,13	14,72	133	4,54	
44	5,41		89	5,12		134	4,52	
45	5,43		90	5,11		135	4,51	
46	5,43	12,20	91	5,10	14,76	136	4,49	
47	5,44		92	5,08		137	4,48	
48	5,44		93	5,07		138	4,47	
49	5,45	12,58	94	5,06	14,82	139	4,45	
50	5,45		95	5,05		140	4,44	
51	5,45		96	5,04				
52	5,45	12,89	97	5,02	14,82			

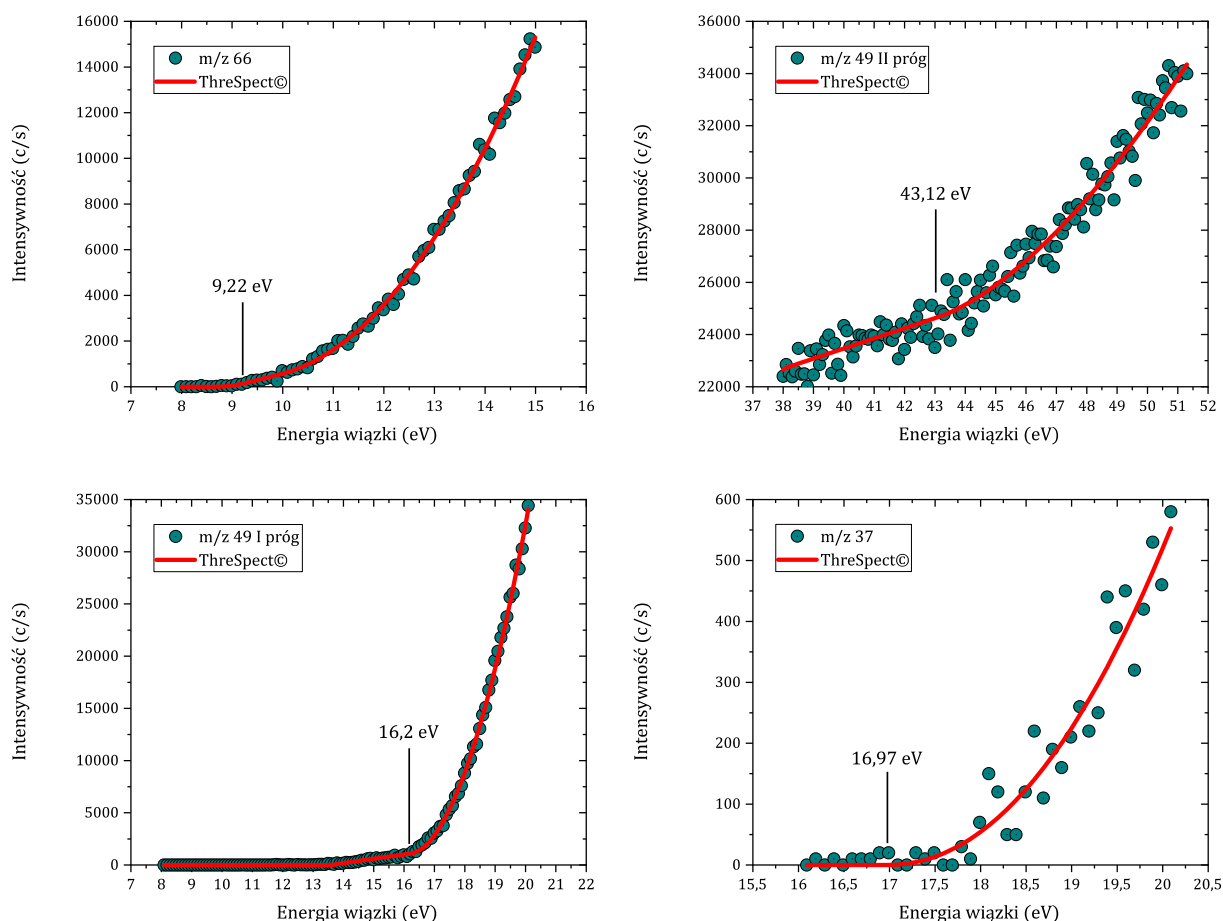
7.3.4. Energie progowe

Po przeanalizowaniu krzywych wydajności jonów, określono w jakich zakresach energetycznych występują energie progowe. Następnie wykonano bardziej dokładne pomiary w tych zakresach i przy pomocy programu ThreSpect® wyznaczono wartości energii progowych. Wyniki analiz zostały przedstawione w Tabeli 7.3.4.. W czterech kolumnach zawarto kolejno: wartości m/z zarejestrowanych kationów, wyznaczone wartości energii progowych wraz z wyznaczonymi wartościami niepewności ich wyznaczenia umieszczone w nawiasach, wyznaczone wartości drugich miejsc progowych wraz z wartościami niepewności ich wyznaczenia oraz opublikowane w literaturze wartości energii progowej THP. Stwierdzono, że energie progowe wykrytych kationów nie przekraczają wartości 23,5 eV. Dla kationów o m/z 48–52, 56, 60–63 wyznaczono także wartości drugich progów. Dla wszystkich wymienionych kationów wartości energii progowej dla drugiego progów są znacząco większe, czasem osiągają wielokrotną wartość energii wyznaczonej dla pierwszego progów, wyjątkiem jest jon o m/z 56, dla którego wartość energii drugiego progów jest większa tylko o 0,71 eV. Przykładem fragmentu, który posiada dwa miejsca progowe jest jon o m/z 49. Na Rysunku 7.3.14. zamieszczono krzywą wydajności tego kationu zmierzoną w zakresie energetycznym 8–50 eV.



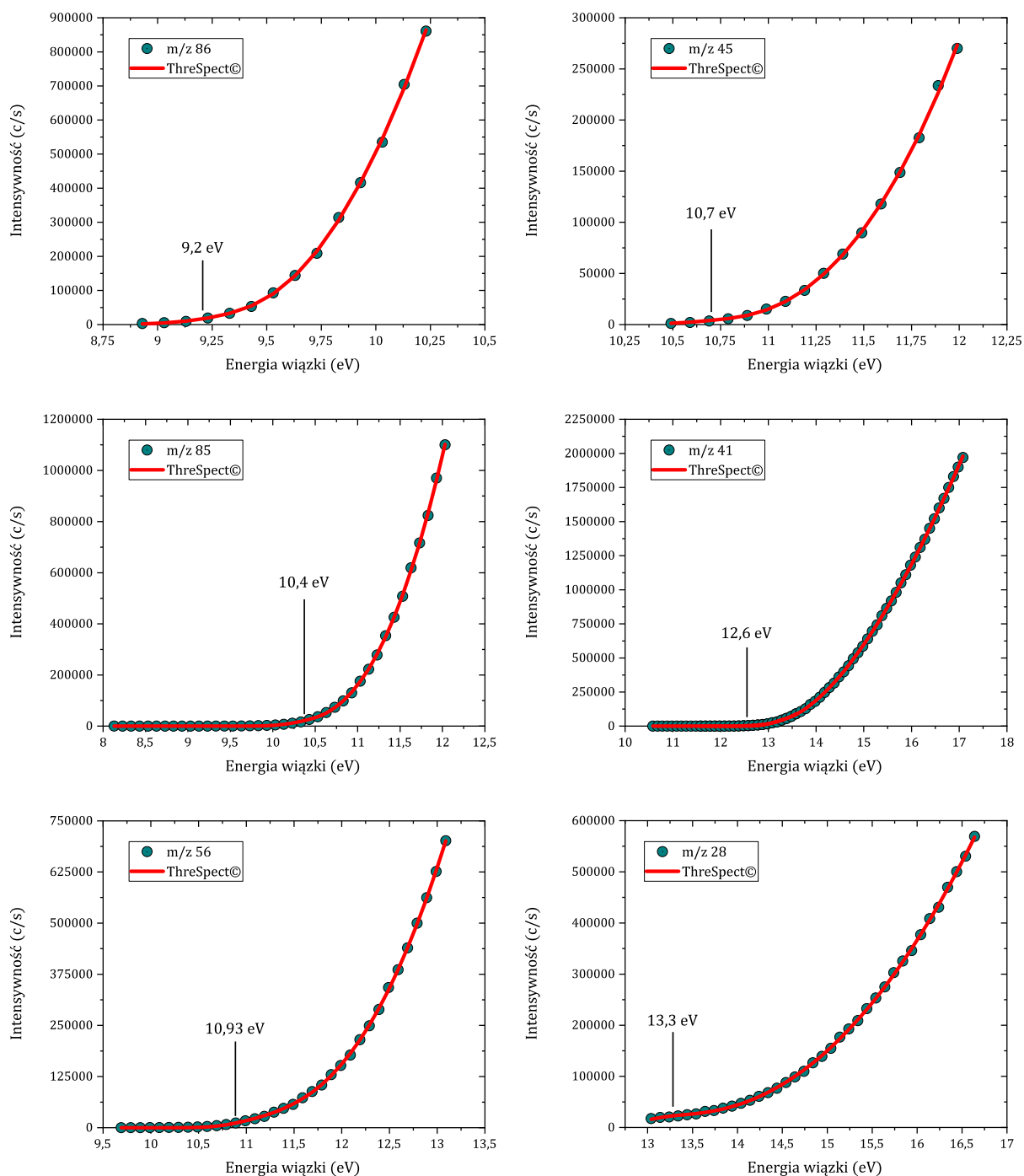
Rysunek 7.3.14. Przebieg krzywej wydajności jonu o m/z 49 w zakresie energetycznym 8–50 eV.

Na Rysunkach 7.3.15. i 7.3.16. zaprezentowano wyniki najlepszego dopasowania funkcji teoretycznej (czerwona linia) do wyników eksperymentu (turkusowe koła) dla 10 przykładowych fragmentów.



Rysunek 7.3.15. Wyniki analizy wartości energii progowych, wykonanej dla jonów o m/z 37, 49 (I próg), 49 (II próg) i 66, które uzyskano przy użyciu oprogramowania ThreSpect©. Dane eksperymentalne oznaczono turkusowymi kołami (•), zaś wyniki analizy czerwoną linią (-).

Na poniższym rysunku przedstawiono wyniki analizy energii progowej dla jonu molekularnego o m/z 86, jonu o m/z 85 oraz 4 najintensywniejszych fragmentów o m/z 28, 41, 45 i 56.



Rysunek 7.3.16. Wyniki analizy wartości energii progowych, wykonanej dla jonów o m/z 28, 41, 45, 56, 85 i 86, które uzyskano przy użyciu oprogramowania ThreSpect©. Dane eksperymentalne oznaczono turkusowymi kołami (•), zaś wyniki analizy czerwoną linią (-).

Tabela 7.3.4. Wartości energii progowej dla wykrytych w widmie kationów, uzyskane przy użyciu programu ThreSpect© wraz z wartościami niepewności ich wyznaczenia zamieszczonymi w nawiasach, oraz wartości literaturowe zapisane w czwartej kolumnie.

Stosunek m/z	E _A [eV] I próg	E _A [eV] II próg	Wartości literaturowe
14	14,7 (0,1)		
15	14,7 (0,1)		
24	23,1 (0,1)		
25	17,1 (0,1)		
26	11,38 (0,05)		
27	10,7 (0,3)		
28	13,3 (0,1)		13,80 [65]
29	13,7 (0,6)		
30	10,05 (0,08)		
31	11,5 (0,3)		
32	11,2 (0,1)		
36	12,55 (0,15)		
37	16,97 (0,65)		
38	12,5 (0,3)		
39	15,1 (0,1)		
40	12,32 (0,05)		
41	12,9 (0,02)		12,80 [65]
42	12,6 (0,1)		
43	11,87 (0,05)		
44	11,1 (0,1)		
45	10,7 (0,2)		11,56 [65], 10,85 [71]
46	11,18 (0,02)		
47	11,16 (0,04)		
48	15,08 (0,16)	26,35 (0,48)	
49	16,2 (0,1)	43,12 (1,15)	
50	10,30 (0,04)	31,88 (1,45)	
51	10,45 (0,14)	25,5 (0,3)	
52	10,2 (0,3)	27,04 (0,20)	
53	11,6 (0,7)		
54	11,6 (0,1)		
55	12,29 (0,03)		12,20 [65]
56	10,93 (0,26)	11,64 (0,05)	11,88 [65], 10,55 [71]
57	11,21 (0,06)		
58	10,2 (0,1)		
59	9,98 (0,12)		
60	12,8 (0,3)	58,3 (1,6)	
61	9,84 (0,56)	47,2 (0,5)	
62	11,66 (1,53)	40,56 (0,91)	
63	12,26 (0,69)	25,9 (0,8)	
64	10,55 (0,68)		
65	14,05 (0,04)		
66	9,22 (0,55)		
67	11,4 (0,7)		
68	10,7 (0,1)		
69	10,6 (0,2)		
71	10,27 (0,06)		10,45 [71]
72	10,5 (0,1)		

73	10,1 (0,4)		
74	10,6 (0,1)		
83	10,98 (0,16)		
84	9,36 (0,05)		
85	10,4 (0,1)		11,22 [65], 10,50 [71]
86	9,2 (0,9)		9,25 [23], 9,25 [74], 9,67 [65], 9,50 [66], 9,46 [68]
87	9,39 (0,02)		
88	9,45 (0,03)		

Wyznaczona wartość energii progowej jonu macierzystego wynosi $9,2 \pm 0,9$ eV, czyli jest ona trochę mniejsza od danych literaturowych. Drugim pod względem wartości energii progowej, po jonie macierzystym jest jon o m/z 66, następnie jon o m/z 84. Natomiast fragment o m/z 24 charakteryzuje się największą wartością energii progowej $E_A = 23,1$ eV w całym procesie fragmentacji cząsteczki tetrahydro-2*H*-piranu.

7.3.4. Kanały fragmentacji

Fragmenty o m/z 83–88

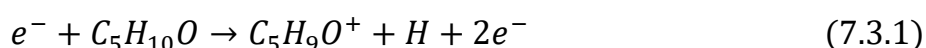
Do tej grupy fragmentów należą: jon molekularny o m/z 86 ($C_5H_{10}O^+$) oraz jego naturalne izotopy o m/z 87 (np. $H_{10}C_4O^{13}C^+$) i 88, a także jony o m/z 85, 84 i 83, które powstają w wyniku kolejnych etapów fragmentacji cząsteczki tetrahydropiranu. Podobnie jak w przypadku dihydropiranu, pierwotna jonizacja cząsteczki THP zachodzi najłatwiej poprzez usunięcie elektronu z niewiążącej pary elektronowej (orbital n) zlokalizowanej na atomie tlenu [61, 184]. Z tego względu tlen pełni funkcję głównego miejsca jonizacji. Symetryczna budowa pierścienia sprawia, że atomy węgla C(1) i C(6) – oba połączone bezpośrednio z heteroatomem – stają się potencjalnymi miejscami rodnikowymi w cząsteczce po jonizacji.

W pracy Koritzke i wsp. [72] sugeruje się, że zerwanie wiązania C(6)–O(1) zachodzi jako rozerwanie indukcyjne, inicjujące otwarcie pierścienia. Jednym z najprostszych i najniżej energetycznych produktów tego typu reakcji jest jon o m/z 85, powstający w wyniku oderwania wodoru od jonu macierzystego (czyli jonu molekularnego o m/z 86).

W pomiarach wykonanych przy energii jonizacji około 20 eV, intensywność jonu o m/z 85 przewyższa nawet sygnał jonu molekularnego, co potwierdza jego szczególną trwałość i łatwość powstawania. Zarejestrowany przekrój czynny dla tego jonu (Rysunek 7.3.12.) wykazuje tendencję spadkową w funkcji energii,

bardzo zbliżoną do tej obserwowanej dla jonu molekularnego. Oznacza to, że powstawanie jonu o m/z 85 zachodzi już na wczesnych etapach wzbudzenia i w sposób zbieżny z głównym kanałem jonizacji. Co istotne, wartość przekroju czynnego wyznaczona dla fragmentu o m/z 85 jest piątą co do wielkości spośród wszystkich zaprezentowanych w Tabeli 7.3.2., co dodatkowo potwierdza wysokie prawdopodobieństwo jego tworzenia.

Choć fragment o m/z 85 może formalnie powstawać w wyniku prostego rozerwania wiązania C–H (α -cleavage) przy rodnikowym atomie C(6), obserwacje eksperymentalne sugerują, że mechanizm ten może być bardziej złożony. Możliwe jest współistnienie procesów takich jak migracja atomu wodoru przed rozpadem, otwarcie pierścienia THP poprzedzające dehydrogenację, konkurencja między kilkoma kanałami rozpadu, zależna od energii wzbudzenia. Z tego względu usunięcie wodoru prowadzące do powstania jonu o m/z 85 nie powinno być traktowane wyłącznie jako prosty rozpad α , ale jako proces wieloetapowy, w którym istotną rolę mogą odgrywać reorganizacje wiązań i przebudowa szkieletu cząsteczki.



Jony o m/z 83 i 84 pojawiają się w wyniku kolejnej eliminacji atomów wodoru. Wartości przekrojów czynnych sugerują, że powstanie lżejszego fragmentu jest bardziej korzystne, natomiast jon o m/z 84 powstaje w wyniku bardziej złożonej reakcji, co potwierdzają wyznaczone dla tych fragmentów wartości energii progowych (wartość energii progowej dla jonu o m/z 83 jest o 1,62 eV większa niż dla jonu o m/z 84). Fragmenty te charakteryzują się jednak przekrojami czynnymi, przy energii 100 eV, blisko trzy rzędy wielkości mniejszymi niż kation o m/z 85, co wskazuje na bardzo niskie prawdopodobieństwo ich powstawania w procesie jonizacji dysocjacyjnej. Proces wstrząsanej dehydrogenacji THP też jest mało prawdopodobny.

Fragmenty o m/z 60–74

Do tej grupy należy łącznie 14 fragmentów, o m/z 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 67, 68, 69, 71, 72, 73 oraz 74. Spośród nich jedynie fragmenty o m/z 60, 69 i 71 zostały przewidziane na podstawie symulacji teoretycznych. Jak przedstawiono na Rysunku 7.3.9., widmo masowe THP wykazuje, że najwyższe intensywności w tej grupie przypadają na fragmenty o m/z 65, 67, 68, 69, 71 oraz 72. Pozostałe jony (np. 61–64, 66, 70, 73–74) mają bardzo niską intensywność i w warunkach standardowej analizy są często praktycznie niewidoczne. Obecność większości

z tych jonów została również potwierdzona w widmie opublikowanym w bazie NIST [182].

Powstanie jonu o m/z 74 ($C_4H_{10}O^+$) wydaje się procesem skomplikowanym, wymagającym jednoczesnego: rozerwania wiązania C(6)–O(1), zerwania 2 wiązań C(6)–H oraz C(6)–C(5), a także migracji atomów wodoru do atomów O(1) i C(5). Złożoność tego mechanizmu znajduje odzwierciedlenie w danych pomiarowych: przekrój czynny dla tego fragmentu należy do najniższych w całej grupie, mimo że energia progowa wynosi jedynie 10,6 eV – czyli o zaledwie 0,2 eV wyżej niż dla jonu o m/z 85, który charakteryzuje się ponad 1000 krotnie większym przekrojem czynnym przy energii 100 eV.

Jon m/z 73 ($C_4H_9O^+$) może powstawać w sposób zbliżony do jonu o m/z 74, jednak najprawdopodobniej nie dochodzi tutaj do rozerwania jednego z wiązań C(6)–H. Z cząsteczki odrywa się mniejszy fragment – grupa CH. Proces ten okazuje się bardziej efektywny energetycznie, co potwierdzają dane: przekrój czynny jest około dwukrotnie większy niż dla jonu o m/z 74, a energia progowa dla tego fragmentu jest o 0,5 eV niższa.

Fragment o m/z 72 ($C_4H_8O^+$) prawdopodobnie powstaje poprzez: rozerwanie wiązania C(6)–O(1), oraz pęknięcie wiązania C(5)–C(6), w wyniku czego z pierścienia odrywa się fragment CH_2 . Mechanizm ten jest relatywnie prosty, co potwierdzają dane eksperymentalne – przekrój czynny dla tego fragmentu jest większy niż dla fragmentów o bardziej złożonych mechanizmach (np. m/z 73 i 74), a energia progowa jest również korzystna.

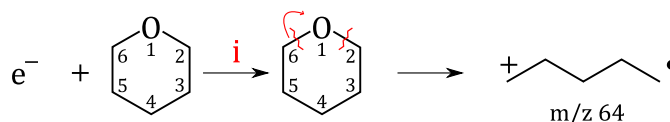
Jon o m/z 71 ($C_4H_7O^+$) jest drugim pod względem intensywności w całej analizowanej grupie. Jego powstawanie prawdopodobnie obejmuje następujące etapy: pierwotne rozerwanie wiązania C(6)–O(1), migracja atomu wodoru z atomu C(5) na C(6), a następnie rozerwanie wiązania C(5)–C(6). Wyznaczony przekrój czynny dla tego jonu jest około 20 krotnie większy niż dla jonu o m/z 72, mimo że energia progowa jest tylko o 0,23 eV niższa. Oznacza to, że jest to bardzo efektywny kanał fragmentacji, prowadzący do stabilnego i intensywnego jonu.

Mechanizmy pojawiania się fragmentów o m/z 65, 66, 67, 68 i 69 i 70 są coraz bardziej złożonymi reakcjami. Prawdopodobnie jednak kationy te powstają w wyniku systematycznego usuwania wodorów z $C_4H_7O^+$. W tej grupie największą wartością intensywności charakteryzuje się jon o m/z 67, jednak wartość energii, przy której się pojawia należy do najwyższych w omawianej grupie. Kation o m/z 66, który charakteryzuje niską wartość przekroju czynnego posiada drugą, po jonie macierzystym, najniższą wartość energii progowej wyznaczoną dla fragmentów tetrahydro-2*H*-piranu (9,22 eV), ale obarczoną

znaczną niepewnością równą 0,55 eV. Wyznaczone dla jonu m/z 65 wartości przekroju czynnego oraz energii progowej są większe niż dla jonu o m/z 66.

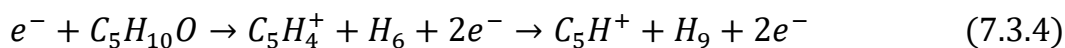
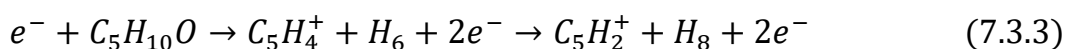
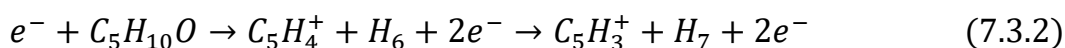
Powstawanie najlżejszych fragmentów tej grupy związane jest z mało prawdopodobnymi ścieżkami fragmentacji, dla których przekroje czynne są bardzo małe (patrz Tabela 7.3.2.).

Fragment o m/z 64 prawdopodobnie powstaje w wyniku rozerwania obu wiązań węgiel–tlen (C(2)–O(1) oraz C(6)–O(1)) w pierścieniu tetrahydropiranu. Dodatkowo w procesie fragmentacji zachodzi utrata sześciu atomów wodoru, co może wskazywać na bardziej złożony mechanizm z udziałem przegrupowań i/lub wieloetapowych reakcji wtórnych prowadzących do powstania $C_5H_4^+$. Wyznaczona dla tego jonu wartość przekroju czynnego należy do najniższych w całym widmie, co oznacza niskie prawdopodobieństwo jego powstawania i sugeruje, że fragment o m/z 64 jest produktem ubocznym wysokoenergetycznych kanałów fragmentacji, a niedominującym mechanizmem rozpadu THP. Nie ma realnych podstaw, by sądzić, że z tetrahydropiranu mógłby powstać czysty C_4O^+ (m/z 64) w klasycznym mechanizmie fragmentacji masowej. THP nie zawiera formy odpowiadającej C_4O^+ bez głębokiego oderwania aż 10 atomów wodoru, jednego atomu węgla i kompletnego przekształcenia wiązań. Schemat poglądowy reakcji pojawiania się jonu o m/z 64 został przedstawiony na Rysunku 7.3.17..



Rysunek 7.3.17. Schemat reakcji powstawania pierwszego jonu węglowodorowego (m/z 64).

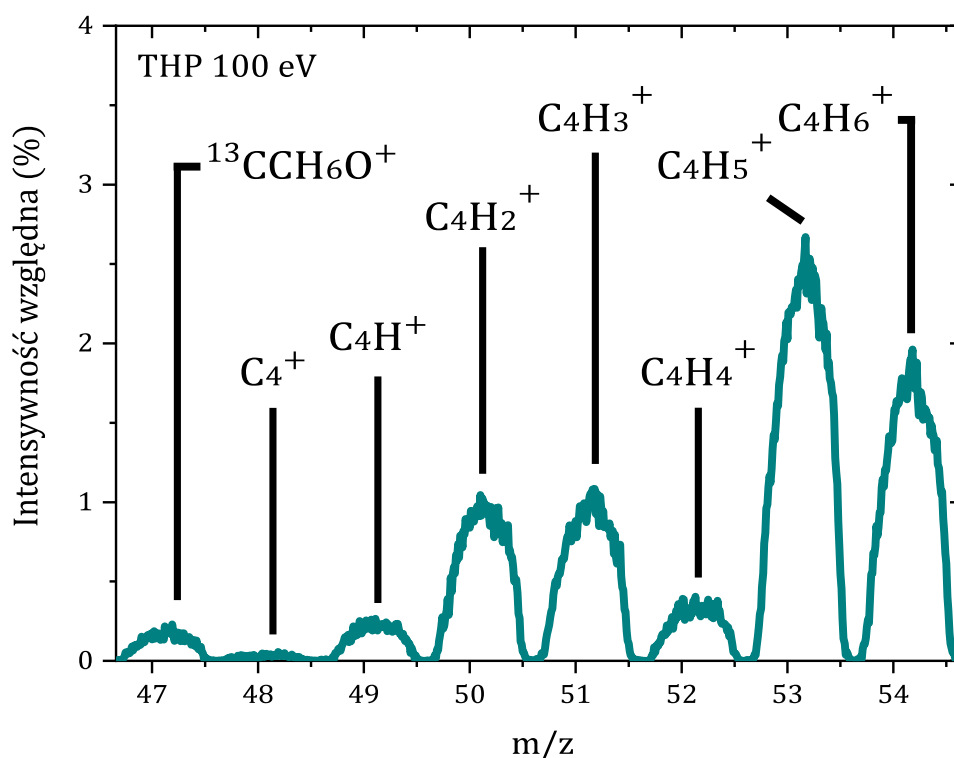
Wydaje się słusznym przyjęcie założenia, że fragmenty o m/z 63, 62, 61 pojawiają się najprawdopodobniej w wyniku wtórnej fragmentacji kationu $C_5H_4^+$ polegającej na sukcesywnym odrywaniu atomów wodoru od tego jonu, co przedstawiono w Reakcjach 7.3.2.–7.3.4. Jak pokazano na Rysunku Z.E.16., przekroje czynne dla jonów o m/z 61, 62 i 63 wykazują obecność drugich progów energetycznych, co może świadczyć o ich powstawaniu w reakcjach wymagających wyższej energii.



Jon o m/z 60, o wzorze sumarycznym $C_3H_8O^+$, wykazuje w swoim przebiegu przekroju czynnego obecność drugiego miejsca progowego (patrz Rysunek Z.E.16.). Fragmentacja prowadząca do jego powstania prawdopodobnie rozpoczyna się od zerwania wiązania C(6)–O(1), co inicjuje otwarcie pierścienia tetrahydropiranu. Następnie dochodzi do rozerwania wiązania C(4)–C(5) oraz eliminacji fragmentu C_2H_4 . W dalszym etapie zachodzi migracja atomów wodoru, które stabilizują dodatni ładunek na atomie tlenu oraz węgla C(4), prowadząc do utworzenia jonu $C_3H_8O^+$. Pierwsza energia progowa dla tego jonu wynosi 12,8 eV, natomiast drugie miejsce progowe pojawia się dopiero przy 58,3 eV, co sugeruje możliwość istnienia konkurencyjnego, wysokoenergetycznego kanału fragmentacji. W tym kontekście, rozważano również przypisanie fragmentowi o m/z 60 alternatywnego wzoru C_5^+ (pięć atomów węgla bez heteroatomów), jednak powstanie takiego jonu z tetrahydro-2*H*-piranu wymagałoby całkowitego usunięcia wszystkich atomów wodoru i tlenu, co czyni ten proces skrajnie nieprawdopodobnym w klasycznych warunkach jonizacji elektronowej. Wysoka energia drugiego progu tłumaczy natomiast brak tego jonu w symulacjach teoretycznych (patrz Tabela 7.3.1.).

Fragmenty o m/z 48–59

Analiza teoretyczna widma THP wykazała, że produktami jakie teoretycznie mogą się pojawić w tym zakresie mas, są kationy o m/z 54, 55, 56, 57, 58 i 59 (patrz Rysunek 7.3.8(b)). Jednak w widmie, które zaprezentowano na Rysunku 7.3.8.(a) zaobserwowano też jony o m/z 48–53 (widoczne na wycinku widma przedstawionego na Rysunku 7.2.18.). Dlatego jest to druga, najbardziej obfita w jony fragmentacyjne grupa składająca się z 12 fragmentów o m/z 48–59.



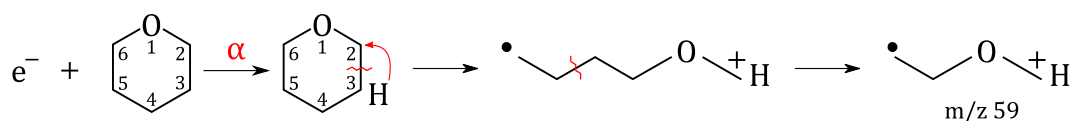
Rysunek 7.3.18. Wycinek widma masowego tetrahydro-2*H*-piranu w zakresie o m/z 47–54.

Obliczenia pokazują, że fragmenty występujące w tym zakresie w widmie masowym THP – podobnie jak w przypadku 3,4-dihydro-2*H*-piranu – można sklasyfikować jako jony węglowodorowe i jony z heteroatomem tlenu. Obecność dwóch różnych typów fragmentów sugeruje istnienie konkurencyjnych mechanizmów fragmentacji. Pierwszy z nich prowadzi do powstania jonów, których struktura zawiera atom tlenu. Proces powstawania tych fragmentów związany jest z reorganizacją wiązań chemicznych molekuly. Produktami drugiego mechanizmu są węglowodory. Formacja tych fragmentów jest wynikiem bardziej skomplikowanego procesu wewnątrzcząsteczkowej migracji atomów wodoru.

Kationowi o m/z 59 przypisano wzór sumaryczny $C_3H_7O^+$. Fragmentacja prowadząca do jego powstania może przebiegać według co najmniej dwóch konkurencyjnych mechanizmów, które są zgodne zarówno z widmem masowym THP, jak i z lokalizacją miejsca jonizacji na atomie tlenu O(1).

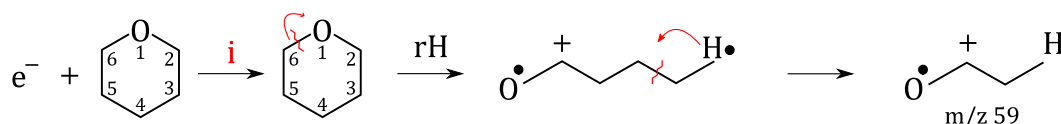
Pierwszy mechanizm zakłada, że po jonizacji z orbitalu niewiążącego (n) na atomie tlenu O(1) jako pierwszy etap zachodzi rozerwanie wiązania C–C przy współdzielonego z atomem tlenu, czyli tzw. α -cleavage, np. rozerwanie wiązania C(2)–C(3) lub C(6)–C(5). Dodatkowo zachodzi migracja atomu wodoru z sąsiedniego atomu węgla (np. z C(3) na C(2)), co stabilizuje dodatni ładunek na atomie węgla C(2) i prowadzi do powstania stabilnego kationu. W wyniku

dalszej reorganizacji powstaje jon $C_3H_7O^+$ lub jego rezonansowa forma $CH_3-CH_2-CH_2O^+$. Pozostała część pierścienia ulega odłączeniu jako neutralny rodnik, zwykle winylowy ($CH_2=CH\bullet$) (patrz Rysunek 7.3.19.).



Rysunek 7.3.19. Schemat reakcji powstawania jonu o m/z 59, zgodnie z pierwszym schematem.

Alternatywny mechanizm zakłada, że pierwszym etapem fragmentacji jest rozerwanie wiązania $C(6)-O(1)$, co prowadzi do powstania karbokationu na atomie $C(2)$ ($C(2)^+$). Następnie następuje migracja atomu wodoru z atomu $C(6)$ na $C(4)$, stabilizując tym samym karbokation. W wyniku tego procesu oraz jednoczesnego rozerwania wiązania $C(4)-C(5)$ dochodzi do oderwania fragmentu C_2H_4 od pierścienia, co prowadzi do powstania otwartego fragmentu zawierającego atomy $C(2)$, $C(3)$, $C(4)$ oraz atom tlenu $O(1)$, który następnie ulega reorganizacji w jon $C_3H_7O^+$ (patrz Rysunek 7.3.20.).



Rysunek 7.3.20. Schemat reakcji powstawania jonu o m/z 59, zgodnie z drugim schematem.

Mechanizm ten jest szczególnie dobrze uzasadniony elektronowo, gdyż jonizacja pierwotna dotyczy orbitalu niewiążącego (n) zlokalizowanego na atomie tlenu $O(1)$. Usunięcie elektronu z tego orbitalu powoduje znaczne osłabienie wiązań $C-O$, co czyni je najbardziej podatnymi na hemolityczne rozerwanie. Z tego względu mechanizm z pierwotnym rozerwaniem wiązania $C-O$ stanowi konkurencyjną i energetycznie uzasadnioną drogę fragmentacji, szczególnie w warunkach jonizacji elektronowej.

Analogicznie powstaje jon o m/z 58, przy czym do powstałego fragmentu nie zostaje przyłączony żaden atom wodoru. W tym przypadku fragmentacja prowadzi do powstania jonu $C_3H_6O^+$, najprawdopodobniej w wyniku rozerwania wiązania $C(6)-O(1)$ oraz dalszych przekształceń bez udziału migracji atomu wodoru.

Jon o m/z 57 może odpowiadać co najmniej dwóm różnym strukturom izobarycznym: $C_3H_5O^+$ oraz $C_4H_9^+$, których powstawanie zostało potwierdzone w obliczeniach teoretycznych z udziałem odpowiednio 62,6 % oraz 30,6 %.

Głównym fragmentem jest jon $C_3H_5O^+$, który najprawdopodobniej powstaje w wyniku dalszej fragmentacji jonu $C_3H_6O^+$ (m/z 58) poprzez eliminację atomu wodoru. Tego typu proces jest typowy dla układów zawierających atom tlenu

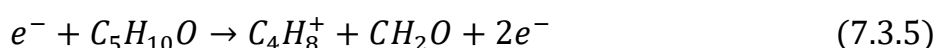
z orbitalem niewiążącym (n), który stabilizuje ładunek dodatni powstający na sąsiednim atomie węgla.

Alternatywnie, fragment $C_4H_9^+$ może powstawać z rozbudowanego fragmentu o czterech atomach węgla poprzez złożony mechanizm fragmentacji. Proponowany mechanizm zakłada jednoczesne rozerwanie wiązań C(6)–O(1), C(2)–C(3) oraz jednego z wiązań C–H przy atomie węgla C(2), po czym oderwany atom wodoru stabilizuje fragment zawierający cztery atomy węgla, prowadząc do utworzenia jonu $C_4H_9^+$.

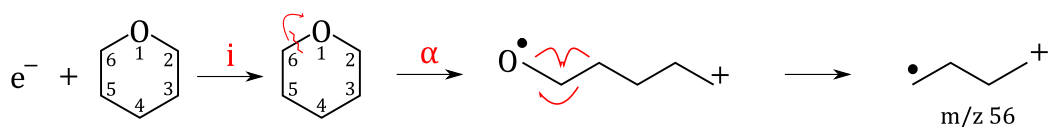
Wysoki udział struktury $C_3H_5O^+$ (62,6 %) wskazuje, że dominującym mechanizmem jest jednak dehydrogenacja mniejszego fragmentu zawierającego atom tlenu, co jest zgodne z obserwacjami wcześniejszych fragmentów (m/z 59 i 60), w których istotną rolę odgrywa orbital niewiążący zlokalizowany na atomie tlenu O(1).

Co istotne, dla jonu o m/z 57 nie zaobserwowano wyraźnego drugiego miejsca progowego w przebiegu przekroju czynnego (Rysunek Z.E.15.), co może sugerować dominację jednego – relatywnie niskoenerygetycznego – mechanizmu rozpadu prowadzącego do jego powstania. Zatem głównym produktem obserwowanym w tym zakresie m/z pozostaje jon $C_3H_5O^+$, najprawdopodobniej pochodzący z usunięcia wodoru od fragmentu $C_3H_6O^+$.

Reakcja prowadząca do powstania jonu o m/z 56 została szczegółowo opisana w literaturze [67, 72] oraz zilustrowana w Reakcji 7.3.5.



Autorzy wskazują, że mechanizm fragmentacji rozpoczyna się od indukowanego rozerwania wiązania C(6)–O(1), co jest zgodne z preferencyjną jonizacją z orbitalu niewiążącego (n) zlokalizowanego na atomie tlenu. W wyniku przzerwania tego wiązania powstaje otwarty łańcuch węglowy, który następnie ulega kolejnemu rozpadowi – tym razem poprzez pęknięcie wiązania C(2)–C(3), klasyfikowanego jako typowe rozerwanie α (α -cleavage), odnoszące się do pozycji względem miejsca jonizacji (Rysunek 7.3.21.).

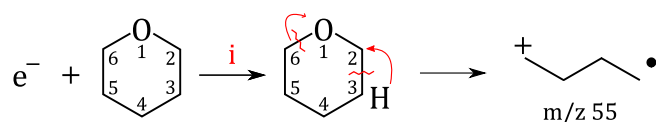


Rysunek 7.3.21. Schemat reakcji powstawania jonu o m/z 56 [Rysunek wykonano na podstawie rysunku zawartego w źródle [72]].

Powstały jon o m/z 56 przypisano wzorowi sumarycznemu $C_4H_8^+$ (72,9 %), co sugeruje jego alifatyczną strukturę karbokationową. Jednakże możliwe jest również powstanie jonu izobarycznego o wzorze $C_3H_4O^+$ (25,6 %), zawierającego atom tlenu. Zastosowane symulacje teoretyczne oraz analiza przebiegu przekroju czynnego tego fragmentu wskazują na obecność dwóch odrębnych miejsc progowych dla jego formowania – odpowiednio przy 10,93 eV i 11,64 eV. Różnica ta potwierdza możliwość koegzystencji dwóch niezależnych mechanizmów prowadzących do izobarycznych jonów o identycznym stosunku m/z .

Warto podkreślić, że jon o m/z 56 cechuje się wysoką intensywnością sygnału – w widmie masowym zarejestrowanym przy energii 100 eV jest to czwarty najsilniejszy sygnał, co świadczy o szczególnej stabilności powstałego fragmentu oraz sprzyjającym energetycznie mechanizmie jego generowania.

Jon o m/z 55 to głównie $C_4H_7^+$, stanowiący aż 88 % całkowitego udziału, podczas gdy udział alternatywnego jonu izobarycznego $C_3H_3O^+$ wynosi jedynie 9,7 %, zgodnie z wynikami obliczeń teoretycznych. Dominujący jon $C_4H_7^+$ powstaje najprawdopodobniej poprzez eliminację jednego atomu wodoru z wcześniej utworzonego fragmentu $C_4H_8^+$ (m/z 56). Alternatywny kanał prowadzący do $C_3H_3O^+$ wymaga bardziej złożonej reorganizacji strukturalnej. Wymaga on oderwania fragmentu zawierającego atom tlenu oraz prawdopodobnie jednoczesnego zerwania wiązań C–O i C–C, co skutkuje powstaniem nienasyconego układu z grupą karbonylową lub formylową (patrz Rysunek 7.3.22.). Choć udział $C_3H_3O^+$ w mieszaninie jest niewielki, jego obecność wskazuje na możliwość zachodzenia alternatywnego szlaku fragmentacji, szczególnie przy wyższych energiach. Jednak przekrój czynny dla jonu o m/z 55 maleje istotnie w porównaniu do jonu o m/z 56, co sugeruje, że proces jego powstawania ma charakter wtórny i mniej efektywny energetycznie. Obecność tego fragmentu została również potwierdzona w widmie masowym THP dostępnym w bazie NIST, co dodatkowo wzmacnia jego wiarygodność jako produktu rzeczywistej fragmentacji w warunkach jonizacji elektronowej.



Rysunek 7.3.22. Schemat reakcji powstawania jonu o m/z 55.

Jon o m/z 54 został jednoznacznie przypisany do wzoru sumarycznego $C_4H_6^+$, który według wyników obliczeń teoretycznych stanowi 100 % udziału w tej pozycji widma. Brak alternatywnych struktur izobarycznych sugeruje, że fragmentacja prowadząca do jego powstania przebiega jednym dominującym szlakiem.

Fragment ten najprawdopodobniej powstaje na drodze kolejnej dehydrogenacji jonu $C_4H_7^+$ (m/z 55), przez eliminację jednego atomu wodoru. Proces ten wpisuje się w obserwowany w widmie trend systematycznej dehydrogenacji fragmentów zawierających cztery atomy węgla, przy czym dla fragmentu o m/z 54 nie obserwuje się znaczącego wzrostu energii progowej ani przekroju czynnego w porównaniu do m/z 55.

Obecność jonu $C_4H_6^+$ potwierdza również widmo masowe THP zawarte w bazie NIST, a jego względnie niska intensywność i brak alternatywnych kanałów wskazują na to, że powstaje on jako produkt wtórny, głównie w warunkach wysokiej energii elektronów, po wcześniejszym utworzeniu fragmentów o m/z 56 $\rightarrow$ 55 $\rightarrow$ 54.

Przekroje czynne zmierzone dla fragmentów o m/z 48–53 (Rysunek Z.E.14.) wykazują obecność drugiego progu energetycznego, co może wskazywać na istnienie alternatywnych kanałów fragmentacyjnych, niezwiązanych bezpośrednio z prostą dehydrogenacją jonu $C_4H_8^+$ (m/z 56). Obserwacja ta sugeruje, że pewna część tych fragmentów może powstawać również poprzez reakcje pośrednie, takie jak wtórna fragmentacja mniejszych jonów zawierających atom tlenu lub złożone struktury zachodzące po otwarciu pierścienia.

Należy jednak podkreślić, że wartości energii odpowiadające tym drugim progom są istotnie wyższe niż wartości pierwszych miejsc progowych, co oznacza, że udział tych alternatywnych mechanizmów w warunkach typowej jonizacji elektronowej (70–100 eV) jest energetycznie mało prawdopodobny.

W świetle danych eksperymentalnych oraz obliczeń teoretycznych, najbardziej prawdopodobnym mechanizmem prowadzącym do powstania fragmentów o m/z 48–55 pozostaje kaskadowa dehydrogenacja jonu $C_4H_8^+$. W procesie tym zachodzi sukcesywna eliminacja atomów wodoru (lub cząsteczek H_2) prowadząca do powstania jonów zawierających ten sam szkielet węglowy, ale coraz bardziej nienasyconych. Taki przebieg fragmentacji jest zgodny

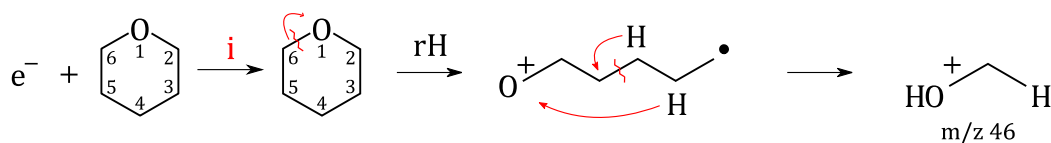
z obserwowanym trendem malejącej intensywności oraz rosnącej energii progowej w kolejnych fragmentach.

Co istotne, dominujące w tej serii fragmenty – $C_4H_7^+$, $C_4H_6^+$, $C_4H_5^+$ – nie zawierają już atomu tlenu, co może świadczyć o tym, że jon $C_4H_8^+$ stanowi kluczowy etap przejściowy w konwersji jonów zawierających heteroatom do czysto węglowodorowych produktów rozpadu. Obserwowane spektrum fragmentów odzwierciedla zatem zarówno fizyczne właściwości układu (tj. wytrzymałość wiązań, stabilność jonów), jak i elektronowy wpływ pierwotnego miejsca jonizacji zlokalizowanego na atomie tlenu O(1).

Fragmenty o m/z 36–47

W tej grupie zarejestrowano 11 sygnałów odpowiadających fragmentom o m/z 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46 oraz izotopowemu sygnałowi dla m/z 46. Z kolei wyniki obliczeń teoretycznych przewidują obecność wyłącznie fragmentów mieszczących się w zakresie m/z 39–45.

Procesy formowania się jonów o m/z 45 i 46 są związane z migracją atomów wodoru. Po pęknięciu wiązania C(6)–O(1) następuje otwarcie pierścienia tetrahydropiranu, co umożliwia kolejne przegrupowania. W przypadku jonu o m/z 46, obliczenia wskazują, że dominującą strukturą (98,9 %) jest jon o wzorze $C_2H_6O^+$, który powstaje w wyniku migracji dwóch atomów wodoru — jednego do atomu tlenu, a drugiego do atomu węgla C(3). Następnie dochodzi do rozerwania wiązania C(3)–C(4), co prowadzi do powstania wspomnianego fragmentu (schemat reakcji przedstawiono na Rysunku 7.3.23.). Stosunkowo niska wartość energii progowej wyznaczona dla jonu o m/z 46 w porównaniu z wartością dla jonu o m/z 47 zdaje się potwierdzać zaproponowany mechanizm reakcji.

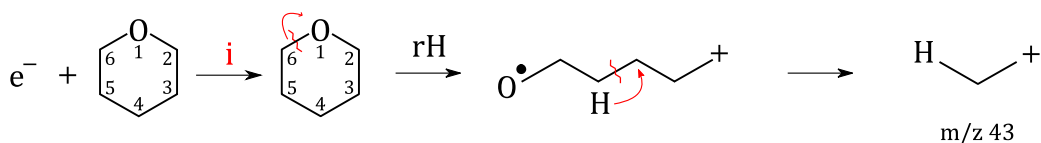


Rysunek 7.3.23. Schemat reakcji powstawania jonu o m/z 46.

Jon o m/z 45, który charakteryzuje się drugą co do intensywności wartością sygnału w widmie masowym, powstaje w podobnym procesie. W tym przypadku jednak migruje tylko jeden atom wodoru, który przyłącza się do atomu tlenu. Następnie dochodzi do pęknięcia wiązania C(3)–C(4), co prowadzi do powstania jonu o wzorze $C_2H_5O^+$. Obliczenia wskazują, że głównym produktem (88,6 %) jest właśnie $C_2H_5O^+$, przy czym udział izotopowego jonu $H_4CO^{13}C^+$ wynosi 10,6 %.

Mechanizm formowania się jonu o m/z 44 wydaje się początkowo stosunkowo prosty, gdyż wymaga jedynie rozerwania dwóch wiązań: C(6)–O(1) oraz C(3)–C(4). Jednak zarówno widmo masowe, jak i wartości energii progowych (Tabela 7.3.4.) sugerują bardziej złożony przebieg tego procesu. Wartość energii progowej dla jonu o m/z 44 jest wyższa niż dla jonu o m/z 45, natomiast intensywność sygnału jest około 31-krotnie niższa. Oznacza to, że mimo pozornie prostszego schematu reakcji, formowanie się tego jonu zachodzi rzadziej i wymaga większej energii, co może wskazywać na obecność dodatkowych przegrupowań lub konkurencyjnych dróg rozpadu.

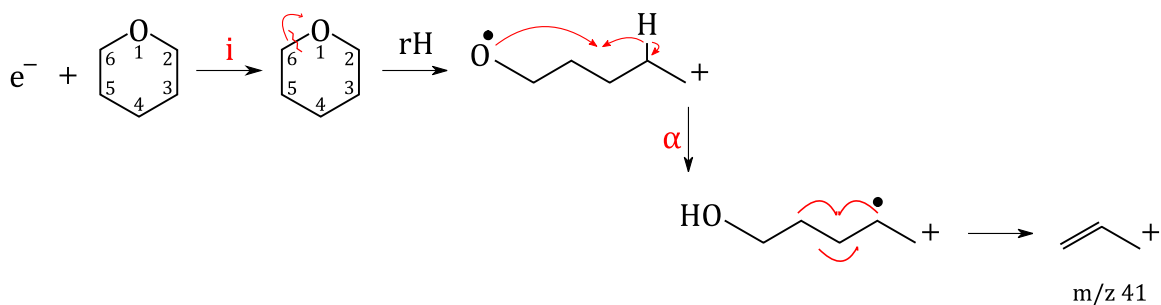
Dla jonu o m/z 43 dominującym produktem jest $C_3H_7^+$ (~81,9 %), natomiast mniejszy udział (~14,4 %) przypada jonowi $C_2H_3O^+$. Mechanizm prowadzący do powstania jonu $C_3H_7^+$ prawdopodobnie zaczyna się od rozerwania wiązania C(6)–O(1), co otwiera pierścień THP, następnie migracji atomu wodoru z atomu C(3) do atomu C(4), a dalej rozerwanie wiązania C(3)–C(4), dzięki czemu fragment zawierający trzy atomy węgla (C(4)–C(5)–C(6)) odłącza się jako kation węglowodorowy (patrz Rysunek 7.3.24.). Izobaryczny mniejszy udział jonu $C_2H_3O^+$ powstaje alternatywnie w wyniku rozerwania wiązań z udziałem tlenu po otwarciu pierścienia i bez pełnej migracji wodoru.



Rysunek 7.3.24. Schemat reakcji powstawania jonu o m/z 43.

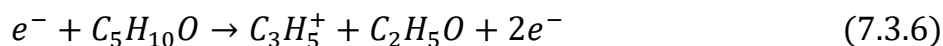
Dla jonu o m/z 42 dominującym składnikiem jest $C_3H_6^+$ (~75,7 %), co sugeruje, że fragmentacja przebiega podobnie do tej dla m/z 43, z odłączeniem fragmentu węglowodorowego (trzech atomów węgla), bez udziału tlenu w produkcie. Mniejszy udział (~19,4 %) jonu $C_2H_3O^+$ wskazuje na alternatywny kanał, bliższy mechanizmowi acyliowemu – rozerwanie z udziałem tlenu i być może migracji wodoru, ale mniej efektywny.

Fragment o m/z 41 został przypisany dominującemu jonowi $C_3H_5^+$, który zgodnie z wynikami obliczeń teoretycznych stanowi aż 98,9 % udziału. Mechanizm jego powstawania został szczegółowo opisany w pracy Koritzke [72] i polega na wieloetapowym procesie rozpadu, który inicjuje się poprzez zerwanie wiązania C(6)–O(1), prowadzące do otwarcia pierścienia (THP) (Równanie 7.3.6). Następnie zachodzi przegrupowanie r atomu wodoru (rH), które stabilizuje powstający łańcuchowy, pseudoliniowy układ cząsteczki. Kolejnym etapem jest fragmentacja typu α (rozerwanie wiązania C(3)–C(4)), co prowadzi do oderwania fragmentu i utworzenia kationu allilowego $C_3H_5^+$ – stabilnego jonu o strukturze rezonansowej.



Rysunek 7.3.25. Schemat reakcji powstawania jonu o m/z 41 [Rysunek wykonano na podstawie rysunku zawartego w źródle [72]].

Proces ten jest energetycznie korzystny i znajduje odzwierciedlenie w najwyższej intensywności pików o m/z 41 w widmie masowym THP. Zgodnie z literaturą, jest to jeden z typowych fragmentów dla związków zawierających ciągi trójwęglowe, gdzie stabilizacja kationu allilowego przebiega efektywnie dzięki delokalizacji ładunku.



Proces fragmentacji tetrahydropiranu prowadzący do powstania jonów o m/z 41 ($C_3H_5^+$) oraz o m/z 45 ($C_2H_5O^+$) przebiega prawdopodobnie wspólną ścieżką reakcji. Jak już wspomniano, rozpoczyna się ona od rozerwania wiązania C(6)–O(1) i otwarcia pierścienia. Następuje przegrupowanie atomów wodoru oraz rozpad α łańcucha, którego produkty różnią się w zależności od miejsca jonizacji. W efekcie powstają dwa izobaryczne fragmenty: jon węglowodorowy o m/z 41 oraz jon zawierający atom tlenu o m/z 45.

Intensywności (100 % dla m/z 41 oraz 75 % dla m/z 45) obserwowane w widmie masowym dla energii 100 eV sugerują, że oba jony mogą współistnieć jako produkty tej samej reakcji, przy czym jon węglowodorowy powstaje częściej lub jest stabilniejszy pod względem jonizacji. Obserwacja ta potwierdza, że różne fragmenty powstałe z tej samej ścieżki fragmentacji mogą ulegać jonizacji w sposób konkurencyjny, co jest istotnym aspektem interpretacji widm masowych tetrahydropiranu.

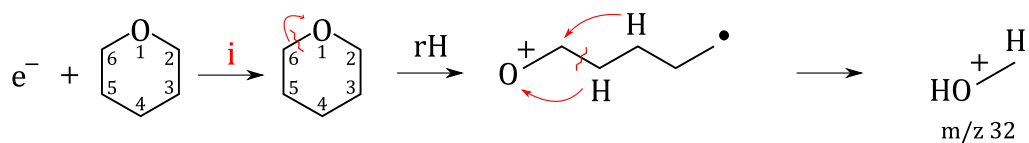
Jony o m/z 36–40 powstają najprawdopodobniej poprzez dalsze dehydrogenacje jonu podstawowego o m/z 41 ($C_3H_5^+$). Proces ten przebiega etapowo, gdzie kolejne atomy wodoru są usuwane z łańcucha węglowego lub grup funkcyjnych, prowadząc do coraz bardziej odtlenionych i nienasyconych fragmentów. Kation o m/z 40 prawdopodobnie powstaje przez utratę jednego atomu wodoru z jonu $C_3H_5^+$, co prowadzi do utworzenia jonu $C_3H_4^+$. Dehydrogenacja może zachodzić przy węglu C(2) lub C(3), powodując powstanie

nienasyconego układu z wiązaniami podwójnymi lub potrójnymi. Fragment o m/z 39 odpowiada $C_3H_3^+$, powstającemu w wyniku kolejnego oderwania atomu wodoru z jonu $C_3H_4^+$. Ta fragmentacja prowadzi do powstania jeszcze bardziej nienasyconych, możliwych do stabilizacji kationów o strukturze alkinowej lub allenowej. Zaś jony o m/z 38 i 37 powstają przez dalsze odrywanie się atomów wodoru i możliwe przegrupowania, prowadząc do jonów $C_3H_2^+$ i C_3H^+ , charakteryzujących się dużą nienasyconą strukturą i stabilizacją przez rezonans. Kation o m/z 36 jest najlżejszym jonem w tej grupie i może odpowiadać jonowi C_3^+ lub fragmentowi o podobnej masie, powstałemu przez dalszą utratę atomów wodoru oraz wiązań możliwe zerwania węgiel-węgiel. W tym miejscu należy zauważyć, że zarówno $C_3H_3^+$ jak i czysty kation C_3^+ należą do grupy tzw. Karbokationów egzotycznych wykazujących nietypową, nieklasyczną strukturę i wyjątkowe właściwości stabilizacyjne [185]. Przykładowo, C_3^+ ma ładunek dodatni skoncentrowany na niewielkiej liczbie atomów węgla, co czyni go wyjątkowo niestabilnym i trudnym do zaobserwowania. Stabilizacja takiego jonu w warunkach gazowej fazy i krótkiego czasu istnienia (jak w spektrometrii mas) jest bardzo ograniczona.

Fragmenty o m/z 24–32

W skład tej grupy wchodzi dziewięć jonów o m/z 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31 i 32. Teoretyczne symulacje wskazują na obecność fragmentów w zakresie m/z 26–32, natomiast w widmie eksperymentalnym widoczne są również, choć słabsze, sygnały odpowiadające m/z 24 i 25.

W widmie masowym przy 100 eV jon o m/z 32 charakteryzuje się intensywnością poniżej 1 %. Obliczenia identyfikują ten kation jako CH_4O^+ (74,0 %), a w mniejszym udziale również jako izotopowy $H_3O^{13}C^+$ (17,6 %). Pojawienie się tego jonu wymaga jednak skomplikowanego procesu powiązanego z kilkukrotną migracją atomów wodoru, który zaczyna się od zerwania wiązania C(6)–O(1). Po tym następuje przegrupowanie rH dla wodoru, który przyłącza się do atomu tlenu oraz dla wodoru, który migruje do atomu C(2), na koniec zostaje zerwane wiązanie C(2)–C(3) (patrz Rysunek 7.3.26.). Pomimo zachowania najwyższych standardów czystości i szczelności aparatury pomiarowej podczas eksperymentu oraz analizy (szczegóły w Supporting Information naszej pracy [155]), nie można całkowicie wykluczyć, że obserwowany sygnał pochodzi z resztkowej obecności molekularnego tlenu pochodzącego z powietrza. Warto zauważyć, że omawiany fragment nie był obecny w produktach jonizacji dysocjacyjnej DHP, jak wykazano w [155], pomimo istotnego podobieństwa strukturalnego obu cząsteczek.



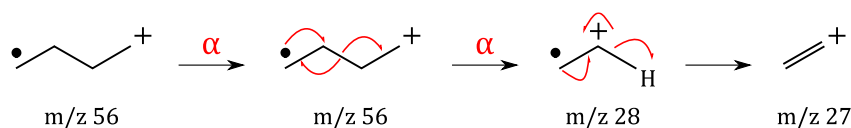
Rysunek 7.3.26. Schemat reakcji powstawania jonu o m/z 32.

W widmie masowym obserwuje się sygnały odpowiadające jonom o m/z 31 i 30, których intensywności są porównywalne ($\sim 5\%$). Zgodnie z wynikami obliczeń kwantowo-mechanicznych, fragmenty te można przypisać odpowiednio kationom H_3CO^+ oraz H_2CO^+ . W warunkach jonizacji elektronowej (100 eV), cząsteczka THP ulega efektywnej jonizacji, a wysoka energia zderzeń sprzyja zarówno powstawaniu kationu molekularnego, jak i jego dalszej dysocjacji. Jak sugeruje literatura [72], w przypadku jonizacji zlokalizowanej na atomie tlenu dochodzi do preferencyjnego rozerwania wiązania $\text{O}(1)-\text{C}(6)$. Taka ścieżka umożliwia odłączenie fragmentu CH_2-O^+ , który następnie może ulegać dalszym przemianom: do H_3CO^+ (m/z 31) poprzez przyłączenie protonu, do H_2CO^+ (m/z 30). Obserwowane sygnały fragmentów w widmie masowym są zgodne z tym mechanizmem i potwierdzają obecność konkurencyjnych kanałów rozpadu przy wysokiej energii zderzenia.

W widmie masowym cząsteczki THP zarejestrowano intensywny sygnał fragmentu o m/z 29 (35,0 %). Zgodnie z analizą teoretyczną metodą MD, jon ten może przyjąć dwie równoważne struktury izobaryczne: HCO^+ (49,3 %) oraz C_2H_5^+ (44,4 %). Oczywiście obie struktury są możliwe do uzyskania w wyniku konkurencyjnych ścieżek fragmentacji kationu molekularnego $\text{THP}^+\bullet$, zachodzących w warunkach jonizacji elektronowej. Kation HCO^+ prawdopodobnie powstaje w wyniku fragmentacji w rejonie $\text{O}(1)-\text{C}(6)$ (lub $\text{O}(1)-\text{C}(2)$), gdzie oderwanie fragmentu zawierającego atom tlenu prowadzi do utworzenia grupy formylowej. Proces ten może obejmować przekształcenie fragmentu CH_2O^+ przez eliminację wodoru. Z kolei kation etylowy (C_2H_5^+) może powstawać w wyniku rozerwania wiązań węglowych w obrębie $\text{C}(4)-\text{C}(5)-\text{C}(6)$, prowadzącego do oderwania fragmentu $\text{CH}_3-\text{CH}_2^+$. Występowanie w obliczeniach obu izobarów z porównywalnym udziałem sugeruje konkurencyjność tych mechanizmów.

Podczas analizy mechanizmów fragmentacji w spektrometrii mas z jonizacją elektronową eterów cyklicznych powstających w warunkach spalania zauważono, że w przypadku (THP) jon o m/z 28 (C_2H_4^+) powstaje w wyniku wtórnej fragmentacji jonu o m/z 56. Proces ten zachodzi poprzez zerwanie wiązania typu α , prowadzące do eliminacji fragmentu etenu. Następnie jon o m/z 28 może ulegać dalszej fragmentacji, w wyniku której powstaje jon o m/z 27 (patrz Rysunek 7.3.27.), zgodnie z mechanizmami opisanymi w Reakcjach 7.3.7 i 7.3.8. Zaproponowany szlak fragmentacji obejmuje również

kolejne zerwanie typu α wiązania C-H, charakterystyczne dla wysokoenergetycznych stanów wzbudzonych w tej technice analitycznej.



Rysunek 7.3.27. Schemat reakcji powstawania jonu o m/z 27 i 28 [Rysunek wykonano na podstawie rysunku zawartego w źródle [72]].

Jon m/z 28 jest trzecim fragmentem o największej intensywności w widmie. Stosunek intensywności jonu o m/z 28 do m/z 27 wynosi w przybliżeniu 3:1, natomiast energia progowa wyznaczona dla jonu o m/z 27 jest o około 2,6 eV niższa niż jonu o m/z 28.



Obliczenia MD wskazują (Tabela 7.3.1.), że jony o m/z 24, 25 i 26 powstają prawdopodobnie w wyniku stopniowego uwalniania atomów wodoru z jonu o m/z 27. Taki proces formowania się wymienionych jonów wydaje się sensowny uwzględniając wartości intensywności tych jonów (Tabela 7.3.1.),

Zmniejszająca się liczba atomów wodoru w kolejnych fragmentach koreluje z konsekwentnym wzrostem energii progowej na każdy odjęty atom wodoru (patrz Tabela 7.3.4.), co potwierdza sekwencyjny charakter procesu. Sugeruje to, że jon o m/z 27 (prawdopodobnie fragment acetylenowy lub winylowy) ulega kolejno eliminacji jednego, dwóch i trzech atomów wodoru, prowadząc do pojawienia się jonów o m/z 26 ($C_2H_2^+$), 25 (C_2H^+) i 24 (C_2^+).

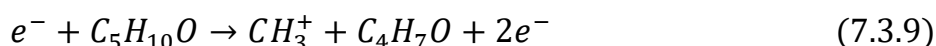
Fragmenty o m/z 12–16

Teoretyczna analiza widma masowego THP przewiduje obecność jedynie dwóch fragmentów w niskim zakresie stosunku masy do ładunku (m/z), mianowicie jonów o m/z 14 (CH_2^+) oraz o m/z 15 (CH_3^+). W eksperymentalnym widmie masowym sygnały odpowiadające tym jonom są niewielkie, jednak ich intensywność przekracza 1,5 %, co uzasadnia ich dalszą analizę. Dla porównania, jony o m/z 12, 13 i 16, którym wstępnie przypisano struktury C^+ , CH^+ oraz CH_4^+ , wykazują intensywności poniżej 1 %, i z tego względu nie były objęte szczegółowymi badaniami w ramach tego eksperymentu. W tym miejscu należy zauważyć, że obserwowana niska intensywność jonu o m/z 16 pozwala wykluczyć istotną obecność cząsteczkowego tlenu (O_2 , m/z 32), pochodzącego

z ewentualnych pozostałości powietrza, co było rozważane w kontekście wcześniejszej grupy fragmentów.

Wyznaczone wartości energii progowych dla fragmentów o m/z 14 i 15 okazały się, w granicach niepewności pomiarowych, takie same i wynoszą 14,7 eV. Zbieżność ta może wskazywać na wspólny lub energetycznie równoważny mechanizm fragmentacji prowadzący do powstania obu jonów.

Proces, który prowadzi do pojawienia się jonu o m/z 15 (CH_3^+) został przedstawiony w reakcji:



Z uwagi na identyczne produkty fragmentacji, jon o m/z 15 mógłby teoretycznie powstawać jako fragment komplementarny w reakcji prowadzącej do jonu o m/z 71, jednak analiza parametrów energetycznych i intensywności sygnałów nie potwierdza tej zależności. Energia progowa dla fragmentu o m/z 71 wynosi 10,27 eV, a jego intensywność w widmie masowym to 2,6 %, natomiast dla jonu o m/z 15 energia progowa wynosi aż 14,7 eV, przy wyższej intensywności 4,3 %. Wyraźnie wyższa energia progowa oraz większa intensywność jonu CH_3^+ sugerują, że jego powstawanie zachodzi raczej w wyniku niezależnej, wysoko energetycznej ścieżki fragmentacji, a nie jako produkt komplementarny rozpadu jonu o m/z 71. Co więcej, pojawienie się kationu CH_3^+ , który nie stanowi strukturalnego fragmentu cząsteczki THP, stanowi bezpośredni dowód eksperymentalny na przemieszczanie się atomów wodoru wzdłuż pierścienia przed fragmentacją.

W przeciwieństwie do jonu CH_3^+ , fragment o m/z 14 (CH_2^+) mógłby pochodzić bezpośrednio z pierścienia THP, stanowiąc jego strukturalny element. Powstanie jonu o m/z 14 (czyli CH_2^+) z tetrahydropiranu w wyniku jonizacji elektronowej to proces, który musi jednak prowadzić do głębokiej fragmentacji — czyli wieloetapowego rozpadu wiążącego się z dużym wkładem energetycznym. Przykładowo, mogłaby być to grupa metylowa $\text{C}(6)\text{-H}_2$ powstała w wyniku zerwania słabego wiązania $\text{O}(1)\text{-C}(6)$ oraz wiązania $\text{C}(5)\text{-C}(6)$ lub ze względu na symetrię THP grupa $\text{C}(2)\text{-H}_2$ powstała w wyniku zerwania wiązań $\text{O}(1)\text{-C}(2)$ i $\text{C}(2)\text{-C}(3)$. Podobnie jak w przypadku jonu o m/z 15, fragment CH_2 mógłby pojawiać się w widmie w wyniku reakcji, która byłaby korespondująca do tej, której wynikiem jest jon o m/z 72 ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}^+$). Jednak wyznaczona wartość przekroju czynnego oraz energii progowej dla jonu o m/z 14, nie wskazuje takiej relacji. Wartość energii progowej dla m/z 14 jest równa energii wyznaczonej dla jonu m/z 15, wskazując raczej na zbliżony przebieg mechanizmu

ich powstawania, obejmujący przemiany strukturalne w obrębie pierścienia oraz transfer atomów wodoru przed etapem fragmentacji.

Podsumowanie

W niniejszej pracy zbadano wpływ wiązań chemicznych na stabilność struktury trzech sześciocząłowych związków heterocyklicznych w jonizacji dysocjacyjnej indukowanej zderzeniami z elektronami. Analizowane związki różnią się stopniem nasycenia. Obejmują one aromatyczną, w pełni nienasyconą pirydynę, zawierającą w swojej strukturze trzy wiązania podwójne C=C, nienasycony związek 3,4-dihydro-2*H*-piranu, który posiada jedno takie wiązanie w pierścieniu, oraz tetrahydro-2*H*-piranu, całkowicie nasycony związek, którego pierścień pozbawiony jest wiązań podwójnych.

W ramach pracy przeprowadzono pomiary dysocjacyjnej jonizacji z użyciem spektrometru mas typu EI-MS, które obejmowały rejestrację widm masowych w zakresie m/z 10 - 90 (pirydyna - Rysunki: 7.1.1. - 7.1.3., Rysunki: Z.C.1. - Z.C.3., Tabela 7.1.1.; DHP - Rysunki: 7.2.1. - 7.2.9., Rysunek 7.2.17., Tabela 7.2.1.; THP - Rysunki: 7.3.1. - 7.3.9., Rysunek 7.3.18., Tabela 7.3.1.) oraz pomiary krzywych jonizacyjnych powstałych fragmentów w zakresie energii wiązki elektronów 4 - 140 eV. Na podstawie pomiarów krzywych jonizacyjnych wyznaczono wartości przekrojów czynnych na jonizację wykrytych jonów (DHP - Rysunki: 7.2.11., 7.2.12., Rysunki Z.D.8. - Z.D.13., Tabela 7.2.2.; THP - Rysunki: 7.3.11., 7.3.12., Rysunki Z.E.8. - Z.E.20., Tabela 7.3.2.) oraz wartość całkowitego przekroju czynnego wynoszącą $(18,1 \pm 0,9) \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ dla DHP oraz $(5,0 \pm 1,1) \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ dla THP. Uzyskane dane wprowadzano do autorskiego, przygotowanego w ramach tej rozprawy programu ThreSpect© i wyznaczono wartości energii progowej dla zidentyfikowanych fragmentów (pirydyna - Rysunek 7.1.4., Tabela 7.1.1.; DHP - Rysunki: 7.2.14., 7.2.15., Tabela 7.2.4.; THP - Rysunki 7.3.15., 7.2.16., Tabela 7.3.4.). Równocześnie nawiązano współpracę z teoretykami, którzy podjęli się zadania wykonania symulacji dynamiki procesów fragmentacji analizowanych związków oraz obliczenia przekrojów czynnych na jonizację. Badania teoretyczne były realizowane przy użyciu dwóch metod: symulacji dynamiki molekularnej typu „*on-the-fly*” w ramach formalizmu QCxMS oraz przy wykorzystaniu algorytmu uczenia maszynowego (ML).

Uzyskane wyniki doświadczalne i ich analiza w oparciu o otrzymane rezultaty obliczeń pozwalają zweryfikować hipotezy postawione we Wstępie i uzyskać odpowiedzi na pytania badawcze zadane w Rozdziale 4.

Dwie pierwsze hipotezy (a i b) są ze sobą ściśle związane, gdyż dotyczą mechanizmu fragmentacji cząsteczek DHP, THP i pirydyny w jonizacji inicjowanej elektronami, ale patrzą na nią z różnych perspektyw. Otóż pierwsza hipoteza

dotyczy znaczenia wpływu rodzaju heteroatomu na lokalizację jonizacji. Jest to perspektywa elektronowa, czysto lokalna. Wprost nawiązująca do miejsca, gdzie w cząsteczce dochodzi do pierwotnej jonizacji. Zakłada ona, że to miejsce rozpoczęcia wyrwania elektronu wpływa na dalszy przebieg fragmentacji. Druga hipoteza zakłada bardziej globalne spojrzenie na fragmentację. Koncentruje się na właściwościach strukturalnych badanych cząsteczek. Zakłada, że budowa pierścieni i ich nasycenie wpływają na sposób, w jaki cząsteczki te ulegają fragmentacji.

W szczególności, jonizacja na danym atomie pierścienia prowadzi do osłabienia najbliższego wiązania. Teoretyczna interpretacja widm masowych DHP i THP pokazuje, że powstanie obserwowanych fragmentów musi być związane z jonizacją tych molekuł następującą na atomie tlenu. W przypadku DHP osłabieniu ulega wówczas wiązanie O(1)–C(6) (Podrozdział 7.2.5). THP jest w pełni symetryczną cząsteczką i osłabieniu może ulec wiązanie O(1)–C(6) lub O(1)–C(2) (Podrozdział 7.3.5). Przeprowadzona w Podrozdziale 7.2.5 dyskusja kanałów rozpadu DHP dodatkowo sugeruje, że miejscem jonizacji w tej cząsteczce może być węgiel C(3), prowadząc do osłabienia podwójnego wiązania C(2)=C(3). Wytypowane miejsca jonizacji wyraźnie wskazują, że w cząsteczkach DHP i THP nastąpi otwarcie pierścieni i następnie fragmentacja pseudoliniowych izomerów połączona z jednoczesną migracją wodorów. I tak w rzeczywistości jest – jonami podstawowymi są kationy (DHP- m/z 55, Rysunek 7.2.19.; THP- m/z 41, Rysunek 7.3.25.) będące produktami takiej fragmentacji. W przypadku zderzeń elektronów z aromatyczną pirydyną miejscem jonizacji jest pierścień aromatyczny, a konkretnie orbital π , a nie bezpośrednio heteroatom azotu (Podrozdział 7.1.3). Wyrwany jeden z elektronów π powoduje, że ładunek dodatni rozłożony jest na całym pierścieniu i układ przestaje być aromatyczny, co osłabia stabilizację rezonansową. Wiązania C–N i C=C mogą się wydłużać, tracąc częściowo swój charakter wiązań podwójnych. Przy czym wiązania C–N w pirydynie są szczególnie wrażliwe na utratę aromatyczności. Może to prowadzić do konkurencyjnych procesów albo zerwania pojedynczego wiązania N(1)–C(2), albo C(2)–H. Obserwacja stabilnego jonu macierzystego (m/z 79) jako jonu podstawowego w procesie fragmentacji pirydyny potwierdza opisany mechanizm jonizacji. Ponadto, charakterystyczny obserwowany proces dehydrogenacji sugeruje obecność rezonansowo stabilizowanych struktur zjonizowanej pirydyny, które umożliwiają utrzymanie kationu przy sekwencyjnej utracie atomów wodoru (Rysunek 7.1.3.). Zatem na pierwsze pytanie badawcze brzmiące „Czy lokalizacja jonizacji (na atomie tlenu, azotu, węgla lub pierścieniu) wpływa na preferencyjne ścieżki fragmentacji dla analizowanych cząsteczek?” należy odpowiedzieć twierdząco.

Lokalizacja jonizacji wpływa na preferencyjne ścieżki fragmentacji, gdyż miejsce jonizacji determinuje, które wiązania ulegają osłabieniu, a tym samym determinuje kierunek fragmentacji.

Stopień nasycenia i aromatyczność pierścienia heterocyklicznego wpływają istotnie na mechanizm jego rozpadu podczas jonizacji dysocjacyjnej indukowanej elektronami. Struktury bardziej nienasycone, zwłaszcza aromatyczne, wykazują większą stabilność, co ogranicza fragmentację. Stopień nasycenia związany jest z ilością wiązań podwójnych C=C względem wiązań pojedynczych C-C w pierścieniu. Układ ten determinuje nam strukturę pierścienia badanej cząsteczki heterocyklicznej. Całkowicie nasycony związek THP ma pierścień pozbawiony wiązań podwójnych. W związku z tym każdy atom węgla ma dodatkowo związany atom wodoru. W DHP pojawia się jedno wiązanie C=C. W przeciwieństwie pirydyna charakteryzuje się w pełni sprzężonym układem trzech wiązań podwójnych, tworzącym stabilny, aromatyczny pierścień heterocykliczny.

Analiza widm masowych uzyskanych przy energii elektronów 35, 70 i 100 eV wskazuje, że liczba i rozmieszczenie wiązań podwójnych mają kluczowe znaczenie dla mechanizmu dysocjacji cząsteczki. W przypadku pirydyny, dzięki obecności układu aromatycznego, pierścień wykazuje dużą stabilność, co przejawia się ograniczoną fragmentacją. Widmo masowe tego związku zdominowane jest przez sygnały odpowiadające jonowi macierzystemu oraz charakterystycznemu jonowi $C_4H_4^+$ (Rysunek 7.1.2.), co świadczy o minimalnym rozpadzie pierścienia i dużej stabilności elektronowej. W przypadku DHP i THP w widmach masowych obserwuje się znacznie większą liczbę kationów. THP, jako związek całkowicie nasycony, ulega fragmentacji na więcej mniejszych fragmentów, widocznych w widmach masowych jako liczne sygnały o niskim stosunku m/z (Rysunki: 7.3.2.-7.3.8.). DHP, który zawiera jedno wiązanie podwójne, wykazuje pośrednie zachowanie (Rysunki: 7.2.2. - 7.2.8.). Zwiększający się stopień nasycenia koreluje ze wzrostem liczby sygnałów odpowiadających kationom o niższym stosunku m/z , co wskazuje na intensywniejszą fragmentację. Obserwacje te wynikają z mniejszej stabilności wiązań w pierścieniu nasyconym lub częściowo nienasyconym, w których brak sprzężenia elektronowego zwiększa podatność na dysocjację. Ponadto, w widmie pirydyny zidentyfikowano grupy jonów różniących się o 1 jednostkę m/z , co sugeruje sekwencyjne odrywanie pojedynczych atomów (w analizowanym przypadku – wodorów) od struktur rezonansowo stabilnych (Rysunek 7.1.3.). Zjawisko to możliwe jest wyłącznie w przypadku cząsteczek o silnie sprzężonej i odpornej na fragmentację strukturze pierścienia.

Podsumowując, druga hipoteza (b) (Pytanie 2) mówiąca, że fragmentacja cząsteczek DHP, THP i pirydyny w warunkach jonizacji elektronowej zależy istotnie od struktury i stopnia nasycenia pierścienia heterocyklicznego, znajdując potwierdzenie w analizie widm masowych badanych związków. Struktura sześciocłonowego pierścienia heterocyklicznego oraz jego stopień nasycenia bezpośrednio determinują przebieg jonizacji dysocjacyjnej indukowanej elektronami. Związki aromatyczne wykazują największą stabilność jonów powstałych w wyniku jonizacji i najmniejszą tendencję do fragmentacji, podczas gdy cząsteczki nasycone ulegają dekompozycji w większym stopniu, dając większą różnorodność jonów fragmentacyjnych.

Na potrzeby niniejszej pracy opracowano autorski program komputerowy ThreSpect©, umożliwiający precyzyjne wyznaczanie energii pojawiania się jonów na podstawie danych eksperymentalnych. W ramach badań postawiono roboczą hipotezę (c) dotyczącą jego działania i skuteczności analizy danych eksperymentalnych dotyczących jonizacji i fragmentacji cząsteczek z wykorzystaniem różnych technik spektroskopowych. W niniejszej pracy przedstawiono tylko ogólne założenia oraz architekturę działania programu ThreSpect©, których szczegółowa analiza została zawarta w pracy [146]. Niemniej jednak, w tym miejscu konieczne jest odniesienie się do postawionych pytań badawczych (Pytania: 3, 4 i 5). „Czy zaproponowany algorytm komputerowy rzeczywiście zwiększa precyzję w wyznaczaniu energii pojawiania się jonów w porównaniu do metod konwencjonalnych?”, „Czy algorytm poprawnie identyfikuje punkt pojawienia się jonów dla różnych klas związków chemicznych i różnych technik fragmentacyjnych?”, „Jakie są ograniczenia i zalety algorytmu w porównaniu z istniejącymi rozwiązaniami?”.

Odpowiedź na 3 pytanie jest twierdząca, gdyż w większości przypadków program ThreSpect© zwiększa precyzję otrzymanych energii progowych lub przynajmniej daje wyniki porównywalne z tradycyjnymi metodami (Tabele: 7.1.1., 7.2.4., 7.3.4.). W tym miejscu należy zauważyć, że w pracy [146] przedstawiono jedynie wybrane przykłady wyznaczania energii progowych, mimo że w ramach testów przeanalizowano znacznie więcej przykładów. Dla zilustrowania, podczas jonizacji Ar i O₂ uzyskano bardzo dobrą zgodność dopasowania krzywych do danych eksperymentalnych. Dla Ar⁺ uzyskana energia pojawiania była o 0,14 eV wyższa niż wartość referencyjna, jednakże różnica ta może być tłumaczona ograniczoną rozdzielczością naszego spektrometru elektronowego, a nie błędem algorytmu. Dla cząsteczki O₂⁺ uzyskana energia progowa jest zgodna z wartością spektroskopową i ponadto wykładnik n_W -Wanniera pozostaje zgodny z przewidywaniami teoretycznymi, co również

potwierdza skuteczność programu. Również w przypadku neutralnej dysocjacji izoksazolu i powstawania fragmentów $\text{CH}(A^2\Delta)$ czy $\text{H}(n=3)$ dopasowanie programu dobrze odwzorowało ogólny trend danych, mimo ich większego rozrzutu.

Ponieważ program ThreSpect© został przetestowany na atomach i różnych typach związków chemicznych i przy użyciu różnych technik spektroskopowych, dając spójne i wiarygodne wyniki, dlatego można twierdząco odpowiedzieć na pytanie 4. Przetestowano go na neutralnych i zjonizowanych atomach (np. Ar) oraz na prostych i złożonych, neutralnych i zjonizowanych cząsteczkach (np. O_2^+ , izoksazol). Analizowane fragmenty otrzymano poprzez zastosowanie różnych technik spektroskopowych, między innymi były to: spektrometria masowa jonizacji elektronowej, spektroskopia fluorescencyjna ze wzbudzeniem elektronami, indukowana fotonami spektrometria masowa, indukowana fotonami spektroskopia fluorescencyjna oraz indukowana jonami spektrometria mas i spektroskopia fluorescencyjna. W każdym analizowanym przypadku dopasowania wykonane przez algorytm były dobre lub bardzo dobre i w rezultacie program generował wyniki zgodne z danymi literaturowymi. Ewentualne rozbieżności dawały się racjonalnie wyjaśnić.

Odnosząc się do pytania 5 – „Jakie są ograniczenia i zalety algorytmu w porównaniu z istniejącymi rozwiązaniami?”, można stwierdzić, że do największych zalet programu należy przejrzysty i intuicyjny interfejs przygotowany z myślą o użytkowniku. Program daje możliwość ustawiania parametrów początkowych w szerokim zakresie. Krótki czas analizy jest też niewątpliwym atutem. Bardzo ważną zaletą jest jego szeroka uniwersalność. Działa on dla różnych klas związków chemicznych i technik pomiarowych. Dzięki temu zapewnia dobrą korelację między danymi symulowanymi a eksperymentalnymi. Skutkuje to wynikami zgodnymi z wartościami literaturowymi oraz teoretycznymi przewidywaniami. Do największych ograniczeń należą: wpływ rozdzielczości aparatury eksperymentalnej, który może prowadzić do zawyżenia wartości parametrów dopasowania (np. wykładnika n_w), oraz zależność od jakości danych wejściowych. Skuteczność algorytmu spada przy dużym szumie lub słabej rozdzielczości danych.

Należy jednak podkreślić, że ThreSpect© stanowi efektywne narzędzie wspomagające precyzyjne wyznaczanie energii progowych i nie tylko może być z powodzeniem stosowany w analizach spektrometrycznych, ale także w analizach rezultatów otrzymanych innymi technikami spektroskopowymi.

W momencie, gdy pojawiła się możliwość porównania wyników eksperymentalnych z obliczeniami teoretycznymi, sformułowaliśmy dwie kolejne hipotezy (d i e ze Wstępu) dotyczące tych obliczeń. Dla cząsteczek heterocyklicznych możliwe jest uzyskanie zgodnych z eksperymentem widm fragmentacyjnych poprzez zastosowanie symulacji MD/QCxMS (hipoteza (d)). Dla omawianych cząsteczek możliwe jest uzyskanie zgodnych z eksperymentem przekrojów czynnych poprzez zastosowanie metod uczenia maszynowego (ML) – sztucznej inteligencji (hipoteza (e)). Hipoteza (d) była podstawą do postawienia kolejnych czterech pytań 6–9.

Odpowiedzi na cztery pytania badawcze (6–9) umożliwiły weryfikację hipotezy (d). W 6 pytamy się: na ile symulacje MD/QCxMS są w stanie odtworzyć widma fragmentacyjne zgodne z wynikami eksperymentalnymi dla badanych cząsteczek? Symulacje QCxMS pozwalają na odtworzenie widm masowych obu związków z dobrą zgodnością jakościową w zakresie lokalizacji głównych sygnałów oraz ich wzajemnej intensywności między grupami pików (*inter-group intensities*) (DHP – Rysunki: 7.2.8., Z.D.14.–Z.D.17., Tabele: 7.2.1., Z.D.1.; THP – Rysunki: 7.3.8., Z.E.21., Z.E.22., Tabele: 7.3.1., Z.E.1.). Wszystkie zarejestrowane intensywne sygnały pojawiają się w widmach symulowanych. Główna struktura widm bez względu na energię zderzeń została poprawnie odwzorowana. Wystarczy tu chociażby porównać widma masowe DHP i THP uzyskane dla 100 eV (DHP – Rysunek 7.2.8.; THP – Rysunek 7.3.8.). W widmach tych zadowalająco udało się odtworzyć kolejność głównych grup sygnałów według intensywności, oczywiście przy odpowiednim doborze parametrów symulacji (E_{imp} , T_{init} , IEE). Wskazuje to na dużą użyteczność metody w interpretacji ogólnej charakterystyki widm masowych.

Z 6 pytaniem ściśle wiąże się pytanie 7: jakie są różnice między widmami symulowanymi a eksperymentalnymi dla badanych cząsteczek? Największe rozbieżności dotyczą intensywności sygnałów wewnątrz poszczególnych grup pików (*intra-group intensities*), które okazały się trudne do poprawnego odwzorowania. Przykładowo, dla DHP największe odchylenie dotyczy przesunięcia największego sygnału z m/z 55 (eksperyment) na m/z 56 (symulacja) (Rysunek 7.2.8.), co przypisano niedoszacowaniu rozerwania wiązań C–H w fragmencie $C_3H_4O^+$. Podobnie, w widmie masowym THP fragment m/z 41 jest najintensywniejszy (100 %), podczas gdy w widmie teoretycznym osiąga jedynie 16,3 % (Rysunek 7.3.8.). Fragment o m/z 45 ma 75,5 % intensywności w eksperymencie, lecz tylko 3,8 % w obliczeniach, co wskazuje na istotną rozbieżność (Tabela 7.3.1.). Dodatkowo, w przypadku obu molekuł sygnał m/z 28

jest w symulacjach systematycznie przeszacowany (DHP – Tabela 7.2.1.; THP – Tabela 7.3.1.).

Z kolei 8 pytanie dotyczy zdolności symulacji do przewidywania rzadkich lub nietypowych fragmentów widma masowego. Symulacje QCxMS wykrywają również fragmenty o niskiej intensywności, choć nie wszystkie były uwzględniane w tabelach z powodu ich zbyt niskiego udziału. Co istotne, metoda oparta jest na statystycznej dynamice molekularnej i nie uwzględnia niestatystycznych ścieżek reakcji, przez co część rzadkich fragmentów obserwowanych eksperymentalnie nie jest przewidywana teoretycznie (DHP – fragment o m/z 16, 25, 36, 37, 49, 50; THP – fragmenty o m/z 12, 24, 25, 36, 37, 38, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 64, 65, 66, 67, 68). Badania Wanga i wsp. [168] jasno pokazują, że aż 37 % jonów obserwowanych eksperymentalnie nie znajduje odpowiedników w teoretycznych przewidywaniach. Zjawisko to przypisuje się reakcjom z przebudową strukturalną, nie uwzględnionym w modelu.

Chcąc lepiej zrozumieć różnice między wynikami symulacji a eksperymentem, zadano kolejne, 9 pytanie badawcze: w jakim stopniu warunki symulacji (czas, energia, model teoretyczny) wpływają na zgodność z eksperymentem? Parametry użyte w symulacjach QCxMS mają istotny wpływ na zgodność wyników teoretycznych z danymi doświadczalnymi. Odpowiednie dostrojenie energii zderzenia wiązki jonizującej (E_{imp}), temperatury początkowej (T_{init}), wewnętrznej energii wzbudzenia (IEE) oraz liczby analizowanych trajektorii umożliwiło odwzorowanie struktury intensywności grup sygnałów w widmach masowych dla różnych energii (DHP – Rysunki: 7.2.8., Z.D.14.–Z.D.17.; THP – Rysunki: 7.3.8., Z.E.21., Z.E.22.). Jak pokazaliśmy na przykładzie DHP, zwiększenie T_{init} do 700 K i IEE do 1.0 eV/atom, liczby trajektorii z 250 (Rysunek Z.D.17.) do 1000 (Rysunek 7.2.1.) poprawiło zgodność z eksperymentem. Dodatkowo, kluczowe dla poprawnego odwzorowania widm okazało się całkowite wyłączenie wtórnej fragmentacji (parametr $maxsec = 0$). Takie podejście pozwoliło uniknąć dalszej fragmentacji pierwotnych fragmentów, przez co ich rozkład miał charakter statystyczny. Chociaż w przypadku cząsteczki THP użyto już zoptymalizowanych parametrów programu, nadal zgodność z doświadczeniem była zaledwie jakościowa (Rysunek 7.3.8.). Należy ponadto zauważyć, że zastosowanie bardziej zaawansowanych metod *ab initio* (PBE0/def2-SVP) (Rysunek Z.D.17.) nie poprawiło wyników, a jedynie znacząco zwiększyło czas obliczeń, co czyni je nieefektywnymi w przypadku nawet stosunkowo niewielkich cząsteczek, jakimi są sześciocząłonowe cząsteczki heterocykliczne.

Hipoteza (d) znajduje częściowe potwierdzenie. Dla sześciocząłonowych cząsteczek heterocyklicznych, takich jak DHP i THP, możliwe jest uzyskanie

zgodnych z eksperymentem widm fragmentacyjnych przy użyciu metody QCxMS, o ile zgodność odnosi się do głównej struktury widma i rozkładu intensywności między grupami sygnałów. Jednak dokładne odwzorowanie szczegółów widma oraz obecność nietypowych fragmentów wciąż pozostają ograniczeniem metody i mogą wymagać dalszego rozwoju modeli uwzględniających niestatystyczne kanały fragmentacji.

Jeśli chodzi o drugą hipotezę (e), związaną z technikami obliczeniowymi, sformułowaliśmy w jej ramach następujące pytania badawcze (10, 11): „Czy modele oparte na uczeniu maszynowym mogą efektywnie przewidywać przekroje czynne dla badanych cząsteczek z dokładnością porównywalną do danych eksperymentalnych?, „Czy model wytrenowany na jednej grupie związków można zastosować do przewidywania przekrojów czynnych dla innych klas cząsteczek?”.

Modele oparte na uczeniu maszynowym wykazują potencjał w przewidywaniu przekrojów czynnych na jonizację, jednak ich skuteczność zależy istotnie od klasy związków chemicznych, dla których są stosowane. Efektywność modeli ML w przewidywaniu przekrojów czynnych jest wysoka dla cząsteczek podobnych do tych użytych w treningu [163]. W analizowanym przez nas przypadku wykorzystano trójwarstwową sieć neuronową wytrenowaną na zbiorze 25 cząsteczek zawierających atomy C, H, N, O, z uwzględnieniem ich potencjałów jonizacyjnych. Model ten, po intensywnym uczeniu (400 000 epok było wystarczających do osiągnięcia zbieżności i dawało wyniki porównywalne do dłuższego treningu), osiągał ogólnie dobre dopasowania. Dla wielu cząsteczek przewidywane wartości przekrojów czynnych znajdowały się w granicach 30 %, a często nawet 10 % względem danych eksperymentalnych, co omówiono w pracy [163]. Jednakże, w przypadku cząsteczek DHP i THP, model ML wykazał wyraźne rozbieżności względem eksperymentu (DHP – Rysunek 7.2.13., Tabela 7.2.3.; THP – Rysunek 7.3.13., Tabela 7.3.3.). Dla DHP teoretyczny przekrój czynny był o około 50 % zaniżony, natomiast dla THP – ponad dwukrotnie zawyżony w stosunku do wartości zmierzonych doświadczalnie. W obu analizowanych przypadkach zaobserwowano też istotne rozbieżności między uzyskanym kształtem krzywych, a rzeczywistymi profilami zmierzonymi eksperymentalnie. Tego rodzaju niezgodności mogą wynikać z następujących czynników. Po pierwsze, sieć neuronowa została wytrenowana na bardzo ograniczonym zestawie danych wejściowych. Uproszczone dane wejściowe nie uwzględniały geometrii przestrzennej, elektronowej struktury molekularnej, ani subtelnych efektów związanych z rezonansami, czy miejscem jonizacji cząsteczek użytych do treningu. Dla cząsteczek różniących się znacznie od tych zawartych w zbiorze

treningowym, model może mieć więc ograniczoną zdolność transferu przewidywań, czyli generalizacji wartości przekrojów czynnych. A jeśli już model przewiduje wartości liczbowe przekrojów (np. z błędem 10–30 %), to nie odwzorowuje on precyzyjnie lokalnych ekstremów, kształtu krzywych lub ich nachylenia (patrz Ref. [163]). Wynika to stąd, że model ML użyty w tej pracy nie został zoptymalizowany specjalnie pod kątem wiernego odtworzenia kształtu krzywych, lecz raczej do przewidywania wartości przekrojów czynnych na jonizację przy ściśle określonych wartościach energii padających elektronów. Jak już wspominaliśmy wyżej, te właściwości funkcji są istotne w pobliżu progów jonizacji lub w obszarach, gdzie zachodzą zmiany dominujących mechanizmów zderzeń.

Można zatem przyjąć, że modele ML, choć obiecujące i wydajne obliczeniowo, nie zapewniają jeszcze ogólnej możliwości transferu predykcji między różnymi klasami cząsteczek. Jest to szczególnie widoczne, jeśli dana klasa molekuł nie była odpowiednio reprezentowana w zbiorze treningowym. Pomimo zgodności rzędu wielkości przekrojów czynnych na jonizację, przewidywania oparte na modelu uczenia maszynowego nie są zgodne z eksperymentem w sensie ilościowym w przypadku cząsteczek heterocyklicznych, takich jak DHP i THP (DHP – Tabela 7.2.3.; THP – Tabela 7.3.3.). Zgodność taką potencjalnie będzie można uzyskać poprzez odpowiednie dostosowanie lub rozszerzenie zbioru treningowego.

Podsumowując dotychczasowe rozważania, stwierdzić należy, iż trzy pierwsze hipotezy zostały przez nas potwierdzone. Czwarta, dotycząca symulacji dynamiki molekularnej, znalazła potwierdzenie jedynie w ograniczonym zakresie. Natomiast piąta hipoteza, związana z przewidywaniem przekrojów czynnych za pomocą metod sztucznej inteligencji, została w niniejszej pracy obalona (przynajmniej na obecnym etapie rozwoju modelu uczenia maszynowego).

Bibliografia

- [1] W. Danikiewicz, *Spektrometria mas podstawy i zastosowania*, wyd. 1, Warszawa: Wydawnictwo Naukowe PWN SA, **2020**. ISBN: 978-83-01-21385-5
- [2] C. Ramsauer, "Über den Wirkungsquerschnitt der Gasmoleküle gegenüber langsamen Elektronen," *Ann. d. Phys.*, vol. 64, pp. 513 – 540, **1921**, doi: <https://doi.org/10.1002/andp.19213690603>.
- [3] M. Zubek, "Zderzenia elektronowe w spektroskopii stanów wzbudzonych cząsteczek," *POSTĘPY Fizyki*, vol. 71, pp. 26 – 33, **2020**.
- [4] W. K. Röntgen, *O nowym rodzaju promieni*. Warszawa: Księgarnia Teodora Paprockiego i S-ki, **1896**. ISBN: 0029-540X
- [5] S. Ghosh *et al.*, "Electron impact ionization of 1-butanol: II. Total ionization cross sections and appearance energies," *Int. J. Mass Spectrom.*, vol. 430, pp. 44 – 51, **2018**, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijms.2018.03.012>.
- [6] D. B. Dias and L. G. de Andrade e Silva, "Polyethylene foams cross-linked by electron beam," *Radiat. Phys. Chem.*, vol. 76, pp. 1696 – 1697, **2007**, doi: <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2007.02.089>.
- [7] E. Krishnakumar, "Electron controlled chemistry," *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 185, pp. 1 – 8, **2009**, doi: <https://doi.org/10.1088/1742-6596/185/1/012022>.
- [8] Y. Zhang *et al.*, "Formation of H₃⁺ from hydrocarbon dications induced by collisions with charged particles," *Phys. Rev. A*, vol. 100, pp. 052706–1 – 052706–5, **2019**, doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.100.052706>.
- [9] M. Sainsbury, *Chemia związków heterocyklicznych*. Warszawa: Wydawnictwo Naukowe PWN SA, **2009**. ISBN: 978-83-01-15620-6
- [10] T. J. Wąsowicz, "Autoreferat." (dostęp 01.09.2021): <https://www.ck.gov.pl/promotion/id/15926/type/l.html>,
- [11] R. McWeeny, *Coulsona wiązania chemiczne*, wyd. 3, Warszawa: Państwowe Wydawnictwo Naukowe, **1987**. ISBN: 83-01-07420-5
- [12] M. V. Ivanov, A. I. Krylov, and S. Zilberg, "Long-Range N-N Bonding by Rydberg Electrons," *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 11, no. 6, pp. 2284 – 2290, **2020**, doi: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.0c00396>.
- [13] N. Zuber *et al.*, "Observation of a molecular bond between ions and Rydberg atoms," *Nature*, vol. 605, no. 7910, pp. 453 – 456, **2022**, doi: <https://doi.org/10.1038/s41586-022-04577-5>.
- [14] J. Simons, "Do not forget the Rydberg orbitals," *J. Chem. Phys.*, vol. 156, no. 10, pp. 100901–1 – 100901–9, **2022**, doi: <https://doi.org/10.1063/5.0084574>.
- [15] K. Pigoń and Z. Ruziewicz, *Chemia fizyczna 2 Fizykochemia molekularna*. Warszawa: Wydawnictwo Naukowe PWN SA, **2012**. ISBN: 978-83-01-14568-2
- [16] "Energie wiązań chemicznych." (dostęp 29.01.2025): <https://www2.chemistry.msu.edu/faculty/reusch/virttxtjml/react2.htm#rx6>

- [17] W. M. Hayens, *Handbook of chemistry and physics*. CRC Press, **2017**. ISBN: 13: 978-1-4987-5429-3
- [18] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, and R. Taylor, "Tables of Bond Lengths determined by X-Ray and Neutron Diffraction. Part 1. Bond Lengths in Organic Compounds," *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II*, no. 12, pp. 1 – 19, **1987**, doi: <https://doi.org/10.1039/P29870000051>.
- [19] J. A. Joule and K. Mills, *Heterocyclic Chemistry*, wyd. 5, John Wiley & Sons Ltd, **2010**. ISBN: 978-1-405-13300-5
- [20] A. R. Katritzky and A. J. Boulton, *Advances in heterocyclic chemistry*, vol. 23. Academic Press, **1978**. ISBN: 0-12-020623-4
- [21] K. Małek, *Spektroskopia oscylacyjna od teorii do praktyki*, wyd. 1, Warszawa: Wydawnictwo Naukowe PWN SA, **2016**. ISBN: 978-83-01-18826-9
- [22] C. Musiał, A. Kuban-Jankowska, and M. Gorska-Ponikowska, "Beneficial Properties of Green Tea Catechins," *Int. J. Mol. Sci.*, vol. 21, pp. 1 – 11, **2020**, doi: <https://doi.org/10.3390/ijms21051744>.
- [23] L.-S. Tran, O. Herbinet, H.-H. Carstensen, and F. Battin-Leclerc, "Chemical kinetics of cyclic ethers in combustion," *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 92, pp. 1 – 291, **2022**, doi: <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2022.101019>.
- [24] Boudaïffa B, P. Cloutier, D. Hunting, M. A. Huels, and L. Sanche, "Resonant formation of DNA strand breaks by low-energy (3 to 20 eV) electrons," *Science (80-.)*, vol. 287, pp. 1658 – 1660, **2000**, doi: <https://doi.org/10.1126/science.287.5458.1658>.
- [25] Z. Deng, I. Bald, E. Illenberger, and M. A. Huels, "Beyond the Bragg Peak: Hyperthermal Heavy Ion Damage to DNA Components," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 95, pp. 153201–1 – 153201–4, **2005**, doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.95.153201>.
- [26] J. de Vries, R. Hoekstra, R. Morgenstern, and T. Schlathölter, "Charge Driven Fragmentation of Nucleobases," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 91, pp. 053401–1 – 053401–4, **2003**, doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.91.053401>.
- [27] T. J. Wąsowicz, A. Kivimäki, D. Cetone, and R. Richter, "Vacuum ultraviolet photoionization and ionic fragmentation of the isoxazole molecules," *Int. J. Mass Spectr.*, vol. 449, pp. 1 – 33, **2020**, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijms.2019.116276>.
- [28] S. SenGupta, H. P. Upadhyaya, A. Kumar, P. D. Naik, and P. Bajaj, "Dynamics of OH radical generation in laser-induced photodissociation of tetrahydropyran at 193 nm", *J. Chem. Phys.*, vol. 124, pp. 024305–1 – 024305–7, **2006**, doi: <https://doi.org/10.1063/1.2149378>.
- [29] D. W. Lachenmeier, "Furan in Coffee Products: A Probabilistic Exposure Estimation," *Coffee in Health and Disease Prevention*, San Diego: Academic Press, **2015**, ch. 98, pp. 887 – 893. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409517-5.00098-X>.
- [30] L.-S. Tran *et al.*, "Pyrolysis and combustion chemistry of tetrahydropyran: Experimental modeling study," *Combust. Flame*, vol. 162, pp. 4283 – 4303, **2015**, doi: <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2015.07.030>.
- [31] A. Carlsson *et al.*, "Prediction of designer drugs: synthesis and spectroscopic analysis of synthetic cannabinoid analogues of 1*H*-indol-3-yl(2,2,3,3-tetramethylcyclopropyl)methanone and 1*H*-indol-3-yl(adamantan-1-yl)methanone,"

Drug Test Anal., vol. 8, pp. 1015 – 1029, **2015**, doi: <https://doi.org/10.1002/dta.1904>.

- [32] S. Gruet, O. Pirali, A. L. Steber, and M. Schnell, "The structural determination and skeletal ring modes of tetrahydropyran," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 21, pp. 3016 – 3023, **2019**, doi: <https://doi.org/10.1039/C8CP06204H>.
- [33] N. M. Nasir, K. Ermanis, and P. A. Clarke, "Strategies for the construction of tetrahydropyran rings in the synthesis of natural products," *Org. Biomol. Chem.*, vol. 12, pp. 3323 – 3335, **2014**, doi: <https://doi.org/10.1039/c4ob00423j>.
- [34] B. Ballesteros, A. A. Ceacero-Vega, A. Garzón, E. Jiménez, and J. Albaladejo, "Kinetics and mechanism of the tropospheric reaction of tetrahydropyran with Cl atoms," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 208, pp. 186 – 194, **2009**, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2009.09.014>.
- [35] B. Rotavera *et al.*, "Influence of oxygenation in cyclic hydrocarbons on chain-termination reactions from $R + O_2$: tetrahydropyran and cyclohexane," *Proc. Combust. Inst.*, vol. 36, pp. 597 – 606, **2017**, doi: <https://doi.org/10.1016/j.proci.2016.05.020>.
- [36] C. Szmytkowski and E. Ptasińska-Denga, "Total electron-scattering cross section measurements for tetrahydropyran, $(CH_2)_5O$, molecules," *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.*, vol. 44, pp. 1 – 5, **2011**, doi: <https://doi.org/10.1088/0953-4075/44/1/015203>.
- [37] F. Xu *et al.*, "Asymmetric Synthesis of Highly Functionalized Tetrahydropyran DPP-4 Inhibitor," *Org. Lett.*, vol. 16, pp. 5422 – 5425, **2014**, doi: <https://doi.org/10.1021/ol502661g>.
- [38] H. Fuwa, "Contemporary Strategies for the Synthesis of Tetrahydropyran Derivatives: Application to Total Synthesis of Neopeltolide, a Marine Macrolide Natural Product," *Mar. Drugs*, vol. 14, pp. 1 – 40, **2016**, doi: <https://doi.org/10.3390/md14040065>.
- [39] J. I. Bowen, L. Wang, M. P. Crump, and C. L. Willis, "Ambruticins: tetrahydropyran ring formation and total synthesis," *Org. Biomol. Chem.*, vol. 19, pp. 6210 – 6215, **2021**, doi: <https://doi.org/10.1039/d1ob00883h>.
- [40] J.-C. Lizardo-Huerta, B. Sirjean, P.-A. Glaude, and R. Fournet, "Pericyclic reactions in ether biofuels," *Proc. Combust. Inst.*, vol. 36, pp. 569 – 576, **2017**, doi: <https://doi.org/10.1016/j.proci.2016.07.035>.
- [41] K. Iino, S. Takeya, and R. Ohmura, "Characterization of clathrate hydrates formed with CH_4 or CO_2 plus tetrahydropyran," *Fuel*, vol. 122, pp. 270 – 276, **2014**, doi: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.01.040>.
- [42] M.-A. Hiebel, B. Pelotier, P. Goekjian, and O. Piva, "2,6-Disubstituted Tetrahydropyrans by Tandem Cross-Metathesis/ Iodocyclisation," *Eur. J. Org. Chem.*, pp. 713 – 720, **2008**, doi: <https://doi.org/10.1002/ejoc.200700902>.
- [43] M. Kodera, S. Takeyam, M. Lassiège, S. Alavi, and R. Ohmura, "Characterization of clathrate hydrate formed in $H_2 + CO_2 +$ tetrahydropyran + water system as carbon capture materials," *Fuel*, vol. 295, pp. 1 – 7, **2021**, doi: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.120593>.
- [44] M. Cueto, J. Darias, J. Rovirosa, and A. San Martín, "Tetrahydropyran Monoterpenes from *Plocamium cartilagineum* and *Pantoneura plocamioides*," *J. Nat. Prod.*, vol. 61, pp. 1466 – 1468, **1998**, doi: <https://doi.org/10.1021/np9800093>.
- [45] N. J. Labbe, V. Seshadri, T. Kasper, N. Hansen, P. Oßwald, and P. R. Westmoreland, "Flame

chemistry of tetrahydropyran as a model heteroatomic biofuel," *Proc. Combust. Inst.*, vol. 34, pp. 259 – 267, **2013**, doi: <https://doi.org/10.1016/j.proci.2012.07.027>.

- [46] N. Li *et al.*, "Large-Scale Synthesis of Chiral Tetrahydropyran via Asymmetric Allylation Catalyzed by (*S*)-3,3'-Cl₂-BINOL," *Org. Process Res. Dev.*, vol. 26, pp. 2973 – 2978, **2022**, doi: <https://doi.org/10.1021/acs.oprd.2c00258>.
- [47] P. Besada, T. Costas, and C. Teran, "Complete assignment of the ¹H and ¹³C NMR spectra of *cis* and *trans* isonucleoside derivatives of purine with a tetrahydropyran ring," *Magn. Reson. Chem.*, vol. 48, pp. 483 – 485, **2010**, doi: <https://doi.org/10.1002/mrc.2589>.
- [48] P. Kirsch and D. Maillard, "A Convenient Synthetic Route to Tetrahydropyran-Based Liquid Crystals," *Eur. J. Org. Chem.*, vol. 2006, pp. 3326 – 3331, **2006**, doi: <https://doi.org/10.1002/ejoc.200600160>.
- [49] P. Dagaut, M. McGuinness, J. M. Simmie, and M. Cathonnet, "The Ignition and Oxidation of Tetrahydropyran: Experiments and Kinetic Modeling," *Combust. Sci. Technol.*, vol. 129, pp. 1 – 16, **1997**, doi: <https://doi.org/10.1080/00102209708935717>.
- [50] R. G. Dastidar *et al.*, "Catalytic production of tetrahydropyran (THP): a biomass-derived, economically competitive solvent with demonstrated use in plastic dissolution," *Green Chem.*, vol. 24, pp. 9101 – 9113, **2022**, doi: <https://doi.org/10.1039/d2gc03475a>.
- [51] T. A. Ford, "An *ab initio* study of some halogen-bonded complexes containing cyclic ethers," *An Int. J. Interface Between Chem. Phys.*, vol. 119, pp. 1 – 13, **2021**, doi: <https://doi.org/10.1080/00268976.2021.1919326>.
- [52] U. Koert, "Synthesis and Use of Tetrahydrofuran- and Tetrahydropyran-Amino Acids," *J. Prakt. Chem.*, vol. 342, pp. 325 – 333, **2000**, doi: [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3897\(200004\)342:4<325::AID-PRAC325>3.0.CO;2-Q](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3897(200004)342:4<325::AID-PRAC325>3.0.CO;2-Q).
- [53] Y. Liao *et al.*, "Eco-Friendly Tetrahydropyran Enables Weakly Solvating '4S' Electrolytes for Lithium-Metal Batteries," *Adv. Energy Mater.*, vol. 13, pp. 1 – 10, **2023**, doi: <https://doi.org/10.1002/aenm.202301477>.
- [54] G. L. Beretta and F. Zunino, "Molecular mechanisms of anthracycline activity," *Top. Curr. Chem.*, vol. 283, pp. 1 – 19, **2007**, doi: https://doi.org/10.1007/128_2007_3.
- [55] L. Kahovec and R. W. F. Kohlrausch, "Studien zum RAMAN-Effekt. Mitteilung LXII. Heterocyclische Sechser-Ringe," *Z. Phys. Chem.*, vol. 35B, pp. 29 – 41, **1937**, doi: <https://doi.org/10.1515/zpch-1937-3505>.
- [56] D. A. Ramsay, "Infra-red absorption spectrum and structure of trioxane," *Y. Hirshb.*, vol. 44, pp. 289 – 295, **1948**, doi: <https://doi.org/10.1039/TF9484400289>.
- [57] L. W. Pickett, N. J. Hoeflich, and T.-C. Liu, "The Vacuum Ultraviolet Absorption Spectra of Cyclic Compounds. II. Tetrahydrofuran, Tetrahydropyran, 1,4-Dioxane and Furan," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 73, pp. 4865 – 4869, **1951**, doi: <https://doi.org/10.1021/ja01154a117>.
- [58] M. Tamres and M. Brandon, "The Iodine Complexes of Some Saturated Cyclic Ethers.^{1,2} II. The Ultraviolet Region," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 82, pp. 2134 – 2138, **1960**, doi: <https://doi.org/10.1021/ja01494a011>.
- [59] H. M. Pickett and H. L. Stauss, "Vibrational Spectra and Potential Functions of Cyclohexane and Related Oxanes," *J. Chem. Phys.*, vol. 53, pp. 376 – 388, **1970**, doi: <https://doi.org/10.1063/1.1673791>.

- [60] A. R. Ionescu, A. Berces, M. Z. Zgierski, D. M. Whitfield, and T. Nukada, "Conformational Pathways of Saturated Six-Membered Rings. A Static and Dynamical Density Functional Study," *J. Phys. Chem. A*, vol. 109, pp. 8096 – 8105, **2005**, doi: <https://doi.org/10.1021/jp052197t>.
- [61] J. D. Builth-Williams *et al.*, "A dynamical (e,2e) investigation of the structurally related cyclic ethers tetrahydrofuran, tetrahydropyran, and 1,4- dioxane," *J. Chem. Phys.*, vol. 139, pp. 034306–1 – 034306–8, **2013**, doi: <https://doi.org/10.1063/1.4813237>.
- [62] M. Xie, Y. Matsuda, and A. Fujii, "Infrared Spectroscopic Investigation of Photoionization-Induced Acidic C–H Bonds in Cyclic Ethers," *J. Phys. Chem. A*, vol. 119, pp. 5668 – 5675, **2015**, doi: <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.5b03406>.
- [63] R. C. Cass, S. E. Fletcher, C. T. Mortimer, H. D. Springall, and T. R. White, "281. Heats of combustion and molecular structure. Part V The Mean Bond Energy Term for the C-O Bond in Ethers, and the Structures of Some Cyclic Ehers," *J. Chem. Soc.*, pp. 1406 – 1410, **1958**, doi: <https://doi.org/10.1039/JR9580001406>.
- [64] T. A. Ford, "The evolution of the structural, vibrational and electronic properties of the cyclic ethers – on ring size. An *ab initio* study," *J. Mol. Struct.*, vol. 1073, pp. 125 – 133, **2014**, doi: <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2014.03.064>.
- [65] J. E. Collin and G. Conde-Caprace, "Ionization and Dissociation of Cyclic Ethers by Electron Impact," *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, vol. 1, pp. 213 – 225, **1968**, doi: [https://doi.org/10.1016/0020-7381\(68\)85001-6](https://doi.org/10.1016/0020-7381(68)85001-6).
- [66] D. A. Sweigart and D. W. Turner, "Lone Pair Orbitals and Their Interactions Studied by Photoelectron Spectroscopy. II. Equivalent Orbitals in Saturated Oxygen and Sulfur Heterocycles," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 94, pp. 5599 – 5603, **1972**, doi: <https://doi.org/10.1021/ja00771a012>.
- [67] A. A. Scala, D. Nguyen, W. Rourke, and M. Caputo, "The gas phase radiolysis and vacuum ultraviolet photolysis of heterocyclic organic compounds," (*Worcester Polytech. Inst. MA*), *Prog. Rap. No. (DOE/ER/)*03569-TI, pp. 1 – 17, **1980**.
- [68] A. D. Baker, G. Horozoglu Armen, and S. Funaro, "Orbital Levels of Crown Ethers and Related Macrocycles studied by Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy ; Relationship to Complexation Studies," *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.*, pp. 2519 – 2523, **1983**, doi: <https://doi.org/10.1039/DT9830002519>.
- [69] A. Souza Barbosa and M. H. F. Bettega, "Elastic scattering of low-energy electrons by tetrahydropyran," *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 635, pp. 1 – 6, **2015**, doi: <https://doi.org/10.1088/1742-6596/635/1/012016>.
- [70] A. C. Doner *et al.*, "Vacuum-ultraviolet absorption cross-sections of functionalized cyclic hydrocarbons: Six-membered rings," *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.*, vol. 236, pp. 1 – 23, **2019**, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2019.106603>.
- [71] A. Röder, A. B. Skov, A. E. Boguslavskiy, R. Laustend, and A. Stolow, "VUV excited-state dynamics of cyclic ethers as a function of ring size," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 22, pp. 26241 – 26254, **2020**, doi: <https://doi.org/10.1039/D0CP04292G>.
- [72] A. L. Koritzke *et al.*, "Fragmentation mechanisms from electron-impact of complex cyclic ethers formed in combustion," *Int. J. Mass Spectrom.*, vol. 454, pp. 1 – 36, **2020**, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijms.2020.116342>.
- [73] H. E. Breed, G. Gundersen, and R. Seip, "The molecular structure of gaseous

- tetrahydropyran," *Acta Chem. Scand. A*, vol. 33, pp. 225 – 233, **1979**, doi: <https://doi.org/10.3891/acta.chem.scand.33a-0225>.
- [74] "Energia jonizacji tetrahydro-2H-piranu, NIST." (dostęp 06.08.2022): <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C142687&Mask=20#Ion-Energetics>
- [75] M. Bloch, F. Brogli, E. Heilbronner, T. B. Jones, H. Prinzbach, and O. Schweikert, "Photoelectron Spectra of Unsaturated Oxides. I. 1,4 – Dioxin and Related Systems," *Helv. Chim. Acta*, vol. 61, pp. 1388 – 1398, **1978**, doi: <https://doi.org/10.1002/hlca.19780610422>.
- [76] J. Li *et al.*, "Synthesis of biscoumarin and dihydropyran derivatives with promising antitumor and antibacterial activities," *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, vol. 25, pp. 5520 – 5523, **2015**, doi: <https://doi.org/10.1016/j.bmcl.2015.10.063>.
- [77] P. W. Smith *et al.*, "Dihydropyrancarboxamides related to Zanamivir: A new series of inhibitors of influenza virus sialidases. 1. Discovery, synthesis, biological activity, and Structure–Activity relationships of 4-guanidino- and 4-amino-4H-pyran-6-carboxamides," *J. Med. Chem.*, vol. 41, pp. 787 – 797, **1998**, doi: <https://doi.org/10.1021/jm970374b>.
- [78] J. Kaplan *et al.*, "Discovery of 3,6-dihydro-2H-pyran as a morpholine replacement in 6-aryl-1H-pyrazolo[3,4-*d*]pyrimidines and 2-arylthieno[3,2-*d*]pyrimidines: ATP-competitive inhibitors of the mammalian target of rapamycin (mTOR)," *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, vol. 20, pp. 640 – 643, **2010**, doi: <https://doi.org/10.1016/j.bmcl.2009.11.050>.
- [79] H. Y. Zhou, F. Q. Dong, X. L. Du, Z. K. Zhou, and H. R. Huo, "Antitumor activities of biscoumarin and dihydropyran derivatives," *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, vol. 26, pp. 3876 – 3880, **2016**, doi: <https://doi.org/10.1016/j.bmcl.2016.07.023>.
- [80] M. J. Han, K. B. Choi, J. P. Chae, B. S. Hahn, and W. Y. Lee, "Syntheses and Biological Activity of Poly(methyl 3,4-dihydro-2H-pyran-2-carboxylate-alt-maleic anhydride) Derivative," *J. Bioact. Compat. Polym.*, vol. 5, pp. 80 – 88, **1990**, doi: <https://doi.org/10.1177/088391159000500108>.
- [81] M. Y. Ievlev, O. V. Ershov, M. Y. Belikov, A. G. Milovidova, V. A. Tafeenko, and O. E. Nasakin, "Diastereoselective synthesis of 3,4-dihydro-2H-pyran-4-carboxamides through an unusual regiospecific quasi-hydrolysis of a cyano group," *Beilstein J. Org. Chem.*, vol. 12, pp. 2093–2098, **2016**, doi: <https://doi.org/10.3762/bjoc.12.198>.
- [82] W. D. Silva, Y. Zou, L. M. Hanks, J. M. S. Bento, and J. G. Millar, "A Novel Trisubstituted Tetrahydropyran as a Possible Pheromone Component for the South American Cerambycid Beetle *Macropophora accentifer*," *J. Chem. Ecol.*, vol. 48, pp. 569 – 582, **2022**, doi: <https://doi.org/10.1007/s10886-022-01362-6>.
- [83] B. Richichi, C. Lunghi, A. Papakyriakou, O. Francesconi, and C. Nativi, "Sialyloxenitols as precursors for new analogues of sialidase inhibitors," *Pure Appl. Chem.*, vol. 85, pp. 1803 – 1811, **2013**, doi: <http://doi.org/10.1351/PAC-CON-12-11-08>.
- [84] L. J. Bremner, M. G. Curtis, and I. C. Walker, "Electronic States of Some Simple Ethers Studied by Vacuum Ultraviolet Absorption and Near-threshold Electron Energy-loss Spectroscopy," *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, vol. 87, pp. 1049 – 1055, **1991**, doi: <https://doi.org/10.1039/FT9918701049>.
- [85] D. W. Kang, D. K. Yoon, and C. H. Kwon, "Conformational potential energy surfaces and

cationic structure of 3,4-dihydro-2*H*-pyran by VUV-MATI spectroscopy and Franck-Condon fitting," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 22, pp. 27673 – 27680, **2020**, doi: <https://doi.org/10.1039/D0CP05193D>.

- [86] "Energia jonizacji 3,4-dihydro-2*H*-piranu, NIST." (dostęp 06.08.2022): <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C110872&Units=SI&Mask=20#Ion-Energetics>
- [87] T. J. Wąsowicz, A. Kivimäki, M. Coreno, and M. Zubek, "Formation of CN ($B^2\Sigma^+$) radicals in the vacuum-ultraviolet photodissociation of pyridine and pyrimidine molecules," *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.*, vol. 47, pp. 1 – 10, **2014**, doi: <https://doi.org/10.1088/0953-4075/47/5/055103>.
- [88] T. J. Wąsowicz, I. Dąbkowska, A. Kivimäki, M. Coreno, and M. Zubek, "Elimination and migration of hydrogen in the vacuum-ultraviolet photodissociation of pyridine molecules," *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.*, vol. 50, pp. 1 – 9, **2017**, doi: <https://doi.org/10.1088/1361-6455/50/1/015101>.
- [89] C. Szmytkowski, S. Stefanowska, N. Tańska, B. Żywicka, E. Ptasińska-Denga, and P. Możejko, "Cross sections for electron collision with pyridine [C_5H_5N] molecule," *Mol. Phys.*, vol. 117, pp. 395 – 403, **2018**, doi: <https://doi.org/10.1080/00268976.2018.1517908>.
- [90] I. Linert and M. Zubek, "Electron energy-loss spectroscopy of excited states of the pyridine molecules," *Eur. Phys. J. D*, vol. 70, pp. 1 – 8, **2016**, doi: <https://doi.org/10.1140/epjd/e2016-60715-7>.
- [91] D. B. Rap, A. Simon, K. Steenbakkens, J. G. M. Schrauwen, B. Redlich, and S. Brünken, "Fingerprinting fragments of fragile interstellar molecules: dissociation chemistry of pyridine and benzonitrile revealed by infrared spectroscopy and theory," *Faraday Discuss.*, vol. 245, pp. 221 – 244, **2023**, doi: <https://doi.org/10.1039/d3fd00015j>.
- [92] S. Tixier, G. Cooper, R. Feng, and C. E. Brion, "Measurement of absolute dipole oscillator strengths for pyridine: photoabsorption and the molecular and dissociative photoionization in the valence shell (4–200 eV)," *J. Electron Spectros. Relat. Phenom.*, vol. 123, pp. 185 – 197, **2002**, doi: [https://doi.org/10.1016/S0368-2048\(02\)00019-1](https://doi.org/10.1016/S0368-2048(02)00019-1).
- [93] J. Momigny, J. Urbain, and H. Wankenne, "Les effets de l'impact électronique sur la pyridine et les diazines isomeres," *Bull. Soc. Roy. Sci. Liege*, vol. 34, **1965**.
- [94] J. H. D. Eland, J. Berkowitz, H. Schulte, and R. Frey, "Rates of unimolecular pyridine ion decay and the heat of formation of $C_4H_4^+$," *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, vol. 28, pp. 297 – 311, **1978**, doi: [https://doi.org/10.1016/0020-7381\(78\)80095-3](https://doi.org/10.1016/0020-7381(78)80095-3).
- [95] B.-Ö. Jonsson, E. Lindholm, and A. Skerbele, "The electronic structure of pyridine," *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, vol. 3, pp. 385 – 396, **1969**, doi: [https://doi.org/10.1016/0020-7381\(69\)80082-3](https://doi.org/10.1016/0020-7381(69)80082-3).
- [96] P. C. Burgers and J. L. Holmes, "Fragmentation rate constants and appearance energies for reactions having a large kinetic shift and the energy partitioning in their metastable decomposition," *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.*, vol. 58, pp. 15 – 24, **1984**, doi: [https://doi.org/10.1016/0168-1176\(84\)80017-8](https://doi.org/10.1016/0168-1176(84)80017-8).
- [97] C. K. Ni, C. M. Tseng, M. F. Lin, and Y. A. Dyakov, "Photodissociation dynamics of small aromatic molecules studied by multimass ion imaging," *J. Phys. Chem. B*, vol. 111, pp. 12631 – 12642, **2007**, doi: <https://doi.org/10.1021/jp074904j>.

- [98] L. Dalila Fondren, J. McLain, D. M. Jackson, N. G. Adams, and L. M. Babcock, "Studies of reactions of a series of ions with nitrogen containing heterocyclic molecules using a selected ion flow tube," *Int. J. Mass Spectrom.*, vol. 265, pp. 60 – 67, **2007**, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijms.2007.06.004>.
- [99] T. J. Wąsowicz and B. Pranszke, "Observation of the Hydrogen Migration in the Cation-Induced Fragmentation of the Pyridine Molecules," *J. Phys. Chem. A*, vol. 120, pp. 964 – 971, **2016**, doi: <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.5b11298>.
- [100] A. B. Trofimov *et al.*, "Ionization of pyridine: Interplay of orbital relaxation and electron correlation," *J. Chem. Phys.*, vol. 146, pp. 1 – 21, **2017**, doi: <https://doi.org/10.1063/1.4986405>.
- [101] J. Zhou *et al.*, "Revealing the Role of N Heteroatoms in Noncovalent Aromatic Interactions by Ultrafast Intermolecular Coulombic Decay," *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 15, pp. 1529 – 1538, **2024**, doi: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.3c02979>.
- [102] M. K. Jurkowski and T. J. Wąsowicz, "Dehydrogenation in Electron-Induced Dissociative Ionization of Pyridine Molecule," *Rom. J. Phys.*, vol. 68, pp. 1 – 10, **2023**, doi: <https://doi.org/10.59277/romjphys.2023.68.205>.
- [103] T. J. Wąsowicz, "Neutral Dissociation of Pyridine Evoked by Irradiation of Ionized Atomic and Molecular Hydrogen Beams," *Int. J. Mol. Sci.*, vol. 23, pp. 1 – 22, **2022**, doi: <https://doi.org/10.3390/ijms23010205>.
- [104] P. C. J. A. Bibang, A. N. Agnihotri, P. Boduch, A. Domaracka, Z. Kanuchova, and H. Rothard, "Radiolysis of pyridine in solid water," *Eur. Phys. J. D*, vol. 75, pp. 1 – 12, **2021**, doi: <https://doi.org/10.1140/epjd/s10053-021-00058-y>.
- [105] T. J. Wąsowicz, "Collision-induced luminescence spectra of pyridine bombarded by 1000 eV He⁺ cations," *Results Phys.*, vol. 18, pp. 1 – 4, **2020**, doi: <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2020.103244>.
- [106] G. Vall-llosera *et al.*, "VUV photoionisation of free azabenzenes: Pyridine, pyrazine, pyrimidine, pyridazine and s-triazine," *Int. J. Mass Spectrom.*, vol. 275, pp. 55 – 63, **2008**, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijms.2008.05.019>.
- [107] C. Q. Jiao, J. C. A. DeJoseph, R. Lee, and A. Garscadden, "Kinetics of electron impact ionization and ion-molecule reactions of pyridine," *Int. J. Mass Spectrom.*, vol. 257, pp. 34 – 40, **2006**, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijms.2006.06.007>.
- [108] C. Lifshitz, "Time-dependent mass spectra and breakdown graphs. 2. The kinetic shift in pyridine," *J. Phys. Chem.*, vol. 86, pp. 606 – 612, **1982**, doi: <https://doi.org/10.1021/j100394a006>.
- [109] H. M. Rosenstock, R. Stockbauer, and A. C. Parr, "Unimolecular kinetics of pyridine ion fragmentation," *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, vol. 38, pp. 232 – 331, **1981**, doi: [https://doi.org/10.1016/0020-7381\(81\)80077-0](https://doi.org/10.1016/0020-7381(81)80077-0).
- [110] A. H. Compton, "A Quantum Theory of the Scattering of X-rays by Light Elements," *Phys. Rev.*, vol. 21, pp. 483 – 502, **1923**, doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRev.21.483>.
- [111] E. de Hoffman, J. Charette, and V. Stroobant, *Spektrometria mas*. Warszawa: Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, **1998**. ISBN: 83-204-2291-4
- [112] M. Zubek, "Skrypt do przedmiotu Spektroskopia zderzeniowa," Gdańsk, **2012**.

- [113] M. Dampc, "Zderzenia niskoenergetycznych elektronów z molekułami tetrahydrofuranu," Politechnika Gdańska, **2012**.
- [114] R. A. W. Johnstone, *Spektrometria masowa w chemii organicznej*. Warszawa: Państwowe Wydawnictwo Naukowe, **1979**. ISBN: 83-01-01166-1
- [115] H. Massey, *Zderzenia atomowe i cząsteczkowe*, 1st ed. Warszawa: Państwowe Wydawnictwo Naukowe, **1982**. ISBN: 83-01-03378-9
- [116] J. H. Gross, *Mass Spectrometry*, wyd. 3, Springer International Publishing, **2017**. doi: 10.1007/978-3-319-54398-7. ISBN: 978-3-319-54397-0
- [117] V. Simic-Milosevic, M. Mehlhorn, K.-H. Rieder, J. Meyer, and K. Morgenstern, "Electron Induced Ortho-Meta Isomerization of Single Molecules," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 98, pp. 116102–1 – 116102–4, **2007**, doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.98.116102>.
- [118] A. Obłąkowska-Mucha, "Cząstki elementarne i oddziaływania," Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków, **2020**.
- [119] M. A. Rahman and E. Krishnakumar, "Communication: Electron ionization of DNA bases," *J. Chem. Phys.*, vol. 144, pp. 161102–1 – 161102–5, **2016**, doi: <https://doi.org/10.1063/1.4948412>.
- [120] X. Liu, "Homolytic and Heterolytic Cleavage," in *Organic Chemistry I*, Kwantlen Polytechnic University, **2025**, ch. 9.1, p. 9.1.1. (dostęp 20.09.2025): [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Organic_Chemistry/Organic_Chemistry_I_\(Liu\)/09%3A_Free_Radical_Substitution_Reaction_of_Alkanes/9.01%3A_Homolytic_and_Heterolytic_Cleavage](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Organic_Chemistry/Organic_Chemistry_I_(Liu)/09%3A_Free_Radical_Substitution_Reaction_of_Alkanes/9.01%3A_Homolytic_and_Heterolytic_Cleavage)
- [121] P. Suder, A. Budzoń-Kułąkowska, and J. Silberring, *Spektrometria mas*. Kraków: Wydawnictwa AGH, **2016**. ISBN: 978-83-7464-848-6
- [122] E. Reyes, L. Prieto, L. Carrillo, U. Uria, and J. L. Vicario, "Recent Developments in Transannular Reactions," *Synthesis (Stuttg)*, vol. 54, pp. 4167 – 4183, **2022**, doi: <https://doi.org/10.1055/a-1843-1954>.
- [123] W. Żuk, *Spektrometria masowa*. Warszawa: Państwowe Wydawnictwo Naukowe, **1956**.
- [124] C. Steel and M. Henchman, "Understanding the Quadrupole Mass Filter through Computer Symulation," *J. Chem. Educ.*, vol. 75, pp. 1049 – 1054, **1998**, doi: <https://doi.org/10.1021/ed075p1049>.
- [125] W. Paul and H. Steinwedel, "Ein neues Massenspektrometer ohne Magnetfeld," *Zeitschrift für Naturforsch. A*, vol. 8, pp. 448 – 450, **1953**, doi: <https://doi.org/10.1515/zna-1953-0710>.
- [126] W. Paul, "Electromagnetic traps for charged and neutral particles," *Rev. Mod. Phys.*, vol. 62, pp. 531 – 540, **1990**, doi: <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.62.531>.
- [127] D. J. Douglas, A. S. Berdnikov, and N. V. Konenkov, "The effective potential for ion motion in a radio frequency quadrupole field revisited," *Int. J. Mass Spectrom.*, vol. 377, pp. 345 – 354, **2015**, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijms.2014.08.009>.
- [128] "Związek tetrahydro-2H-piran." (dostęp 30.05.2025): <https://www.sigmaaldrich.com/PL/pl/substance/tetrahydropyran8613142687?srsId=AfmBOopVpb3epi5Mu3GVTvOd-dFUleulvlf7CS6clrhQhC31lxQ1EBqY>

- [129] "Związek 3,4-dihydro-2H-piran." (dostęp 30.05.2025):
<https://www.sigmaaldrich.com/PL/pl/product/aldrich/d106208?srsId=AfmBOop4zwGfaQnF8Odkfy6kufzYBaiYcvYD0Kk0SzcRtZnQTVMvyS5F>
- [130] "Związek pirydyna." (dostęp 30.05.2025):
https://www.sigmaaldrich.com/PL/pl/product/mm/589579?srsId=AfmBOooAwB32rdcqCdBiuEK-O-9CeM2u_YnfKNlbN-pmS_TSDy1twldz
- [131] M. Dampc, E. Szymańska, B. Mielewska, and M. Zubek, "Ionization and ionic fragmentation of tetrahydrofuran molecules by electron collisions," *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.*, vol. 44, pp. 1 – 7, **2011**, doi: <https://doi.org/10.1088/0953-4075/44/5/055206>.
- [132] M. Dampc, I. Linert, and M. Zubek, "Ionization and fragmentation of furan molecules by electron collisions," *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.*, vol. 48, pp. 1 – 7, **2015**, doi: <https://doi.org/10.1088/0953-4075/48/16/165202>.
- [133] B. Gstir *et al.*, "Electron impact multiple ionization of neon, argon and xenon atoms close to threshold: appearance energies and Wannier exponent," *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.*, vol. 35, pp. 2993 – 3007, **2002**, doi: <https://doi.org/10.1088/0953-4075/35/13/312>.
- [134] M. Dampc, P. Możejko, and M. Zubek, "Electron impact Ionization and cationic fragmentation of the pyridazine molecules," *Eur. Phys. J. D*, vol. 72, pp. 1 – 10, **2018**, doi: <https://doi.org/10.1140/epjd/e2018-90474-2>.
- [135] W. Bleakney, "Ionization Potentials and Probabilities for the Formation of Multiply Charged Ions in Helium, Neon and Argon," *Phys. Rev.*, vol. 36, pp. 1303 – 1308, **1930**, doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRev.36.1303>.
- [136] W. M. Hickam, R. E. Fox, and T. Kjeldaas, Jr., "Probability Curves near Threshold for the Formation of He^+ , Ne^{++} , A^{++} , Kr^{++} , and Xe^{++} by Electron Impact," *Phys. Rev.*, vol. 96, pp. 63 – 65, **1954**, doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRev.96.63>.
- [137] G. H. Wannier, "The Threshold Law for Single Ionization of Atoms or Ions by Electrons," *Phys. Rev.*, vol. 90, pp. 817 – 825, **1953**, doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRev.90.817>.
- [138] T. D. Märk, "Cross section for single and double ionization of N_2 and O_2 molecules by electron impact from threshold up to 170 eV," *J. Chem. Phys.*, vol. 63, pp. 3731 – 3736, **1975**, doi: <https://doi.org/10.1063/1.431864>.
- [139] S. Matt *et al.*, "Appearance and ionization energies of multiply-charged C_{70} parent ions produced by electron impact ionization," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 264, pp. 149 – 156, **1997**, doi: [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(96\)01303-6](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(96)01303-6).
- [140] T. Fiegele, G. Hanel, I. Torres, M. Lezius, and T. D. Märk, "Threshold electron impact ionization of carbon tetrafluoride, trifluoromethane, methane and propane," *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.*, vol. 33, pp. 4263 – 4283, **2000**, doi: <https://doi.org/10.1088/0953-4075/33/20/306>.
- [141] "Program analityczny Origin firmy OriginLab." (dostęp 25.01.2025):
<https://www.originlab.com/index.aspx?go=Products/Origin>
- [142] J. W. McGowan and E. M. Clarke, "Ionization of H (1s) near Threshold," *Phys. Rev.*, vol. 167, pp. 43 – 51, **1968**, doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRev.167.43>.
- [143] T. Fiegele *et al.*, "Electron and ion high-resolution interaction studies using sector field mass spectrometry: propane a case study," *Vacuum*, vol. 63, pp. 561 – 569, **2001**, doi: [https://doi.org/10.1016/S0042-207X\(01\)00240-8](https://doi.org/10.1016/S0042-207X(01)00240-8).

- [144] S. Denifl, B. Sonnweber, G. Hanel, P. Scheier, and T. D. Märk, "Threshold electron impact ionization studies of uracil," *Int. J. Mass Spectrom.*, vol. 238, pp. 47 – 53, **2004**, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijms.2004.07.010>.
- [145] T. J. Wąsowicz, A. Kivimäki, M. Coreno, and M. Zubek, "Superexcited states in the vacuum-ultraviolet photofragmentation of isoxazole molecules," *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.*, vol. 45, pp. 1 – 10, **2012**, doi: <https://doi.org/10.1088/0953-4075/45/20/205103>.
- [146] M. K. Jurkowski, D. Glowienka, and T. J. Wąsowicz, "ThreSpect – A program for the determination of the appearance energies of neutral and ionized species," *Rom. J. Phys.*, vol. 68, pp. 1 – 10, **2023**.
- [147] M. K. Jurkowski, D. Glowienka, and T. J. Wąsowicz, "ThreSpect a program for the determination of the Appearance Energies," Gdansk University of Technology, **2023**. doi: <https://doi.org/10.34808/hwc6-be20>.
- [148] "Język programistyczny Python:" (dostęp 16.01.2022): <https://www.python.org/>
- [149] "Środowisko języka programistycznego Python, Anaconda:" (dostęp 16.01.2022): <https://anaconda.org/anaconda/python>
- [150] "Biblioteka lmfit:" (dostęp 10.02.2022): <https://lmfit.github.io/lmfit-py/fitting.html>
- [151] M. Newville, T. Stensitzki, D. B. Allen, and A. Ingargiola, "LMFIT: Non-Linear Least-Square Minimization and Curve-Fitting for Python," **2014**, *Zenodo*: 0.8.0. doi: <https://doi.org/10.5281/zenodo.11813>.
- [152] J. Nocedal and S. J. Wright, *Numerical Optimization*, II. New York: Springer, **2006**. doi: <https://doi.org/10.1007/978-0-387-40065-5>.
- [153] S. Grimme, "Towards First Principles Calculation of Electron Impact Mass Spectra of Molecules," *Angew. Chem. Int.*, vol. 52, pp. 6306 – 6312, **2013**, doi: <https://doi.org/10.1002/anie.201300158>.
- [154] C. A. Bauer and S. Grimme, "How to Compute Electron Ionization Mass Spectra from First Principles," *J. Phys. Chem. A*, vol. 120, pp. 3755– 3766, **2016**, doi: <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.6b02907>.
- [155] T. J. Wąsowicz, M. K. Jurkowski, A. L. Harris, and I. Ljubić, "Unveiling the electron-induced ionization cross sections and fragmentation mechanisms of 3,4-dihydro-2H-pyran," *J. Chem. Phys.*, vol. 161, pp. 064304–1 – 064304–16, **2024**, doi: <https://doi.org/10.1063/5.0218160>.
- [156] S. Grimme, C. Bannwarth, and P. Shushkov, "A Robust and Accurate Tight-Binding Quantum Chemical Method for Structures, Vibrational Frequencies, and Noncovalent Interactions of Large Molecular Systems Parametrized for All spd-Block Elements (Z = 1 – 86)," *J. Chem. Theory Comput.*, vol. 13, pp. 1989 – 2009, **2017**, doi: <https://doi.org/10.1021/acs.jctc.7b00118>.
- [157] J. Koopman and S. Grimme, "Calculation of Electron Ionization Mass Spectra with Semiempirical GFNn-xTB Methods," *ACS Omega*, vol. 4, pp. 15120 – 15133, **2019**, doi: <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b02011>.
- [158] C. Adamo and V. Barone, "Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model," *J. Chem. Phys.*, vol. 110, pp. 6158 – 6170, **1999**, doi: <https://doi.org/10.1063/1.478522>.

- [159] F. Weigend and R. Ahlrichs, "Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 7, pp. 3297 – 3305, **2005**, doi: <https://doi.org/10.1039/B508541A>.
- [160] E. Caldeweyher *et al.*, "A generally applicable atomic-charge dependent London dispersion correction," *J. Chem. Phys.*, vol. 150, pp. 154122-1 – 154122-19, **2019**, doi: <https://doi.org/10.1063/1.5090222>.
- [161] F. Neese, "The ORCA program system," *WIREs Comp. Mol. Sci.*, vol. 2, pp. 73 – 78, **2012**, doi: <https://doi.org/10.1002/wcms.81>.
- [162] F. Neese, "Software update: The ORCA program system—Version 5.0," *WIREs Comp. Mol. Sci.*, vol. 12, pp. 1 – 15, **2022**, doi: <https://doi.org/10.1002/wcms.1606>.
- [163] A. L. Harris and J. Nepomuceno, "A Data-Driven Machine Learning Approach for Electron-Molecule Ionization Cross Sections," *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.*, vol. 57, pp. 1 – 14, **2024**, doi: <https://doi.org/10.1088/1361-6455/ad2185>.
- [164] "Widmo masowe pirydyny C₅H₅N (70 eV), NIST." (dostęp 26.03.2021): <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C110861&Units=SI&Mask=200#Mass-Spec>
- [165] "Program GetData Graph Digitizer." (dostęp 07.01.2021): <https://getdata-graph-digitizer.software.informer.com/>
- [166] "Widmo masowe 3,4-dihydro-2H-pirany C₅H₈O (70 eV), NIST." (dostęp 26.03.2021): <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C110872&Units=SI&Mask=200#Mass-Spec>
- [167] S. Wang, T. Kind, D. J. Tantillo, and O. Fiehn, "Predicting in silico electron ionization mass spectra using quantum chemistry," *J. Cheminform.*, vol. 12, pp. 1 – 11, **2020**, doi: <https://doi.org/10.1186/s13321-020-00470-3>.
- [168] S. Wang, T. Kind, P. L. Bremer, D. J. Tantillo, and O. Fiehn, "Quantum Chemical Prediction of Electron Ionization Mass Spectra of Trimethylsilylated Metabolites," *Anal. Chem.*, vol. 94, pp. 1559 – 1566, **2022**, doi: <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.1c02838>.
- [169] K. K. Murray, R. K. Boyd, M. N. Eberlin, G. J. Langley, L. Li, and Y. Naito, "Definitions of terms relating to mass spectrometry (IUPAC Recommendations 2013)*," *Pure Appl. Chem.*, vol. 85, pp. 1515 – 1609, **2013**, doi: <http://doi.org/10.1351/PAC-REC-06-04-06>.
- [170] C. Bannwarth, S. Ehlert, and S. Grimme, "GFN2-xTB-An Accurate and Broadly Parametrized Self-Consistent Tight-Binding Quantum Chemical Method with Multipole Electrostatics and Density-Dependent Dispersion Contributions," *J. Chem. Theory Comput.*, vol. 15, pp. 1652 – 1671, **2019**, doi: <https://doi.org/10.1021/acs.jctc.8b01176>.
- [171] M. Zubek, T. J. Wąsowicz, I. Dąbkowska, A. Kivimäki, and M. Coreno, "Hydrogen migration in formation of NH(A³Π) radicals via superexcited states in photodissociation of isoxazole molecules," *J. Chem. Phys.*, vol. 141, pp. 064301-1 – 064301-7, **2014**, doi: <https://doi.org/10.1063/1.4891808>.
- [172] T. J. Wąsowicz and B. Pranszke, "Fragmentation of Tetrahydrofuran Molecules by H⁺, C⁺, and O⁺ Collisions at the Incident Energy Range of 25–1000 eV," *J. Phys. Chem. A*, vol. 119, pp. 581 – 589, **2015**, doi: <https://doi.org/10.1021/jp5105856>.
- [173] M. H. Stockett *et al.*, "Nonstatistical fragmentation of large molecules," *Phys. Rev. A*, vol. 89, pp. 032701-1 – 032701-5, **2014**, doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.89.032701>.

- [174] M. Gatchell *et al.*, "Non-statistical fragmentation of PAHs and fullerenes in collisions with atoms," *Int. J. Mass Spectrom.*, vol. 365–366, pp. 365 – 366, **2014**, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijms.2013.12.013>.
- [175] S. Rashid, B. W. A. Sit, and P. M. Mayer, "Colliding the hydrocarbon building blocks of astrochemical polycyclic aromatic hydrocarbons with 8 keV He⁺ and H₂⁺ ions: Luminescence from methane, acetylene, benzene and naphthalene," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 667, pp. 129 – 136, **2017**, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2016.11.052>.
- [176] R. Rejoub, B. G. Lindsay, and R. F. Stebbings, "Determination of the absolute partial and total cross sections for electron-impact ionization of the rare gases," *Phys. Rev. A*, vol. 65, pp. 042713–1 – 042713–8, **2002**, doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.65.042713>.
- [177] R. Taylor, "The mechanism of thermal eliminations. Part 25. Arrhenius data for pyrolysis of isochroman-3-one, benzyl methyl ether, 2-hydroxyethylbenzene, phenyl acetate, and 3,4-dihydro-2H-pyran," *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, vol. 2, pp. 183 – 189, **1988**, doi: <https://doi.org/10.1039/P29880000183>.
- [178] C. A. Wellington, "Gas-phase pyrolysis of 3,4-dihydro-2H-pyran," *J. Chem. Soc. A*, vol. 2584, pp. 2584 – 2587, **1969**, doi: <https://doi.org/10.1039/J19690002584>.
- [179] L. Zeng, S. Liu, Y. Lan, and L. Gao, "Catalytic asymmetric oxa-Diels–Alder reaction of acroleins with simple alkenes," *Nat. Commun.*, vol. 14, pp. 1 – 10, **2023**, doi: <https://doi.org/10.1038/s41467-023-39184-z>.
- [180] J. R. Ridpath and J. Nakamura, "Acid-specific formaldehyde donor is a potential, dual targeting cancer chemotherapeutic/chemo preventive drug for FANC/BRCA-mutant cancer," *Genes Environ.*, vol. 41, pp. 1 – 7, **2019**, doi: <https://doi.org/10.1186/s41021-019-0136-5>.
- [181] "Energia jonizacji tlenu atomowego, NIST." (dostęp 26.08.2025): <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C17778802&Units=SI&Mask=20#Ion-Energetics>
- [182] "Widmo masowe tetrahydro-2H-pirany C₅H₁₀O (70 eV), NIST." (dostęp 26.07.2023): <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C142687&Units=SI&Mask=200#Mass-Spec>
- [183] R. E. Fox, "Ionization Cross Sections near Threshold by Electron Impact," *J. Chem. Phys.*, vol. 35, pp. 1379 – 1382, **1961**, doi: <https://doi.org/10.1063/1.1732056>.
- [184] Z. Wang, M. Gong, X. Li, S. Bin Zhang, and X. Chen, "Multicenter distorted-wave calculation for triple differential cross sections of tetrahydropyran and 1,4-dioxane molecules," *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena*, vol. 248, pp. 1 – 5, **2021**, doi: <https://doi.org/10.1016/j.elspec.2021.147059>.
- [185] L. M. Sager and S. S. Iyengar, "Proton relays in anomalous carbocations dictate spectroscopy, stability, and mechanisms: case studies on C₂H₅⁺ and C₃H₃⁺," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 19, pp. 27801 – 27816, **2017**, doi: <https://doi.org/10.1039/C7CP05577C>.
- [186] "Kwadrupolowy filtr mas." (dostęp 07.04.2025): <http://www.massspecpro.com/technology/mass-analyzers/quadrupole-mass-filter>
- [187] "Energia jonizacji tlenu cząsteczkowego NIST." (dostęp 30.08.2025): <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C7782447&Units=SI&Mask=20#Ion-Energetics>

Wykaz tabel i rysunków

Tabele

Tabela 1.1. Wartości energii i długości wybranych wiązań chemicznych [Tabelę wykonano na podstawie danych zawartych w źródłach [15–18]]. 16

Tabela 2.1. Parametry struktury cząsteczki tetrahydro-2*H*-piranu [Numeracja atomów węgla według Rysunku 2.4. [Tabelę wykonano na podstawie danych zawartych w źródłach [30, 32, 63, 64]]]. 20

Tabela 2.2. Opisane w literaturze jony fragmentacyjne THP o m/z 28, 41, 45, 55, 56, 71, 85 oraz jon macierzysty o m/z 86, pojawiające się w widmie masowym [Tabelę wykonano na podstawie danych zawartych w źródłach [23, 65, 66, 68, 71, 74]]. 21

Tabela 2.3. Parametry struktury cząsteczki 3,4-dihydro-2*H*-piranu [Tabelę wykonano na podstawie danych zawartych w źródle [75]]. 25

Tabela 2.4. Wybrane jony występujące w widmie masowym pirydyny zestawione wraz z wyznaczonymi wartościami energii progowych [Tabelę wykonano na podstawie danych zawartych w źródłach [92–96, 108, 109]]. 27

Tabela 3.1. Procesy zderzeniowe elektron-cząsteczka [Tabelę wykonano na podstawie danych zawartych w źródłach [1, 111–116]]. 31

Pirydyna

Tabela 7.1.1. Lista powstałych w wyniku fragmentacji molekuł pirydyny, występujących w widmie, fragmentów. 67

DHP

Tabela 7.2.1. Porównanie eksperymentalnych i teoretycznych danych dla jonów zaobserwowanych w widmie masowym 3,4-dihydro-2*H*-piranu uzyskanym przy 100 eV. 78

Tabela 7.2.2. Wartości przekrojów czynnych na powstawanie poszczególnych jonów przy energii elektronów 100 eV. 83

Tabela 7.2.3. Eksperymentalny (kolor niebieski) i teoretyczny (różowy), całkowity przekrój czynny na jonizację molekuly DHP ($\sigma_{\text{THP } 100 \text{ eV Tot.}}$). 87

Tabela 7.2.4. Wartości energii progowej dla wykrytych w widmie kationów, uzyskane przy użyciu programu ThreSpect© wraz z wartościami niepewności ich wyznaczenia zamieszczonymi w nawiasach, oraz wartości literaturowe zapisane w trzeciej kolumnie. 90

THP

Tabela 7.3.1. Porównanie eksperymentalnych i teoretycznych danych dla jonów zaobserwowanych w widmie masowym tetrahydro-2 <i>H</i> -piranu uzyskanym przy 100 eV.....	108
Tabela 7.3.2. Wartości przekrojów czynnych na powstawanie poszczególnych jonów przy energii elektronów 100 eV.....	114
Tabela 7.3.3. Eksperymentalny (kolor jasny turkus) i teoretyczny (różowy), całkowity przekrój czynny na jonizację molekuły THP($\sigma_{\text{THP } 100 \text{ eV Tot.}}$).....	117
Tabela 7.3.4. Wartości energii progowej dla wykrytych w widmie kationów, uzyskane przy użyciu programu ThreSpect© wraz z wartościami niepewności ich wyznaczenia zamieszczonymi w nawiasach, oraz wartości literaturowe zapisane w czwartej kolumnie.	121

DHP Załącznik

Tabela Z.D.1. Wyniki teoretycznych obliczeń w oparciu o dostarczone widmo eksperymentalne, uzyskane przy 100 eV.....	215
--	-----

THP Załącznik

Tabela Z.E.1. Wyniki teoretycznych obliczeń w oparciu o dostarczone widmo eksperymentalne, uzyskane przy 100 eV.....	228
--	-----

Rysunki

Rysunek 2.1. Wzór strukturalny tetrahydro-2 <i>H</i> -piranu [Rysunek wykonano na podstawie rysunku zawartego w źródle [32]].	18
Rysunek 2.2. Struktura α -glukozy (glukopiranoza) [Rysunek wykonano na podstawie rysunku zawartego w źródle [9]].	18
Rysunek 2.3. Wzór strukturalny epirubicyny [Rysunek wykonano na podstawie rysunku zawartego w źródle [54]].	19
Rysunek 2.4. Przestrzenna wizualizacja struktury tetrahydro-2 <i>H</i> -piranu wraz z doświadczalnie wyznaczonymi wartościami kątów i długości wiązań [W nawiasach kwadratowych podano wartości uzyskane za pomocą obliczeń numerycznych [Rysunek pobrano z źródła [32]]].	21
Rysunek 2.5. Wzór strukturalny 3,4-dihydro-2 <i>H</i> -piranu [Rysunek wykonano na podstawie rysunku zawartego w źródle [75]].	24
Rysunek 2.6. Wzory strukturalne leków: Zanamivir (z lewej) i Laninamivir (z prawej) [Rysunki wykonano na podstawie rysunku zawartego w źródle [83]].	24
Rysunek 2.7. Wzór strukturalny pirydyny [Rysunek wykonano na podstawie rysunku zawartego w źródle [9]].	26

Rysunek 3.1. Efekt Comptona [Rysunek wykonano na podstawie rysunku zawartego w źródle [110]].....	29
Rysunek 3.2. Wykres przedstawia krzywe energii potencjalnej (Morse'a) dla cząsteczki ABCD, znajdującej się w różnych stanach energetycznych [Rysunek wykonano na podstawie rysunku zawartego w źródle [116]].	32
Rysunek 3.3. Stany energetyczne cząsteczki ABCD [Rysunek wykonano na podstawie rysunku zawartego w źródle [116]].	33
Rysunek 3.4. Schematyczne przedstawienie zderzeń cząstek a (zielone koła •) w tarczę składającą się z cząstek b (niebieskie koła •) [Rysunek wykonano na podstawie rysunku zawartego w źródle [118]].	34
Rysunek 3.5. Schemat ilustrujący powstawanie, w wyniku jonizacji, fragmentów wraz z regułą parzystości [Rysunek wykonano na podstawie rysunku zawartego w źródle [121]].....	37
Rysunek 3.6. Schematyczne przedstawienie rozpadu α [Rysunek wykonano na podstawie rysunków zawartych w źródłach [1,121]].	38
Rysunek 3.7. Schematyczne przedstawienie rozpadu i [Rysunek wykonano na podstawie rysunku zawartego w źródle [1]].	39
Rysunek 3.8. Schematyczne przedstawienie rozpadu σ [Rysunek wykonano na podstawie rysunku zawartego w źródle [1]].	39
Rysunek 3.9. Schemat fragmentacji cykloheksanu [Rysunek wykonano na podstawie rysunku zawartego w źródle [1]].	40
Rysunek 3.10. Schematyczne przedstawienie fragmentacji Retro-Dielsa-Adlera (RDA) sześciocząłowego pierścienia karbocyklicznego z wiązaniem podwójnym [Rysunek wykonano na podstawie rysunku zawartego w źródle [1]].	40

Rysunek 5.1. Przekrój poprzeczny oraz schemat budowy i działania selektora kwadrupolowego [Rysunki wykonano na podstawie rysunków zawartych w źródłach [124, 125]].	46
Rysunek 5.2. Stanowisko pomiarowe, składające się z spektrometru mas firmy Hiden Analytical. Opis symboli w tekście.....	48
Rysunek 5.3. Krzywa wydajności jonu argonu (Ar^+).	51
Rysunek 5.4. Graficzne przedstawienie przebiegu funkcji Wannier'a.....	54
Rysunek 5.5. Graficzne przedstawienie wyniku splotu funkcji $g(E_x)$ i $w(E_x)$	55
Rysunek 5.6. Widok menu startowego programu ThreSpect©.	56
Rysunek 5.7. Okno główne programu ThreSpect©.....	57
Rysunek 5.8. Schemat blokowy programu ThreSpect©.	57

Pirydyna

Rysunek 7.1.1. Widmo masowe pirydyny uzyskane przy energii 70 eV wraz z zaznaczonymi wartościami z bazy NIST [164] (czarne słupki).	63
Rysunek 7.1.2. Widmo masowe pirydyny uzyskane przy energii 100 eV, wraz z przyporządkowanymi wzorami sumarycznymi.	64
Rysunek 7.1.3. Fragmenty o m/z 60–64, zaobserwowane w widmie masowym pirydyny, które uzyskano przy energii 100 eV.	64

Rysunek 7.1.4. Wyniki analizy wartości energii progowych, wykonanej dla jonów o m/z 52, 60, 78 i 79, które uzyskano przy użyciu oprogramowania ThreSpect©. Dane eksperymentalne oznaczono czarnymi kwadratami (■), zaś wyniki analizy czerwoną linią (-).....	65
---	----

DHP

Rysunek 7.2.1. Widmo 3,4-dihydro-2 <i>H</i> -piranu uzyskane przy energii 70 eV (kolor niebieski) wraz z zaznaczonymi pozycjami pików, które zostały wyekstrahowane z widm: z bazy NIST [166] (czarne słupki) oraz z artykułu A. L. Koritzke [72] (czerwone słupki).....	71
Rysunek 7.2.2. Widmo masowe 3,4-dihydro-2 <i>H</i> -piranu uzyskane przy energii 12,5 eV.....	72
Rysunek 7.2.3. Widmo masowe 3,4-dihydro-2 <i>H</i> -piranu uzyskane przy energii 20 eV.....	72
Rysunek 7.2.4. Widmo masowe 3,4-dihydro-2 <i>H</i> -piranu uzyskane przy energii 24 eV.....	73
Rysunek 7.2.5. Widmo masowe 3,4-dihydro-2 <i>H</i> -piranu uzyskane przy energii 25,5 eV.....	73
Rysunek 7.2.6. Widmo masowe 3,4-dihydro-2 <i>H</i> -piranu uzyskane przy energii 35 eV.....	74
Rysunek 7.2.7. Widmo masowe 3,4-dihydro-2 <i>H</i> -piranu uzyskane przy energii 70 eV.....	74
Rysunek 7.2.8. Widmo masowe 3,4-dihydro-2 <i>H</i> -piranu uzyskane przy energii 100 eV, uzyskane eksperymentalnie (a) oraz wynik symulacji MD (b).....	75
Rysunek 7.2.9. Widmo masowe DHP uzyskane przy energii 100 eV, wraz z przyporządkowanymi wzorami sumarycznymi.	81
Rysunek 7.2.10. Zależność intensywności pojawiania się jonu macierzystego DHP o m/z 84 (granatowe koła: •) oraz Ar^+ (czerwone gwiazdy ★) w funkcji ciśnienia. Na wykresie zamieszczono również linie proste, które są wynikiem regresji liniowych zrealizowanych przy pomocy metody najmniejszych kwadratów.	82
Rysunek 7.2.11. Wyznaczone wartości przekrojów czynnych na jonizację dysocjacyjną dla energii elektronów 100 eV.	84
Rysunek 7.2.12. Krzywe przekrojów czynnych na powstawanie jonów o m/z 28, 55, 69, 83 i 84.	84
Rysunek 7.2.13. Całkowity przekrój czynny wyznaczony dla cząsteczki 3,4-dihydro-2 <i>H</i> -piranu (granatowe koła •) wraz z wynikiem symulacji ML (czerwone sześciiany), który dla celów porównawczych został przemnożony 1,5 krotnie.....	86
Rysunek 7.2.14. Wyniki analizy wartości energii progowych, wykonanej dla jonów o m/z 25, 27, 37 i 52, które uzyskano przy użyciu oprogramowania ThreSpect©. Dane eksperymentalne oznaczono granatowymi kołami (•), zaś wyniki analizy czerwoną linią (-).	88
Rysunek 7.2.15. Wyniki analizy wartości energii progowych, wykonanej dla jonów o m/z 15, 39, 55, 69, 83 i 84, które uzyskano przy użyciu oprogramowania ThreSpect©. Dane eksperymentalne oznaczono granatowymi kołami (•), zaś wyniki analizy czerwoną linią (-)....	89
Rysunek 7.2.16. Schemat reakcji powstawania jonu o m/z 56.	93
Rysunek 7.2.17. Wycinek widma masowego 3,4-hydro-2 <i>H</i> -piranu w zakresie m/z 47–54.....	95
Rysunek 7.2.18. Schemat reakcji powstawania jonu o m/z 55, zgodnie z drugim schematem – w wyniku transanularnego napięcia (t) [Rysunek wykonano na podstawie rysunku zawartego w źródle [72]].	96
Rysunek 7.2.19. Schemat reakcji powstawania jonu o m/z 55 zgodnie z pierwszym schematem.	96
Rysunek 7.2.20. Schemat reakcji powstawania jonu o m/z 42.	98

THP

Rysunek 7.3.1. Widmo tetrahydro-2 <i>H</i> -piranu uzyskane przy energii 70 eV (kolor turkusowy) wraz z zaznaczonymi pozycjami pików, które zostały wyekstrahowane z widm: z bazy NIST [182] (czarne słupki) oraz z artykułu A. L. Koritzke [72] (czerwone słupki).....	103
Rysunek 7.3.2. Widmo masowe tetrahydro-2 <i>H</i> -piranu uzyskane przy energii 12 eV.	104
Rysunek 7.3.3. Widmo masowe tetrahydro-2 <i>H</i> -piranu uzyskane przy energii 20 eV.	104
Rysunek 7.3.4. Widmo masowe tetrahydro-2 <i>H</i> -piranu uzyskane przy energii 24 eV.	105
Rysunek 7.3.5. Widmo masowe tetrahydro-2 <i>H</i> -piranu uzyskane przy energii 25,5 eV.	105
Rysunek 7.3.6. Widmo masowe tetrahydro-2 <i>H</i> -piranu uzyskane przy energii 35 eV.	106
Rysunek 7.3.7. Widmo masowe tetrahydro-2 <i>H</i> -piranu uzyskane przy energii 70 eV.	106
Rysunek 7.3.8. Widmo masowe tetrahydro-2 <i>H</i> -piranu uzyskane przy energii 100 eV, uzyskane eksperymentalnie (a) oraz wynik symulacji MD (b).....	107
Rysunek 7.3.9. Widmo masowe THP uzyskane przy energii 100 eV, wraz z przyporządkowanymi wzorami sumarycznymi.	110
Rysunek 7.3.10. Zależność intensywności pojawiania się jonu macierzystego THP o m/z 86 (turkusowe koła: •) oraz Ar^+ (czerwone gwiazdy ★) w funkcji ciśnienia. Na wykresie zamieszczono również linie proste, które są wynikiem regresji liniowych zrealizowanych przy pomocy metody najmniejszych kwadratów.	113
Rysunek 7.3.11. Wyznaczone wartości przekrojów czynnych na jonizację dysocjacyjną dla energii elektronów 100 eV.	115
Rysunek 7.3.12. Krzywe przekrojów czynnych na powstawanie jonów o m/z 28, 41, 45, 56, 85 i 86.	115
Rysunek 7.3.13. Całkowity przekrój czynny wyznaczony dla cząsteczki tetrahydro-2 <i>H</i> -piranu (turkusowe koła •), wraz z wynikiem symulacji ML (czerwone sześciiany), który dla celów porównawczych został przemnożony 0,4 krotnie.....	116
Rysunek 7.3.14. Przebieg krzywej wydajności jonu o m/z 49 w zakresie energetycznym 8–50 eV.	118
Rysunek 7.3.15. Wyniki analizy wartości energii progowych, wykonanej dla jonów o m/z 37, 49 (I próg), 49 (II próg) i 66, które uzyskano przy użyciu oprogramowania ThreSpect©. Dane eksperymentalne oznaczono turkusowymi kołami (•), zaś wyniki analizy czerwoną linią (-)..	119
Rysunek 7.3.16. Wyniki analizy wartości energii progowych, wykonanej dla jonów o m/z 28, 41, 45, 56, 85 i 86, które uzyskano przy użyciu oprogramowania ThreSpect©. Dane eksperymentalne oznaczono turkusowymi kołami (•), zaś wyniki analizy czerwoną linią (-)..	120
Rysunek 7.3.17. Schemat reakcji powstawania pierwszego jonu węglowodorowego (m/z 64).125	
Rysunek 7.3.18. Wycinek widma masowego tetrahydro-2 <i>H</i> -piranu w zakresie o m/z 47–54. ...	127
Rysunek 7.3.19. Schemat reakcji powstawania jonu o m/z 59, zgodnie z pierwszym schematem.	128
Rysunek 7.3.20. Schemat reakcji powstawania jonu o m/z 59, zgodnie z drugim schematem... 128	
Rysunek 7.3.21. Schemat reakcji powstawania jonu o m/z 56 [Rysunek wykonano na podstawie rysunku zawartego w źródle [72]].	130
Rysunek 7.3.22. Schemat reakcji powstawania jonu o m/z 55.	131
Rysunek 7.3.23. Schemat reakcji powstawania jonu o m/z 46.	132
Rysunek 7.3.24. Schemat reakcji powstawania jonu o m/z 43.	133
Rysunek 7.3.25. Schemat reakcji powstawania jonu o m/z 41 [Rysunek wykonano na podstawie rysunku zawartego w źródle [72]].	134

Rysunek 7.3.26. Schemat reakcji powstawania jonu o m/z 32.	136
Rysunek 7.3.27. Schemat reakcji powstawania jonu o m/z 27 i 28 [Rysunek wykonano na podstawie rysunku zawartego w źródle [72]].....	137

Pirydyna Załącznik

Rysunek Z.C.1. Widmo pirydyny uzyskane przy energii 12 eV.	206
Rysunek Z.C.2. Widmo pirydyny uzyskane przy energii 24 eV.	207
Rysunek Z.C.3. Widmo pirydyny uzyskane przy energii 35 eV.	207

DHP Załącznik

Rysunek Z.D.1. Widmo 3,4-dihydro-2 <i>H</i> -piranu uzyskane przy energii 12,5 eV (kolor granatowy) wraz z tłem aparaturowym (kolor czerwony).	208
Rysunek Z.D.2. Widmo 3,4-dihydro-2 <i>H</i> -piranu uzyskane przy energii 20 eV (kolor granatowy) wraz z tłem aparaturowym (kolor czerwony).	208
Rysunek Z.D.3. Widmo 3,4-dihydro-2 <i>H</i> -piranu uzyskane przy energii 24 eV (kolor granatowy) wraz z tłem aparaturowym (kolor czerwony).	209
Rysunek Z.D.4. Widmo 3,4-dihydro-2 <i>H</i> -piranu uzyskane przy energii 25,5 eV (kolor granatowy) wraz z tłem aparaturowym (kolor czerwony).	209
Rysunek Z.D.5. Widmo 3,4-dihydro-2 <i>H</i> -piranu uzyskane przy energii 35 eV (kolor granatowy) wraz z tłem aparaturowym (kolor czerwony).	210
Rysunek Z.D.6. Widmo 3,4-dihydro-2 <i>H</i> -piranu uzyskane przy energii 70 eV (kolor granatowy) wraz z tłem aparaturowym (kolor czerwony).	210
Rysunek Z.D.7. Widmo 3,4-dihydro-2 <i>H</i> -piranu uzyskane przy energii 100 eV (kolor granatowy) wraz z tłem aparaturowym (kolor czerwony).	211
Rysunek Z.D.8. Krzywe przekrojów czynnych, wyznaczonych dla fragmentów o m/z 14–16.	211
Rysunek Z.D.9. Krzywe przekrojów czynnych, wyznaczonych dla fragmentów o m/z 25–31.	212
Rysunek Z.D.10. Krzywe przekrojów czynnych, wyznaczonych dla fragmentów o m/z 36–45.	212
Rysunek Z.D.11. Krzywe przekrojów czynnych, wyznaczonych dla fragmentów o m/z 49–57.	213
Rysunek Z.D.12. Krzywe przekrojów czynnych, wyznaczonych dla fragmentów o m/z 65, 66, 68 i 69.	213
Rysunek Z.D.13. Krzywe przekrojów czynnych, wyznaczonych dla fragmentów o m/z 81, 83, 84 i 85.	214
Rysunek Z.D.14. Teoretyczne widmo masowe DHP otrzymane przy energii 14 eV, będące wynikiem symulacji <i>ab initio</i> MD.	216
Rysunek Z.D.15. Teoretyczne widmo masowe DHP otrzymane przy energii 35 eV, będące wynikiem symulacji tight-binding MD (GFN-xTB), 1000 trajektorii (T_{init} = 600 K, IEE = 0,90 eV/atom).	216
Rysunek Z.D.16. Teoretyczne widmo masowe DHP otrzymane przy energii 70 eV, będące wynikiem symulacji tight-binding MD (GFN-xTB), 1000 trajektorii (T_{init} = 650 K, IEE = 0,95 eV/atom).	217

Rysunek Z.D.17. Teoretyczne widmo masowe DHP otrzymane przy energii 100 eV, będące wynikiem symulacji <i>ab initio</i> MD (PBEO/SVP), 250 trajektorii ($T_{init} = 700$ K, $IEE = 1,00$ eV/atom).....	217
--	-----

THP Załącznik

Rysunek Z.E.1. Widmo tetrahydro-2 <i>H</i> -piranu uzyskane przy energii 12 eV (kolor turkusowy) wraz z tłem aparaturowym (kolor czerwony).	218
Rysunek Z.E.2. Widmo tetrahydro-2 <i>H</i> -piranu uzyskane przy energii 20 eV (kolor turkusowy) wraz z tłem aparaturowym (kolor czerwony).	218
Rysunek Z.E.3. Widmo tetrahydro-2 <i>H</i> -piranu uzyskane przy energii 24 eV (kolor turkusowy) wraz z tłem aparaturowym (kolor czerwony).	219
Rysunek Z.E.4. Widmo tetrahydro-2 <i>H</i> -piranu uzyskane przy energii 25,5 eV (kolor turkusowy) wraz z tłem aparaturowym (kolor czerwony).	219
Rysunek Z.E.5. Widmo tetrahydro-2 <i>H</i> -piranu uzyskane przy energii 35 eV (kolor turkusowy) wraz z tłem aparaturowym (kolor czerwony).	220
Rysunek Z.E.6. Widmo tetrahydro-2 <i>H</i> -piranu uzyskane przy energii 70eV (kolor turkusowy) wraz z tłem aparaturowym (kolor czerwony).	220
Rysunek Z.E.7. Widmo tetrahydro-2 <i>H</i> -piranu uzyskane przy energii 100eV (kolor turkusowy) wraz z tłem aparaturowym (kolor czerwony).	221
Rysunek Z.E.8. Krzywe przekrojów czynnych wyznaczone dla fragmentów o m/z 14, 15.	221
Rysunek Z.E.9. Krzywe przekrojów czynnych wyznaczone dla fragmentów o m/z 24–32.	222
Rysunek Z.E.10. Krzywe przekrojów czynnych wyznaczone dla fragmentów o m/z 36–38 i 42.	222
Rysunek Z.E.11. Krzywe przekrojów czynnych wyznaczone dla fragmentów o m/z 39–41.	223
Rysunek Z.E.12. Krzywe przekrojów czynnych wyznaczone dla fragmentów o m/z 44, 46 i 47.	223
Rysunek Z.E.13. Krzywe przekrojów czynnych wyznaczone dla fragmentów o m/z 43 i 45.	224
Rysunek Z.E.14. Krzywe przekrojów czynnych wyznaczone dla fragmentów o m/z 48–54.	224
Rysunek Z.E.15. Krzywe przekrojów czynnych wyznaczone dla fragmentów o m/z 55–57.	225
Rysunek Z.E.16. Krzywe przekrojów czynnych wyznaczone dla fragmentów o m/z 60–64, 66 i 69.	225
Rysunek Z.E.17. Krzywe przekrojów czynnych wyznaczone dla fragmentów o m/z 58, 65, 67, 68 i 71.	226
Rysunek Z.E.18. Krzywe przekrojów czynnych wyznaczone dla fragmentów o m/z 72–74.	226
Rysunek Z.E.19. Krzywe przekrojów czynnych wyznaczone dla fragmentów o m/z 59, 83, 84 i 88.	227
Rysunek Z.E.20. Krzywe przekrojów czynnych wyznaczone dla fragmentów o m/z 85–87.	227
Rysunek Z.E.21. Teoretyczne widmo masowe THP otrzymane przy energii 14 eV, będące wynikiem symulacji <i>ab initio</i> MD.	229
Rysunek Z.E.22. Teoretyczne widmo masowe THP otrzymane przy energii 35 eV, będące wynikiem symulacji <i>ab initio</i> MD.	229

Załączniki do rozprawy

Załącznik A: Matematyczno-fizyczny opis ruchu dodatnio naładowanej cząstki w selektorze kwadrupolowym

Z geometrii układu zaprezentowanej na Rysunku 5.1. wynika, że występujący w nim potencjał (ϕ) opisywany jest za pomocą geometrii hiperbolicznej (Z.A.1) [186].

$$\phi(x, y, z) = A \cdot (\lambda x^2 + \sigma y^2 + \gamma z^2) + C \quad (\text{Z.A.1})$$

Ponieważ potencjał jest zjawiskiem bezźródłowym, to spełnia równanie Laplace'a, czyli gradient potencjału jest równy zeru (Z.A.2).

$$\nabla \phi(x, y, z) = 2A \cdot (\lambda x + \sigma y + \gamma z) = 0 \quad (\text{Z.A.2})$$

Aby Równanie Z.A.2 zostało spełnione, to:

$$\lambda x + \sigma y + \gamma z = 0 \quad (\text{Z.A.3})$$

Równanie Z.A.3 posiada wiele rozwiązań. W płaszczyźnie dwuwymiarowej $\lambda = 1$, $\sigma = -1$ oraz $\gamma = 0$.

Potencjał (ϕ) dla przestrzeni dwuwymiarowej wynosi:

$$\phi(x, y) = A \cdot (x^2 - y^2) + C \quad (\text{Z.A.4})$$

W celu wyznaczenia potencjału występującego w środku kwadrupolu należy wyznaczyć składową X i Y w punkcie centralnym dla przyłożonego do obu par elektrod potencjału ϕ_0 , tak więc potencjał przyłożony do poszczególnych prętów wynosi $\pm \phi_0/2$. W tym celu należy podstawić do Równania Z.A.4 odpowiadające wartości. Oś X ($r_0, 0$) dla osi Y ($0, r_0$), gdzie r_0 oznacza odległość elektrody od środka układu współrzędnych.

$$\phi_{0x}(r_0, 0) = A \cdot (r_0^2) + C \quad (\text{Z.A.5})$$

$$\phi_{0y}(0, r_0) = A \cdot (-r_0^2) + C \quad (\text{Z.A.6})$$

Ponieważ ϕ_0 jest wynikiem sumy potencjałów ϕ_{0x} oraz $-\phi_{0y}$ pomiędzy parami elektrod, to:

$$\phi_0(x, y) = \phi_{0x} - \phi_{0y} = 2A \cdot r_0^2 \quad (\text{Z.A.7})$$

Z powyższego równania (Z.A.7) wynika, że w wypadkowym potencjale wartości C się znoszą. Natomiast składnik A przyjmuje wartość:

$$A = \frac{\phi_0}{2r_0^2} \quad (\text{Z.A.8})$$

Podstawiając otrzymaną wartość z Równania Z.A.8 do Równania Z.A.4 otrzymujemy wzór na potencjał generowany przez parę elektrod (Z.A.9).

$$\phi(x, y, t) = \frac{\phi_0(t)}{2r_0^2} \cdot (x^2 - y^2) \quad (\text{Z.A.9})$$

Przyłożony potencjał ϕ_0 jest wartością zmienną w czasie. Posiada dwie składowe, pochodzącą od źródła stałego potencjału (DC) wartość U oraz zmienną, generowaną z częstotliwością radiową (RF), wartość $V\cos(\omega t)$. Podstawiając $\phi_0(t) = U + V\cos(\omega t)$ do powyższego wzoru otrzymamy równanie definiujące wartość potencjału w kwadrupolowym analizatorze mas (Z.A.10):

$$\phi(x, y, t) = \frac{U + V\cos(\omega t)}{2r_0^2} \cdot (x^2 - y^2) \quad (\text{Z.A.10})$$

W celu wyznaczenia równań ruchu jonu w tym układzie, należy wprowadzić wartości natężenia pola elektrycznego E .

Natężenie pola elektrycznego dane jest wzorem:

$$\vec{E} = -\nabla\phi \quad (\text{Z.A.11})$$

Wartość natężenia pola w danym miejscu jest sumą wektorową składowych X i Y . Tak więc równanie (Z.A.11) dla składowych X i Y przyjmuje następujące postaci (Z.A.12) i (Z.A.13).

$$\vec{E}_x = -\frac{\partial \phi}{\partial x} \cdot \hat{x} \quad (\text{Z.A.12})$$

$$\vec{E}_y = \frac{\partial \phi}{\partial y} \cdot \hat{y} \quad (\text{Z.A.13})$$

Wyprowadzone wartości składowych pola elektrycznego pozwalają ostatecznie na wyznaczenie równań ruchu naładowanej cząstki w zmiennym polu elektrycznym w konfiguracji kwadrupolowej.

Natężenie pola elektrycznego określa siłę jaka działa na umieszczony w nim ładunek elektryczny ($q = ne$) (Z.A.14).

$$\vec{E} = \frac{\vec{F}}{ne}, \quad \vec{F} = \vec{E} \cdot ne \quad (\text{Z.A.14})$$

Tak więc podstawiając do Równania Z.A.14, Równania Z.A.12 i Z.A.13 otrzymamy składowe siły działającej na ładunek w polu elektrycznym. Siła elektrostatyczna odpowiada sile mechanicznej jaka działa na cząsteczkę o danej masie m , tak więc wartości sił dla płaszczyzn X i Y wynoszą:

$$\vec{F}_x = m \cdot \frac{d^2 \vec{x}}{dt^2} = -\vec{E}_x \cdot ne \quad (\text{Z.A.15})$$

$$m \cdot \frac{d^2 \vec{x}}{dt^2} = -\frac{\phi_0 \cdot \vec{x}}{r_0^2} \cdot ne \quad (\text{Z.A.16})$$

Dzieląc stronami przez masę cząstki, oraz podstawiając wartość $\phi_0 = U + V \cos(\omega t)$ otrzymujemy wartość przyspieszenia cząstki w płaszczyźnie X (Z.A.17).

$$\frac{d^2 \vec{x}}{dt^2} = -\frac{ne}{m \cdot r_0^2} \cdot (U + V \cos(\omega t)) \cdot \vec{x} \quad (\text{Z.A.17})$$

Analogicznie wyznaczona zostaje wartość przyspieszenia cząstki w płaszczyźnie Y:

$$\frac{d^2 \vec{y}}{dt^2} = \frac{ne}{m \cdot r_0^2} \cdot (U + V \cos(\omega t)) \cdot \vec{y} \quad (\text{Z.A.18})$$

Wzory można zapisać również w następującej formie:

$$\frac{d^2\vec{x}}{dt^2} + \left(\frac{ne \cdot U}{m \cdot r_0^2} + \frac{ne \cdot V \cos(\omega t)}{m \cdot r_0^2} \right) \cdot \vec{x} = 0 \quad (\text{Z.A.19})$$

oraz:

$$\frac{d^2\vec{y}}{dt^2} - \left(\frac{ne \cdot U}{m \cdot r_0^2} + \frac{ne \cdot V \cos(\omega t)}{m \cdot r_0^2} \right) \cdot \vec{y} = 0 \quad (\text{Z.A.20})$$

Wzory Z.A.19 i Z.A.20 przyjmują postać równania Mathieu (Z.A.21), które pozwalają wyznaczyć warunki stabilnej trajektorii jonu pomiędzy elektrodami.

$$\frac{d^2u}{d\xi^2} + (a_u - 2q_u \cos 2\xi) \cdot u = 0 \quad (\text{Z.A.21})$$

Stosując zależności:

$$u = x \text{ lub } y \text{ oraz } \xi = \frac{\omega t}{2}$$

Otrzymamy wartości a_u oraz q_u , które są wartościami wyznaczającymi warunki trajektorii jonów. Wartości tych parametrów w płaszczyźnie X dane są wzorami:

$$u_x = \frac{4neU}{mr_0^2\omega^2} \text{ i } q_x = \frac{-2neV}{mr_0^2\omega^2}$$

Natomiast w płaszczyźnie Y otrzymamy:

$$u_y = \frac{-4neU}{mr_0^2\omega^2} \text{ i } q_y = \frac{2neV}{mr_0^2\omega^2}$$

Załącznik B:Kod źródłowy programu ThreSpect©

Z.B.1. ThreSpect PROGRAM

```
# created by Michal K. Jurkowski
```

```
#
import numpy as np
import lmfit
from lmfit import Minimizer,
Parameters, report_fit
from scipy.integrate import simp
import datetime
from Parameters import param
```

```
def TRS3
(FWHM,A,B,MI,E,SIGMA,N,CheckFWH
M,CheckSIGMA,CheckN,CheckE,Check
MI,CheckA,CheckB,x,y,filename):
#### LOAD EXPERIMENTAL DATA
####
energy_range =
[param.x1,param.x2]; #Specify the
range for loaded data
energy_range.sort()
minXe=min(energy_range)
maxXe=max(energy_range)
print(("Selected energy range: \t
[%f-%f]" % (minXe, maxXe)))
#print ("Selected energy
range:\n",energy_range)
# Setting name of the file that the
data is to be extracted from in python
name_of_file = str (filename)
```

```
energy_x_exp = x
intensity_y_exp = y
# modify the range of energy and
intensity array
tmp_x = [];
tmp_y = [];
```

```
for i in range(0,
len(energy_x_exp)):
    if energy_x_exp[i] >=
energy_range[0] and energy_x_exp[i]
<= energy_range[1]:
tmp_x.append(energy_x_exp[i])
tmp_y.append(intensity_y_exp[i])
energy_x_exp = np.array(tmp_x);
intensity_y_exp = np.array(tmp_y);
```

```
#### EQUATIONS ####
```

```
def wannier_eq(params, X):
    n = params['n']
    sigma =
params['sigma_Wannier']
    E = params['E']
    a = params ['a']
    b = params ["b"]
    if X-E<0:
tmp_y=(a*X)+b
    if X>=E:
tmp_y=(a*X)+b+sigma*((X-E)**n)
    return tmp_y
#
def gaussian_eq(params, X):
    """1-d gaussian: gaussian(x, amp,
cen, wid)"""
    sigma = params['sigma_Gauss']
    mi = params['μ']
tmp_y = (1 / (sigma
*np.sqrt(2*np.pi) )) * np.exp(-(X-
mi)**2 / (2*sigma**2))
    return tmp_y
```

```
def findMinDiff(arr, n):
# Initialize difference as infinite
diff = 10**20

# Find the min diff by comparing
difference
```

```

# of all possible pairs in given array
for i in range(n-1):
    for j in range(i+1,n):
        if abs(arr[i]-arr[j]) < diff:
            diff = abs(arr[i] - arr[j])

# Return min diff
return diff

def convo(params, X, Y):
    conv=[]
    dx = findMinDiff(X, len(X))/100
    for xx in X:
        #limes=params['limes']
#xp=np.linspace(0,xx,1000) #
liniowa siatka ze stałą liczbą
elementów
xp=np.arange(0,xx, dx)
        h= wannier_eq(params, xx)*
gaussian_eq(params, xx - xp)
where_are_NaNs = np.isnan(h)
        h[where_are_NaNs] = 0
        I=simps(h,xp)
conv.append(I)
    return conv-Y;
#Przeliczenie wartosci FWHM na
wartość sigma (odchylenie
standardowe)
def S (FWHM):

    #D=m.log(2)
    #D2= 2*((2*D)**0.5)

Sigma=FWHM/2.354820045030949
3
    return Sigma
    print ("Standard deviation =" ,"%f"
% S(FWHM))
    print ("")
#Sprawdzenie wartosci parametrów
def varyofFWHM (CheckFWHM):
#print(CheckFWHM)
    if CheckFWHM> 0:
fwhm=False
elifCheckFWHM< 1:

```

```

fwhm= True
    return fwhm
def varyofSIGMA (CheckSIGMA):
    #print(CheckSIGMA)
    if CheckSIGMA> 0:
        sigma=False
elifCheckSIGMA< 1:
        sigma= True
    return sigma

def varyofN (CheckN):
    #print(CheckN)
    if CheckN> 0:
        n=False
elifCheckN< 1:
        n= True
    return n

def varyofE (CheckE):
    #print(CheckE)
    if CheckE> 0:
        e=False
elifCheckE< 1:
        e= True
    return e

def varyofMI (CheckMI):
    #print(CheckMI)
    if CheckMI> 0:
        mi=False
elifCheckMI< 1:
        mi= True
    return mi

def varyofA (CheckA):
    #print(CheckA)
    if CheckA> 0:
        a=False
elifCheckA< 1:
        a= True
    return a

def varyofB (CheckB):
    #print(CheckB)
    if CheckB> 0:
        b=False

```

```

elif CheckB < 1:
    b = True
    return b

#### FITTING PROCESS ####
# create a set of parameters to be
fitted
    params = Parameters()
    params.add('n', value=N,
    vary=varyofN(CheckN), min=0,
    max=4)
    params.add('sigma_Wannier',
    value=SIGMA,
    vary=varyofSIGMA(CheckSIGMA),
    min=1, max=9999999999999999)
    params.add('sigma_Gauss',
    value=S(FWHM),
    vary=varyofFWHM(CheckFWHM),
    min=0,
    max=(S(FWHM)+10000000000000000
    0000000000000000))
    params.add('E', value=E,
    vary=varyofE (CheckE),
    min=min(energy_x_exp)-S(FWHM),
    max=max(energy_x_exp+S(FWHM)
    ))
    params.add('μ', value=MI,
    vary=varyofMI (CheckMI),
    min=min(energy_x_exp)-S(FWHM),
    max=max(energy_x_exp+S(FWHM)
    ))
    params.add('a', value=A,
    vary=varyofA (CheckA), min=0)
    params.add('b', value=B,
    vary=varyofB (CheckB), min=-
    40000, max=9999999999999999)
    #params.add('limes', value=0,
    vary=True, min=0,
    max=9999999999999999)
    # do fit, here with the default leastsq
    algorithm

    global result;

```

```

minner = Minimizer(convo, params,
    fcn_args=(energy_x_exp,
    intensity_y_exp), max_nfev=99999)
    result =
    minner.minimize(method='least_squ
    ares')

#ci, trace =
    lmfit.conf_interval(minner, result,
    sigmas=[1, 2], trace=True,
    verbose=False)
    #lmfit.printfuncs.report_ci(ci)

# calculate final result
    energy_x_sim = energy_x_exp;
    intensity_y_sim = intensity_y_exp +
    result.residual

# write error report
    report_fit(result)

# try to plot results
# try:
#     import matplotlib.pyplot as plt
#     plt.plot(energy_x_exp,
    intensity_y_exp, 'k+')
#     plt.plot(energy_x_sim,
    intensity_y_sim, 'r')
#     plt.show()
# except ImportError:
#     pass

#Curve coordinates

    print("_____Curve
    coordinates_____")

    J=energy_x_sim
    L=intensity_y_sim
    M=intensity_y_exp

```

```

today=datetime.date.today()
now=datetime.datetime.now()
#print (today)
print (today,
str(now.hour)+":"+str(now.minute)
+":"+str(now.second))

```

```

import sys

```

```

original_stdout = sys.stdout # Save a
reference to the original standard
output

```

```

    with open("TRS auto save.txt",
'a+') as f:
sys.stdout = f # Change the standard
output to the file we created.
    print("Date", today, "and time",
str(now.hour)+":"+str(now.minute)
+":"+str(now.second))

```

```

    print ("_____"+
name_of_file
+"_____",today,
str(now.hour)+":"+str(now.minute)
+":"+str(now.second))
    print(("\\nSelected energy range:
\\t [%f-%f]" % (minXe, maxXe)))

```

```

    print
("*****
*****")

```

```

report_fit(result)

```

```

    print
("*****
*****")

```

```

    print ("_____Curve
coordinates_____")

```

```

    print
("_____
_____")

```

```

    print("Energy \\t Intensity (sim)
\\t Intensity (exp)")

```

```

    for N in range(0,len(J)):
        print(f'{J[N]:.5f}' + "\\t" +
f'{L[N]:.7e}' + "\\t" + f'{M[N]:.7e}')

```

```

    print('\\n')

```

```

sys.stdout = original_stdout # Reset
the standard output to its original
value

```

```

    return energy_x_sim,
intensity_y_sim, intensity_y_exp,
result, minXe, maxXe

```

Z.B.2. PARAMETRY

POCZĄTKOWE

```

# created by Michal K. Jurkowski

```

```

class param(object):

```

```

FWHM=0.6

```

```

    A=0

```

```

    B=0

```

```

    MI=0

```

```

    E=0

```

```

    SIGMA=500

```

```

N=1

```

```

CheckFWHM=1

```

```

CheckSIGMA=0

```

```

CheckN=0

```

```

CheckE=0

```

```

CheckMI=0

```

```

CheckA=0

```

```

CheckB=0

```

```

    x1=None

```

```

    x2=None

```

Z.B.3. METODA NAJMNIEJSZYCH KWADRATÓW

```

# created by Michal K. Jurkowski

```

```

import numpy as np

```

```

import matplotlib.pyplot as plt

```

```

from Parameters import param

```

```

#### LOAD EXPERIMENTAL DATA

```

```

####

```

```

def leastsqurarest(x,y, x1_LSM,

```

```

x2_LSM):

```

```

energy_range = [x1_LSM, x2_LSM];
#Specify the range for loaded data
energy_range.sort()
    #print (energy_range)

energy_x_exp1 = x
intensity_y_exp1 = y

# modify the range of energy and
intensity array
tmp_x = [];
tmp_y = [];
    for i in range(0,
len(energy_x_exp1)):
        if energy_x_exp1[i] >=
energy_range[0] and
energy_x_exp1[i] <=
energy_range[1]:
tmp_x.append(energy_x_exp1[i])
tmp_y.append(intensity_y_exp1[i])
    energy_x_exp1 = np.array(tmp_x);
    intensity_y_exp1 =
np.array(tmp_y);

mini=min(energy_range)
maxi=max(energy_range)

print("_____
_____")

print("_____
_____")
    N=len(tmp_x)

#arithmetic mean of X
x_ = (sum(tmp_x))/N

#sarithmetic mean of Y
y_ = (sum(tmp_y))/N

#X^2
x2=[]

```

```

x2.append(energy_x_exp1**2)
#Y^2
y2=[]
y2.append(intensity_y_exp1**2)
#Sum of X^2
sum_x2=np.sum(x2)

#Sum of Y^2
sum_y2=np.sum(y2)

#arithmetic mean of X^2
arithmeticx2=sum_x2/N

#arithmetic mean of Y^2
arithmeticY2=sum_y2/N

#XY
XY=[]
XY.append(energy_x_exp1 *
intensity_y_exp1)

#Sum of XY
sum_xy=np.sum(XY)

#arithmetic mean of XY
arithmeticxy=sum_xy/N

#Preparing Up side and Down (D)
side of equation od a
Up=arithmeticxy- (x_*y_)
D=arithmeticx2-(x_**2)

# Value of parametr a
a=Up/D
if a == 0:
    b=0
Er_a=0
Er_b = 0
Er_a_procent=0
Er_b_procent=0
# Value of parametr b
b=y_-(a*x_)

```

```

    #Preparing elements of a error
    equation
    d=1/(N-2)

    UpE= arithmeticY2- (a*arithmeticx)
    - (b*y_)

    u_a1 = UpE/D
    Er_a=(d*(u_a1))**0.5

    Er_b=Er_a* ((arithmeticx2)**0.5)

    Er_a_procent = (((Er_a *
    100)/a)**2)**0.5

    Er_b_procent=((((Er_b *
    100)/b)**2)**0.5

    #Linear corelation "r"

    Downside=((arithmeticx2-
    ((x_)**2))*(arithmeticY2-
    ((y_)**2))**0.5
    r=Up/Downside

    R_2=(r**2)*100

    print("\nSelected range \t [%f-
    %f]" % (mini, maxi))
    print("\nline equation \n y = %.5f
    * x + %.5f" % (a, b))

    print("_____")
    print("\nResults of least squares
    method:")
    print("a \t %f \t +/- \t %f \t (%f)"
    % (a, Er_a, Er_a_procent))
    print("b \t %f \t +/- \t %f \t (%f)"
    % (b, Er_b, Er_b_procent))
    print("Linear corelation:\n r = %f"
    % (r))

```

```

    print("Coefficient of
    determination:\n R^2 = %f" %
    (R_2))

```

```

    print("_____")

```

```

    print("_____")

```

```

    def objective(x,a,b):

```

```

    tmp_y = a * x + b

```

```

    return tmp_y

```

```

y_line = objective(energy_x_exp1, a,
b)

```

```

    # try:

```

```

    # plt.scatter(energy_x_exp1,
    intensity_y_exp1,color=None)
    # plt.plot(energy_x_exp1 , y_line,
    '-', color='green', label="y = %.5f * x
    + %.5f \n R^2 =%f"%(a, b,R_2))

```

```

    # plt.grid(True)

```

```

    # plt.legend()

```

```

    # plt.show()

```

```

    # except ImportError:

```

```

    # pass

```

```

    return a,b,Er_a,Er_b,r,R_2,
    y_line,energy_x_exp1,
    intensity_y_exp1

```

Z.B.4. INTERFACE PROGRAMU

```
# -*- coding: utf-8 -*-
"""
Created on Sun Jan 16 20:57:53 2022

# created by Michal K. Jurkowski
import tkinter as tk
#import tkMessageBox
from tkinter import PhotoImage
from tkinter.scrolledtext import
ScrolledText
from tkinter.filedialog import
askopenfile
from tkinter.filedialog import
asksaveasfile
from PIL import ImageTk
import matplotlib.pyplot as plt
from matplotlib.figure import Figure
from
matplotlib.backends.backend_tkagg
import (FigureCanvasTkAgg)
import matplotlib.widgets
import TRS2
from TRS2 import *
import Lastsqurarest
from Lastsqurarest import *
import webbrowser
import sys
from Parameters import param
from tkinter import messagebox
global Cursor1, Cursor2
import lmfit
from lmfit import report_fit
import datetime

#import numpy as np
#from scipy.interpolate import
interp1d

#from tkPDFViewer import
tkPDFViewer as pdf

## ###
```

```
#print Console
class PrintLogger(object):

    def __init__(self, textbox): # pass
reference to text widget
self.textbox = textbox # keep ref

    def write(self, text):
self.textbox.configure(state="normal
") # make field editable
self.textbox.insert("end", text) #
write text to textbox
self.textbox.see("end") # scroll to
end
self.textbox.configure(state="disable
d") # make field readonly

    def flush(self): # needed for file
like object
        pass

#Parameters checking function
def START():

    try:
        FWHM =
float(FWHM_entry.get())

    except:
        FWHM = param.FWHM
FWHM_entry.delete(0,100)
FWHM_entry.insert(0,
str(param.FWHM))
main.update()
param.FWHM=FWHM
        #print
        ("*****")
        #print
        ("\"__*__Parameters__*__/\")
        #print(f"Set value of FWHM =
{FWHM}")
        #figure.clear()
        #TRS1(FWHM)
```

```

try:
    A = float(A_entry.get())

except:
    A = param.A
A_entry.delete(0,100)
A_entry.insert(0, str(param.A))
main.update()
param.A=A
#print(f"Set value of a = {A}")
#figure.clear()
#####
#####
#####
try:
    B = float(B_entry.get())

except:
    B = param.B
B_entry.delete(0,100)
B_entry.insert(0, str(param.B))
main.update()
param.B=B
#print(f"Set value of b = {B}")
#figure.clear()

try:
    MI = float(MI_entry.get())

except:
    MI = param.MI
MI_entry.delete(0,100)
MI_entry.insert(0, str(param.MI))
main.update()
param.MI=MI
#print(f"Set value of  $\mu$  = {MI}")

try:
    E = float(E_entry.get())

except:
    E = param.E
E_entry.delete(0,100)
E_entry.insert(0, str(param.E))
main.update()

```

```

param.E=E
#print(f"Set value of E = {E}")

try:
    SIGMA =
float(SIGMA_entry.get())

except:
    SIGMA = param.SIGMA
SIGMA_entry.delete(0,100)
SIGMA_entry.insert(0,
str(param.SIGMA))
main.update()
param.SIGMA=SIGMA
#print(f"Set value of sigma =
{SIGMA}")

try:
    N = float(N_entry.get())

except:
    N = param.N
N_entry.delete(0,100)
N_entry.insert(0, str(param.N))
main.update()
param.N=N
#print(f"Set value of n = {N}")
#print ("_____")
try:
    CheckFWHM =
CheckVarFWHM.get()

except:
    CheckFWHM = param.CheckFWHM
    #N_entry.delete(0,100)

#CheckFWHM.insert((param.CheckF
WHM))
main.update()
param.CheckFWHM=CheckFWHM
#print(f"Status of FWHM =
{CheckFWHM}")

try:
    CheckSIGMA = CheckVarSIGMA.get()

```

```

except:
CheckSIGMA = param.CheckSIGMA
    #N_entry.delete(0,100)

#CheckFWHM.insert((param.CheckF
WHM))
main.update()
param.CheckSIGMA=CheckSIGMA
    #print(f"Status of sigma =
{CheckSIGMA}")

try:
CheckN = CheckVarN.get()

except:
CheckN = param.CheckN
    #N_entry.delete(0,100)

#CheckFWHM.insert((param.CheckF
WHM))
main.update()
param.CheckN=CheckN
    #print(f"Status of n = {CheckN}")

try:
CheckE = CheckVarE.get()

except:
CheckE = param.CheckE
    #N_entry.delete(0,100)

#CheckFWHM.insert((param.CheckF
WHM))
main.update()
param.CheckE=CheckE
    #print(f"Status of E = {CheckE}")

try:
CheckMI = CheckVarMI.get()

except:
CheckMI = param.CheckMI
    #N_entry.delete(0,100)

```

```

#CheckFWHM.insert((param.CheckF
WHM))
main.update()
param.CheckMI=CheckMI
    #print(f"Status of  $\mu$  = {CheckMI}")

try:
CheckA = CheckVarA.get()

except:
CheckA = param.CheckA
    #N_entry.delete(0,100)

#CheckFWHM.insert((param.CheckF
WHM))
main.update()
param.CheckA=CheckA
    #print(f"Status of a = {CheckA}")

try:
CheckB = CheckVarB.get()

except:
CheckB = param.CheckB
    #N_entry.delete(0,100)

#CheckFWHM.insert((param.CheckF
WHM))
main.update()
param.CheckB=CheckB
    #print(f"Status of b = {CheckB}")

    #print ("_____")
Initialparameters.destroy()

#CREATE INTERFACE AND MENU
main = tk.Tk()
main.title("ThreSpect")
main.iconbitmap("./images//icon_T
RS.ico")
main.focus_set()

```

```

main.geometry("748x468+300+120")
main.resizable(0,0)

bg=PhotoImage(file="./images/Main_menu_BG22.png")

my_label=tk.Label(image=bg)
my_label.image=bg

my_label.place(x=0,y=0,relwidth=1,relheight=1)

#OPEN WINDOW OF PROGRAM
def minimize_main():
    main.iconify()

def maximize_main():
    main.deiconify()

def openw():
    start_btn.configure(command=0)
    Top = tk.Toplevel()
    Top.title("PROGRAM")

    Top.iconbitmap("./images/icon_TRS.ico")
    Top.geometry("1299x677+25+10")
    Top.resizable(0,0)
    Top.focus_set()

    bg2=ImageTk.PhotoImage(file="./images/TOP_BG2.png")

    my_label2=tk.Label(Top,
    image=bg2)
    my_label2.image=bg2
    my_label2.place(x=0,y=0,relwidth=1,relheight=1)

    minimize_main()

#FILE OPEN MENAGER

```

```

def open_fileTXT():
    global Xexp, Yexp, file, filename;
    logger =
    PrintLogger(log_widget)
    sys.stdout = logger
    sys.stderr = logger
    file= askopenfile(parent=Top,
    mode="rb", title="Choose a file",
    filetype=[("txt file", "*.txt")])
    filename=file.name.split("/")[-1]
    #print (file.name)
    print("Name of the File : ",
    file.name.split("/")[-1])
    if file:
        with open(file.name, 'r') as f:
            data_collected = f.readlines()
            try:
                Xexp = [float(i.split('\t', 1)[0]) for i
                in data_collected]
                Yexp = [float(i.split('\t', 1)[1]) for i
                in data_collected]
            except ValueError:
                print ("Wrong file format---
                ^")

    d=messagebox.showerror("Error",
    "Wrong file format!\nOpen the file in
    the correct format, for more
    information check the MANUAL.")
    Analize_btn['state']=tk.DISABLED
    return d

    if len(Xexp) ==0:
        print ("This file is empty--
        ^")

    e=messagebox.showerror("Error",
    "This file is empty!\nChoose another
    file.")
    Analize_btn['state']=tk.DISABLED
    return e

    else:
        n=len(data_collected)

```

```

data_collected[n-1][1]
    param.x1=min(Xexp)
    param.x2=max(Xexp)

Analyze_btn['state']=tk.NORMAL
Save_data_btn['state']=tk.DISABLED
    return plot()

```

```

browse_btn=PhotoImage(file="./images/Browsetop final.png")
img_label=tk.Label(image=browse_btn)
img_label.image=browse_btn
browse_btn = tk.Button(Top,
image=browse_btn, borderwidth=0,
command=open_fileTXT)
browse_btn.pack(pady=10)
browse_btn.place(x=463,y=476)

```

```

#FIRST PLOT CREATOR
def plot():

```

```

can=tk.Canvas(Top,width=504,height=319)
can.place(x=50, y=123)
    # the figure that will contain the plot
    fig = Figure(figsize = (5.04, 3.19),
        dpi = 100)

```

```

    # adding the subplot
    ax = fig.add_subplot(111)
    # plotting the graph
    ax.plot(Xexp,Yexp,color="None",label=file.name.split("/")[-1],
marker="o",markersize=3,
markerfacecolor="white",
markeredgcolor="black" )

ax.legend()

```

```

# creating the Tkinter canvas
# containing the Matplotlib
figure

```

```

canvas = FigureCanvasTkAgg(fig,
    master = can)

```

```

canvas.draw()
canvas.flush_events()
    # placing the canvas on the Tkinter window
fig.canvas.get_tk_widget().pack()

```

```

# CREATOR OF PLOT, AFTER ANALYZE

```

```

def plot3(X,Ysim,Yexp):
    #FIRST PLOT CREATOR
    #cubic_interpolation_model_sim = interp1d(X, Ysim, kind = "cubic")

```

```

    #X_=np.linspace(X.min(), X.max(), 500)

```

```

    #Y_=cubic_interpolation_model_sim(X_)

```

```

can2=tk.Canvas(Top,width=504,height=319)

```

```

    can2.place(x=741, y=123)
    # the figure that will contain the plot

```

```

    fig = Figure(figsize = (5.04, 3.19),
        dpi = 100)

```

```

    # adding the subplot
    ax = fig.add_subplot(111)
    # plotting the graph

```

```

ax.plot(X, Yexp,color="None",
marker="o",markersize=3,
markerfacecolor="white",
markeredgecolor="black" )
ax.plot(X, Ysim,color="#d40000")

# creating the Tkinter canvas
# containing the Matplotlib
figure

canvas = FigureCanvasTkAgg(fig,
master = can2)

canvas.draw()
canvas.flush_events()
# placing the canvas on the
Tkinter window
fig.canvas.get_tk_widget().pack()

def
ANALIZE_IN_PROGRES_WINDOW():
    global AINP
    AINP = tk.Toplevel()
    AINP.configure(bg="#333333")

    AINP.title("Analysis in progress,
please wait...")
    AINP.geometry("400x0+475+480")
    AINP.iconbitmap("./images/icon_TR
S.ico")
    AINP.resizable(0,0)
    AINP.configure(bg="#333333")

#błędny format pliku nie wazne
def analize():
    ANALIZE_IN_PROGRES_WINDOW()
    AINP.focus_set()

```

```
try:
```

```

FWHM
except NameError:
    FWHM=param.FWHM

try:
    A
except NameError:
    A=param.A

try:
    B
except NameError:
    B=param.B

try:
    MI
except NameError:
    MI=param.MI

try:
    E
except NameError:
    E=param.E

try:
    SIGMA
except NameError:
    SIGMA=param.SIGMA

try:
    N
except NameError:
    N=param.N

try:
    CheckFWHM
except NameError:
    CheckFWHM=param.CheckFWHM

try:
    CheckSIGMA
except NameError:
    CheckSIGMA=param.CheckSIGMA

```

```
try:
```

```

CheckN
    except NameError:
CheckN=param.CheckN

    try:
CheckE
    except NameError:
CheckE=param.CheckE

    try:
CheckMI
    except NameError:
CheckMI=param.CheckMI

    try:
CheckA
    except NameError:
CheckA=param.CheckA

```

```

    try:
CheckB
    except NameError:
CheckB=param.CheckB

```

```

    # logger =
PrintLogger(log_widget)
    # sys.stdout = logger
    # sys.stderr = logger
Save_data_btn['state']=tk.NORMAL
    print
    ("_____")
        print ("Results of analysis of file",
filename)
    print
    ("_____")
        print
    ("\\__*__Parameters__*__/")
        print(f'Set value of FWHM =
{FWHM}')
        print(f'Set value of sigma =
{SIGMA}')
        print(f'Set value of n = {N}')
        print(f'Set value of E = {E}')

```

```

        print(f'Set value of  $\mu$  = {MI}')
        print(f'Set value of a = {A}')
        print(f'Set value of b = {B}')
        print
    ("_____")
        print(f'Status of FWHM =
{CheckFWHM}')
        print(f'Status of sigma =
{CheckSIGMA}')
        print(f'Status of n = {CheckN}')
        print(f'Status of E = {CheckE}')
        print(f'Status of  $\mu$  = {CheckMI}')
        print(f'Status of a = {CheckA}')
        print(f'Status of b = {CheckB}')
        print("_____")
        global energy_x_sim,
intensity_y_sim, intensity_y_exp,
result_interface,minXe, maxXe
energy_x_sim, intensity_y_sim,
intensity_y_exp, result_interface,
minXe, maxXe
=TRS3(FWHM,A,B,MI,E,SIGMA,N,Che
ckFWHM,CheckSIGMA,CheckN,Check
E,CheckMI,CheckA,CheckB,Xexp,Yexp,
filename)

```

```

AINP.destroy()
        plot3(energy_x_sim,
intensity_y_sim, intensity_y_exp)

```

```

def linefitting():
    global y_line,LSM_X, LSM_Y, a, b,
R_2
    a,b,Er_a,Er_b,r,R_2, y_line,LSM_X,
LSM_Y=leastsqurarest(Xexp,Yexp,x1
_LSM, x2_LSM)

```

```

#OPEN FULL SIZE PLOT
def openRange():

```

```

        global ERANGE,miniX,maxX,
        Xposition
        Range_btn.configure(command=0)
        ERANGE = tk.Toplevel()
        ERANGE.iconbitmap('./images/icon_
        TRS.ico')
        ERANGE.title("ENERGY RANGE
        MANAGER")
        ERANGE.geometry("1200x660+72+
        20")
        ERANGE.resizable(0,0)
        ERANGE.focus_set()

```

```

bg2=ImageTk.PhotoImage(file="./i
        mages/Energy_range_BG2.png" )

```

```

        my_label2=tk.Label(ERANGE,
        image=bg2)
        my_label2.image=bg2
        my_label2.place(x=0, y=0,
        relwidth= 1, relheight= 1)

```

```

        def Energy_range_quit():
        ERANGE.destroy()
        Range_btn.configure(command=openRange)

```

```

Reset_btn=PhotoImage(file="./imag
        es/Energy_quit.png")
img_label=tk.Label(image=Reset_bt
        n)
img_label.image=Reset_btn

```

```

Reset_btn = tk.Button(ERANGE,
        image=Reset_btn,borderwidth=0,
        command=Energy_range_quit)
Reset_btn.pack(pady=10)
Reset_btn.place(x=1009,y=596)

```

```

#####
#####
#####
#####

```

```

        label = tk.Label(ERANGE ,
        text="Energy value:",
        font=("consolas","20"),
        fg="#112247", bg="#cccccc")
        label.place(x=23,y=599)
        Xposition = tk.Label(ERANGE ,
        text="", font=("consolas","20"),
        fg="#d40000", bg="#cccccc")
        Xposition.place(x=218,y=599)

```

```

        X1 = tk.Label(ERANGE ,
        text="Range from:",
        font=("consolas","20"),
        fg="#112247", bg="#cccccc")
        X1.place(x=390,y=599)
        miniX = tk.Label(ERANGE , text="",
        font=("consolas","20"),
        fg="#008000", bg="#cccccc")
        miniX.place(x=565,y=599)

```

```

        label = tk.Label(ERANGE ,
        text="to:", font=("consolas","20"),
        fg="#112247", bg="#cccccc")
        label.place(x=720,y=599)

```

```

maxX = tk.Label(ERANGE , text="",
        font=("consolas","20"), fg="black",
        bg="#cccccc")
maxX.place(x=775,y=599)

```

```

        label = tk.Label(ERANGE ,
        text="eV", font=("consolas","20"),
        fg="#112247", bg="#cccccc")
        label.place(x=915,y=599)

```

```

        def exit_Energy_range_window():
        ERANGE.destroy()
        Range_btn.configure(command=openRange)

```

```
ERANGE.protocol('WM_DELETE_WINDOW', exit_Energy_range_window)
```

```
    pl=True
    if pl==True:
return plot1()
```

```
# selecting a data range
```

```
def plot1():
global mouse,Cursor1

can1=tk.Canvas(ERANGE,width=11
75.516,height=543)
    can1.place(x=10, y=10)
# the figure that will contain the plot
    fig1 = Figure(figsize = (11.80,
5.47),
        dpi = 100)
```

```
# adding the subplot
    ax1 = fig1.add_subplot(111)
# plotting the graph
    ax1.grid(color="#008000",
linestyle="dotted" , linewidth=1)
```

```
ax1.plot(Xexp,Yexp,color="None",label=file.name.split("/")[1],
marker="o",markersize=3,
markerfacecolor="white",
markeredgecolor="black" )
```

```
    ax1.set_ylabel('Intensity [arb.
units]', fontsize=12)
    ax1.set_xlabel('Energy [eV]',
fontsize=12)
```

```
# creating the Tkinter canvas
# containing the Matplotlib figure
```

```
    canvas =
FigureCanvasTkAgg(fig1, master =
can1)
```

```
canvas.draw()
canvas.flush_events()
# placing the canvas on the Tkinter
window
```

```
fig1.canvas.get_tk_widget().pack()
```

```
# Function for storing and showing
the clicked values
```

```
    Cursor1 =
matplotlib.widgets.Cursor(ax1,
horizOn=False, vertOn=True,
useblit=True,
        color = '#d40000', linewidth
= 1)
# Creating an annotating box
annot = ax1.annotate("", xy=(0,0),
xytext=(-40,40),textcoords="offset
points",
bbox=dict(boxstyle='round4',
fc='linen',ec='k',lw=1),
arrowprops=dict(arrowstyle='->'))
annot.set_visible(False)
```

```
def motion(event):
```

```
    if len(mouse)<2:
```

```
        if event.xdata is not None:
Xposition.config(text="%f" %
event.xdata)
```

```
cid=fig1.canvas.mpl_connect('motion
_notify_event', motion)
```

```
coord = []
    mouse = []
```

```

def onclick(event):

    x = event.xdata
    y = event.ydata
    if x is not None and y is not
None:
        # printing the values of the
        selected point
        coord.append((x, y))
        annot.xy = (x,y)
        text = "{:.2g},
{:.2g})".format(x,y)
        annot.set_text(text)
        annot.set_visible(True)
        fig1.canvas.draw() #redraw
the figure
        mouse.append(x);
        Xmin=mouse[0]

        Xmax=mouse[len(mouse)-1]
        miniX.config(text="%f" % Xmin)
        maxX.config(text="%f" % Xmax)
        param.x1=Xmin
        param.x2=Xmax
        if len(coord) == 2:
            Exitwindow = tk.Toplevel()
            Exitwindow.title("ENERGY RANGE
MANAGER")
            Exitwindow.geometry("406x147+10
0+80")
            Exitwindow.iconbitmap("./images/ic
on_TRS.ico")
            Exitwindow.resizable(0,0)
            Exitwindow.focus_set()
            Exitwindow.grab_set()

            bg2=ImageTk.PhotoImage(file="./i
mages/Acceptation_ER.png" )

            my_label2=tk.Label(Exitwindow,
image=bg2)
            my_label2.image=bg2

```

```

        my_label2.place(x=0, y=0,
relwidth= 1, relheight= 1)

```

```

Yes_btn=PhotoImage(file="./images
/Yes_ER.png")
img_label=tk.Label(image=Yes_btn)
img_label.image=Yes_btn
Yes_btn = tk.Button(Exitwindow,
image=Yes_btn, borderwidth=0,
command= lambda:
X(cid,Exitwindow))
Yes_btn.pack(pady=10)
Yes_btn.place(x=70,y=86)

```

```

No_btn=PhotoImage(file="./images/
No_ER.png")
img_label=tk.Label(image=No_btn)
img_label.image=No_btn
No_btn = tk.Button(Exitwindow,
image=No_btn, borderwidth=0,
command=lambda: Y(Exitwindow))
No_btn.pack(pady=10)
No_btn.place(x=215,y=86)
        def X_ERANGE():
            #onclick(event)
Exitwindow #.destroy()

```

```

fig1.canvas.mpl_disconnect(cid)
Exitwindow.protocol('WM_DELETE_
WINDOW', X_ERANGE)

```

```

fig1.canvas.mpl_disconnect(cid)
cid =
fig1.canvas.mpl_connect('button_pre
ss_event', onclick)
plt.show()
        def X(cid,Exitwindow):
            Exitwindow.destroy()
            ERANGE.destroy ()

```

```

fig1.canvas.mpl_disconnect(cid)
Range_btn.configure(command=openRange)
    def Y(EW):

EW.destroy ()
    plot1()

def linefit():
Background_btn.configure(command=0)
    global
Background,miniX_LSM,maxX_LSM,
Xposition
    Background = tk.Toplevel()
Background.iconbitmap("./images/icon_TRS.ico")
Background.title("BACKGROUND
MANAGER")
Background.geometry("1200x660+7
2+20")
Background.resizable(0,0)
Background.focus_set()

```

```

bg2=ImageTk.PhotoImage(file="./i
mages/linefit_range_BG.png" )

    my_label2=tk.Label(Background,
image=bg2)
    my_label2.image=bg2
    my_label2.place(x=0,y=0,
relwidth= 1, relheight= 1)

def linefit_quit():
Background.destroy()
Background_btn.configure(command
=linefit)

```

```

Reset_btn=PhotoImage(file="./imag
es/linefit_quit.png")
img_label=tk.Label(image=Reset_bt
n)
img_label.image=Reset_btn

```

```

Reset_btn = tk.Button(Background,
image=Reset_btn,borderwidth=0,
command=linefit_quit)
Reset_btn.pack(pady=10)
Reset_btn.place(x=1009,y=596)

```

```

#####
#####
#####
#####

```

```

    label = tk.Label(Background ,
text="Energy value:",
font=("consolas","20"),
fg="#112247", bg="#cccccc")
label.place(x=23,y=599)
Xposition = tk.Label(Background ,
text="", font=("consolas","20"),
fg="#d40000", bg="#cccccc")
Xposition.place(x=218,y=599)

```

```

    X1 = tk.Label(Background ,
text="Range from:",
font=("consolas","20"),
fg="#112247", bg="#cccccc")
    X1.place(x=390,y=599)
miniX_LSM = tk.Label(Background ,
text="", font=("consolas","20"),
fg="#008000", bg="#cccccc")
miniX_LSM.place(x=565,y=599)

```

```

    label = tk.Label(Background ,
text="to:", font=("consolas","20"),
fg="#112247", bg="#cccccc")
label.place(x=720,y=599)

```

```

maxX_LSM = tk.Label(Background ,
text="", font=("consolas","20"),
fg="black", bg="#cccccc")
maxX_LSM.place(x=775,y=599)

```

```

label = tk.Label(Background ,
text="eV", font=("consolas","20"),
fg="#112247", bg="#cccccc")
label.place(x=915,y=599)

```

```

def exit_linefit_window():
Background.destroy()
Background_btn.configure(command
=linefit)
Background.protocol('WM_DELETE_
WINDOW', exit_linefit_window)

```

```

pl=True
if pl==True:
return line()

```

```

def line():
global mouse_LSM, Cursor2

can3=tk.Canvas(Background,width=
1175.516,height=543)
can3.place(x=10,y=10)
# the figure that will contain the
plot
fig_LSM = Figure(figsize = (11.80,
5.47),
dpi = 100)
#fig.place(x=20,y=20)
# adding the subplot
ax1 = fig_LSM.add_subplot(111)
# plotting the graph
ax1.grid(color="#008000",
linestyle="dotted" , linewidth=1)

```

```

ax1.plot(Xexp,Yexp,color="None",lab
el=file.name.split("/")[-1],
marker="o",markersize=3,
markerfacecolor="white",
markeredgecolor="black" )

```

```

ax1.set_ylabel('Intensity [arb.
units]', fontsize=12)
ax1.set_xlabel('Energy [eV]',
fontsize=12)

```

```

# creating the Tkinter canvas
# containing the Matplotlib
figure

```

```

canvas =
FigureCanvasTkAgg(fig_LSM, master
= can3)

```

```

canvas.draw()
canvas.flush_events()
# placing the canvas on the
Tkinter window
fig_LSM.canvas.get_tk_widget().pack(
)

```

```

# Function for storing and showing
the clicked values

```

```

Cursor2 =
matplotlib.widgets.Cursor(ax1,
horizOn=False, vertOn=True,
useblit=True,
color = '#112247', linewidth
= 1)
# Creating an annotating box
annot = ax1.annotate("", xy=(0,0),
xytext=(-40,40),textcoords="offset
points",
bbox=dict(boxstyle='round4',
fc='linen',ec='k',lw=1),
arrowprops=dict(arrowstyle='->'))
annot.set_visible(False)

```

```

def motion_LSM(event):

```

```

#position.append((event.xdata))
    if len(mouse_LSM)<2:

        if event.xdata is not None:
Xposition.config(text="%f" %
event.xdata)

cid=fig_LSM.canvas.mpl_connect('motion_notify_event', motion_LSM)

coord_LSM = []
mouse_LSM = []

def onclick_LSM(event):

    global x1_LSM, x2_LSM

    x = event.xdata
    y = event.ydata

    # printing the values of the
    selected point
    if x is not None and y is not
    None:
coord_LSM.append((x,y))
        #print([x,y])
annot.xy = (x,y)
        text = "{:.2g},
{:.2g})".format(x,y)
annot.set_text(text)
annot.set_visible(True)
fig_LSM.canvas.draw() #redraw the
figure
mouse_LSM.append(x);

Xmin_LSM=mouse_LSM[0]

Xmax_LSM=mouse_LSM[len(mouse_
LSM)-1]

```

```

miniX_LSM.config(text="%f" %
Xmin_LSM)
maxX_LSM.config(text="%f" %
Xmax_LSM)
        x1_LSM=Xmin_LSM
        x2_LSM=Xmax_LSM
        if len(coord_LSM) == 2:
Exitwindow = tk.Toplevel()
Exitwindow.title("BACKGROUND
MANAGER")
Exitwindow.geometry("406x147+10
0+80")
Exitwindow.iconbitmap("./images/ic
on_TRS.ico")
Exitwindow.resizable(0,0)
Exitwindow.focus_set()
Exitwindow.grab_set()

bg2=ImageTk.PhotoImage(file="./i
mages/Acceptation_BG.png" )

my_label2=tk.Label(Exitwindow,
image=bg2)
        my_label2.image=bg2
        my_label2.place(x=0, y=0,
relwidth= 1, relheight= 1)

Yes_btn=PhotoImage(file="./images
/Yes_BG.png")
img_label=tk.Label(image=Yes_btn)
img_label.image=Yes_btn
Yes_btn = tk.Button(Exitwindow,
image=Yes_btn, borderwidth=0,
command= lambda:
X(cid,Exitwindow))
Yes_btn.pack(pady=10)
Yes_btn.place(x=70,y=86)

No_btn=PhotoImage(file="./images/
No_BG.png")

```

```

img_label=tk.Label(image=No_btn)
img_label.image=No_btn
No_btn = tk.Button(Exitwindow,
image=No_btn, borderwidth=0,
command=lambda: Y(Exitwindow))
No_btn.pack(pady=10)
No_btn.place(x=215,y=86)
    def X_Background():
        #onclick_LSM()
Exitwindow
fig_LSM.canvas.mpl_disconnect(cid)
Exitwindow.protocol('WM_DELETE_
WINDOW', X_Background)

fig_LSM.canvas.mpl_disconnect(cid)
cid =
fig_LSM.canvas.mpl_connect('button_
press_event', onclick_LSM)
plt.show()
    def X(cid,Exitwindow):
linefitting()
Exitwindow.destroy()
Background.destroy ()
open_LSM_plot()
fig_LSM.canvas.mpl_disconnect(cid)
Background_btn.configure(command
=linefit)
    def Y(EW):

EW.destroy ()
    line()

Range_btn=PhotoImage(file="./imag
es/Energy rangetop final.png")
img_label=tk.Label(image=Range_bt
n)
img_label.image=Range_btn

Range_btn = tk.Button(Top,
image=Range_btn,borderwidth=0,
command=openRange)
Range_btn.pack(pady=10)
Range_btn.place(x=463,y=551)

```

```

Background_btn=PhotoImage(file="
./images/background.png")
img_label=tk.Label(image=
Background_btn)
img_label.image= Background_btn

```

```

Background_btn = tk.Button(Top,
image=Background_btn,borderwidth
=0, command=linefit)
Background_btn.pack(pady=10)
Background_btn.place(x=463,y=588
)

```

```

    global Analyze_btn
Analyze_btn=PhotoImage(file="./ima
ges/Analizetop final.png")
img_label=tk.Label(image=Analyze_b
tn)
img_label.image=Analyze_btn

```

```

Analyze_btn = tk.Button(Top,
image=Analyze_btn,borderwidth=0,
command=analyze)
Analyze_btn['state']=tk.DISABLED
Analyze_btn.pack(pady=10)
Analyze_btn.place(x=602,y=482)

```

```

#Saving data from analyze to txt file
def Save_data():
    J=energy_x_sim
    L=intensity_y_sim
    M=intensity_y_exp

    today=datetime.date.today()
    now=datetime.datetime.now()
original_stdout = sys.stdout # Save a
reference to the original standard
output

    with
asksaveasfile(defaulttextension=".txt"

```

```
, mode="w", filetypes=(("txt file",
"*.txt"), ("All files", "*..*")) ) as f:
    if(f):
        sys.stdout = f # Change the standard
        output to the file we created.
        print("Date", today, "and time",
        str(now.hour)+":"+str(now.minute)
        +":"+str(now.second))
        print ("_____"+
        filename + "_____",today,
        str(now.hour)+":"+str(now.minute)
        +":"+str(now.second))
        print(("Selected energy
        range: \t [%f-%f]" % (minXe,
        maxXe)))
        print
        ("*****")
        report_fit(result_interface)
        print
        ("*****")
        print ("_____Curve
        coordinates_____")
        print
        ("_____")
        print("Energy \t Intensity
        (sim) \t Intensity (exp)")
        for N in range(0,len(J)):
            print(f"{J[N]:.5f}" + "\t" +
            f"{L[N]:.7e}" + "\t" + f"{M[N]:.7e}")

        print('\n')

sys.stdout = original_stdout; # Reset
the standard output to its original
value

Save_data_btn=PhotoImage(file="./i
mages/Save datatop final.png")
img_label=tk.Label(image=Save_dat
a_btn)
```

```
img_label.image=Save_data_btn
Save_data_btn = tk.Button(Top,
image=Save_data_btn,
borderwidth=0, command=lambda :
Save_data())
Save_data_btn['state']=tk.DISABLED
Save_data_btn.pack(pady=10)
Save_data_btn.place(x=1146,y=481)
```

```
def ABOUT_ThreSpect():
```

```
    About = tk.Toplevel()
    About.title("About ThreSpect")
    About.geometry("495x492+118+10
    2")
    About.iconbitmap("./images/icon_TR
    S.ico")
    About.resizable(0,0)
    About.focus_set()
    About.grab_set()
```

```
#About.configure(bg="#162d50")
```

```
bg2=ImageTk.PhotoImage(file="./i
mages/About_TRS.png")
```

```
    my_label2=tk.Label(About,
    image=bg2)
    my_label2.image=bg2
    my_label2.place(x=0, y=0,
    relwidth= 1, relheight= 1)
    title=tk.Label(About,
    text='ThreSpect ©'
    ,font=('sans-serif',13),
    fg="white",width=11,
    bg="#112247")
    title.place(x=5,y=11)
    l1=tk.Label(About, text='The
    software is used to determine the
    threshold energies. The software was
    developed')
```

```

        ,font=('console',9),
fg="white",width=68,
bg="#112247")
    l1.place(x=9,y=38)
    l2=tk.Label(About, text='at the
Division of Complex Systems
Spectroscopy,'
        ,font=('console',9),
fg="white",width=38,
bg="#112247")
    l2.place(x=10,y=58)
    l3=tk.Label(About,
text='Institute of Physics and
Applied Computer Science, Faculty of
Applied Physics and'
        ,font=('console',9),
fg="white",width=63,
bg="#112247")
    l3.place(x=9,y=78)
    l4=tk.Label(About,
text='Mathematics of the Gdansk
University of Technology as part of
the doctoral'
        ,font=('console',9),
fg="white",width=57,
bg="#112247")
    l4.place(x=10,y=98)
    l5=tk.Label(About,
text='dissertation of Michal K.
Jurkowski. The program was created
for the benefit of'
        ,font=('console',9),
fg="white",width=60,
bg="#112247")
    l5.place(x=9,y=118)
    l6=tk.Label(About, text='science
and is not intended for commercial
use. Any modification of the code'
        ,font=('console',9),
fg="white",width=59,
bg="#112247")
    l6.place(x=8.5,y=138)
    l7=tk.Label(About, text='and its
use for commercial purposes without
the authors permission is prohibited.'

```

```

        ,font=('console',9),
fg="white",width=63,
bg="#112247")
    l7.place(x=10,y=158)
    l8=tk.Label(About, text='It is
distributed under the terms of the CC
BY NC ND License.'
        ,font=('console',10),
fg="white",width=44,
bg="#112247")
    l8.place(x=9,y=185)
    l9=tk.Label(About, text='Terms
of use'
        ,font=('console',11),
fg="white",width=9,
bg="#112247")
    l9.place(x=10,y=221)
    l10=tk.Label(About, text='The
program is free of charge and has
been published in the MOST Wiedzy
repository'
        ,font=('console',9),
fg="white",width=66,
bg="#112247")
    l10.place(x=9.5,y=243)
    l11=tk.Label(About, text='of the
Gdansk University of Technology at'
        ,font=('console',9),
fg="white",width=32,
bg="#112247")
    l11.place(x=7,y=263)
    l12=tk.Label(About, text='from
where it can be downloaded an
unlimited number of times. The only
condition'
        ,font=('console',9),
fg="white",width=64,
bg="#112247")
    l12.place(x=8.5,y=283)
    l13=tk.Label(About, text='for
the use of the software is the correct
citation of the article describing'
        ,font=('console',9),
fg="white",width=55,
bg="#112247")

```

```

l13.place(x=8.5,y=303)
l14=tk.Label(About, text='its
functionality and the corresponding
DOI number assigned by the MOST
Wiedzy'
              ,font=('console',9),
fg="white",width=63,
bg="#112247")
l14.place(x=8,y=323)
l15=tk.Label(About,
text='repository of the Gdansk
University of Technology.'
              ,font=('console',9),
fg="white",width=38,
bg="#112247")
l15.place(x=9,y=343)
l16=tk.Label(About,
text='Copyright'
              ,font=('console',11),
fg="white",width=7,
bg="#112247")
l16.place(x=7,y=376)
l17=tk.Label(About, text='The
Authors own the copyright to the
Work.'
              ,font=('console',9),
fg="white",width=32,
bg="#112247")
l17.place(x=10,y=396)

l18=tk.Label(About, text='1
November 2022 Gdansk Poland'
              ,font=('console',9),
fg="white",width=27,
bg="#112247")
l18.place(x=8,y=440)
def callback(url):
webbrowser.open_new_tab(url)

#Create a Label to display the link
link = tk.Label(About, text="
https://doi.org/10.34808/hwc6-
be20",font=('console', 9),
fg="#00ffcc", cursor="hand2",
bg="#112247")

```

```

link.place(x=236, y=263)
link.bind("<Button-1>", lambda e:
callback("
https://doi.org/10.34808/hwc6-
be20"))

#About.configure(bg="#112247")
OK_About_TRS_btn=PhotoImage(file
="./images/OK_About_TRS.png")
img_label=tk.Label(image=OK_Abou
t_TRS_btn)
img_label.image=OK_About_TRS_btn
OK_About_TRS_btn =
tk.Button(About,
image=OK_About_TRS_btn,
borderwidth=0,
command=About.destroy)
OK_About_TRS_btn.pack(pady=10)
OK_About_TRS_btn.place(x=369,y=4
33)

def openPlot():
global FinalPlot
Save_Plot_btn.configure(command=
0)
FinalPlot = tk.Toplevel()
FinalPlot.title("PLOT MANAGER")
FinalPlot.geometry("1190x630+79+
50")
FinalPlot.iconbitmap("./images/icon_
TRS.ico")
FinalPlot.resizable(0,0)
FinalPlot.configure(bg="#800000")
FinalPlot.focus_set()
def openPlot_quit():
FinalPlot.destroy()
Save_Plot_btn.configure(command=o
penPlot)

menubar = tk.Menu(FinalPlot,

activebackground='#004455',
activeforeground="#004455",
relief="groove")

```

```

filemenu = tk.Menu(menuubar,
tearoff=1,background='#333333',
foreground='white')

#filemenu.add_command(label="Ne
w")#, command=file1)

#filemenu.add_command(label="Op
en")#, command=openfile)
filemenu.add_command(label="Save
as...",command=save_plot)

#filemenu.add_command(label="Sav
e")#, command=savefilesas)
filemenu.add_separator()
filemenu.add_command(label="Exit",
command=openPlot_quit)
filemenu.add_separator()

menubar.add_cascade(label="File",
menu=filemenu)
FinalPlot.config(menu=menubar)

```

```

Helpmenu = tk.Menu(menuubar,
tearoff=1,background='#333333',
foreground='white')

#filemenu.add_command(label="Ne
w")#, command=file1)

#filemenu.add_command(label="Op
en")#, command=openfile)

#Helpmenu.add_command(label="F
AQ")

#filemenu.add_command(label="Sav
e")#, command=savefilesas)
Helpmenu.add_separator()
Helpmenu.add_command(label="Ab
out ThreSpect...",
command=ABOUT_ThreSpect)

```

```

Helpmenu.add_separator()

menubar.add_cascade(label="Help",
menu=Helpmenu)
FinalPlot.config(menu=menubar)
    #my_label2=tk.Label(FinalPlot,
image=bg2)
    # my_label2.image=bg2
    #my_label2.place(x=0, y=0,
relwidth= 1, relheight= 1)
    def exit_openPlot_window():
FinalPlot.destroy()
Save_Plot_btn.configure(command=o
penPlot)
FinalPlot.protocol('WM_DELETE_WI
NDOW', exit_openPlot_window)

    pl=True
    if pl==True:
return Save_Final_Plot()

```

```

# wybieranie zakresu sanych

def Save_Final_Plot():
    global fig4

can1=tk.Canvas(FinalPlot,width=11
80,height=600)
    can1.place(x=5, y=5)
    # the figure that will contain the
plot
    fig4 = Figure(figsize = (11.80,
6.0),
        dpi = 100)
    #fig.place(x=20,y=20)
    # adding the subplot
ax1 = fig4.add_subplot(111)
    # plotting the graph

    ax1.plot(energy_x_sim,
intensity_y_exp,color="None",
marker="o",markersize=3,

```

```

markerfacecolor="white",
markeredgecolor="black" )
    ax1.plot(energy_x_sim,
intensity_y_sim, color="#d40000")

#ax1.plot(X,Y,label=file.name.split("/")[-1], marker="o",markersize=3,
markerfacecolor="white",
markeredgecolor="black" )
    ax1.set_ylabel('Intensity [arb.
units]')
    ax1.set_xlabel('Energy [eV]')

    # creating the Tkinter canvas
    # containing the Matplotlib
figure

    canvas =
FigureCanvasTkAgg(fig4, master =
can1)

canvas.draw()
canvas.flush_events()
    # placing the canvas on the
Tkinter window

fig4.canvas.get_tk_widget().pack()

fig4.savefig("TRS_Plot_auto_save")

image_format = 'svg' # e.g .png, .svg,
etc.
image_name =
'TRS_Plot_auto_save.svg'

    fig4.savefig(image_name,
format=image_format, dpi=1200)

```

```

Save_Plot_btn=PhotoImage(file="./i
mages/backgroundmanager.png")
img_label=tk.Label(image=Save_Plot
_btn)
img_label.image=Save_Plot_btn
Save_Plot_btn = tk.Button(Top,
image=Save_Plot_btn,
borderwidth=0,
command=openPlot)
Save_Plot_btn.pack(pady=10)
Save_Plot_btn.place(x=1146,y=530)

```

```

def save_plot():
    extension =['.png', '*.png']
    file =
asksaveasfile(filetypes=extension,
defaultextension =
extension,mode="wb")
    if (file):
        fig4.savefig(file);

```

```

#Otwieranie wykresu z Metody
Najmniejszych Kwadratów
def open_LSM_plot():
    global LSMPlot

```

```

LSMPlot = tk.Toplevel()
LSMPlot.title("BACKGROUND
MANAGER")
LSMPlot.geometry("1110x610+120
+60")
LSMPlot.iconbitmap("./images/icon_
TRS.ico")
LSMPlot.resizable(0,0)
LSMPlot.configure(bg="#333333")
LSMPlot.focus_set()
    pl=True
    if pl==True:
return LSM_Plot()
#Wykres z Metody Najmniejszych
Kwadratów
def LSM_Plot():
    global fig5

```

```

can1=tk.Canvas(LSMPlot,width=1100,height=600)
    can1.place(x=5,y=5)
    # the figure that will contain the plot
    fig5 = Figure(figsize = (11.00, 6.0),
        dpi = 100)
    #fig.place(x=20,y=20)
    # adding the subplot
    ax1 = fig5.add_subplot(111)
    # plotting the graph
    ax1.grid(color="#008000",
linestyle="dotted", linewidth=1)
    ax1.plot(LSM_X,
LSM_Y,color="None",
marker="o",markersize=3,
markerfacecolor="white",
markeredgcolor="black" )
    ax1.plot(LSM_X, y_line,
color='#112247', label="y = %.5f * x
+ %.5f \n R^2 =%f"% (a, b,R_2))

#ax1.plot(X,Y,label=file.name.split("/")[-1], marker="o",markersize=3,
markerfacecolor="white",
markeredgcolor="black" )
    ax1.set_ylabel('Intensity [arb. units]')
    ax1.set_xlabel('Energy [eV]')
    ax1.legend()

    # creating the Tkinter canvas
    # containing the Matplotlib
figure

    canvas =
FigureCanvasTkAgg(fig5, master =
can1)

    canvas.draw()
    canvas.flush_events()

```

```

    # placing the canvas on the
Tkinter window

fig5.canvas.get_tk_widget().pack()

    def Initialparametersf():
Parameters_btn.configure(command
=0)
        global Initialparameters
Initialparameters = tk.Toplevel()
Initialparameters.title("INITIAL
PARAMETERS MANAGER")
Initialparameters.geometry("850x38
5+250+170")
Initialparameters.iconbitmap("./ima
ges/icon_TRS.ico")
Initialparameters.resizable(0,0)
Initialparameters.focus_set()

    bg2=ImageTk.PhotoImage(file="./i
mages/Initial_parameters_BG22.png"
)

    my_label2=tk.Label(Initialparameter
s, image=bg2)
        my_label2.image=bg2
        my_label2.place(x=0, y=0,
relwidth= 1, relheight= 1)

#####
#####
#####
#####

    global
SIGMA_entry,CheckVarSIGMA
SIGMA_entry=
tk.Entry(Initialparameters,
width=17)

```

```
SIGMA_entry.place(x=285,y=88.3)
SIGMA_entry.insert(0,
str(param.SIGMA))
Initialparameters.update()
```

#stałe niestałe sigma

```
CheckVarSIGMA = tk.IntVar()
    SIGMA =
tk.Checkbutton(Initialparameters,
variable = CheckVarSIGMA, \
onvalue = 1, offvalue = 0, height=1, \
    width = 1, bg="#0a153c")
    if param.CheckSIGMA == 1:
```

```
SIGMA.select()
SIGMA.place(x=195, y=116)
```

```
    global N_entry, CheckVarN
N_entry= tk.Entry(Initialparameters,
width=17)
N_entry.place(x=285,y=159)
N_entry.insert(0, str(param.N))
Initialparameters.update()
```

#stałe niestałe n

```
CheckVarN = tk.IntVar()
Nk =
tk.Checkbutton(Initialparameters,
variable = CheckVarN, \
onvalue = 1, offvalue = 0, height=1, \
    width = 1, bg="#0c183f")
    if param.CheckN == 1:
```

```
Nk.select()
Nk.place(x=195, y=187)
```

```
    global E_entry, CheckVarE
E_entry= tk.Entry(Initialparameters,
width=17)
E_entry.place(x=285,y=229.7)
E_entry.insert(0, str(param.E))
Initialparameters.update()
```

```
#stałe niestałe E
CheckVarE = tk.IntVar()
    E1 =
tk.Checkbutton(Initialparameters,
variable = CheckVarE, \
onvalue = 1, offvalue = 0, height=1, \
    width = 1, bg="#0e1c42")
    if param.CheckE == 1:

        E1.select()
        E1.place(x=195, y=258)
```

```
    global MI_entry, CheckVarMI
MI_entry=
tk.Entry(Initialparameters,
width=17)
MI_entry.place(x=285,y=300)
MI_entry.insert(0, str(param.MI))
Initialparameters.update()
```

```
#stałe niestałe mi
CheckVarMI = tk.IntVar()
MI =
tk.Checkbutton(Initialparameters,
variable = CheckVarMI, \
onvalue = 1, offvalue = 0, height=1, \
    width = 1, bg="#0f1f45")
    if param.CheckMI == 1:
```

```
MI.select()
```

```
MI.place(x=195, y=329)
```

```
    global A_entry, CheckVarA
    A_entry= tk.Entry(Initialparameters,
width=17)
    A_entry.place(x=725.4,y=89.3)
    A_entry.insert(0, str(param.A))
    Initialparameters.update()
```

```
#stałe niestałe A
CheckVarA = tk.IntVar()
    A =
tk.Checkbutton(Initialparameters,
variable = CheckVarA, \
onvalue = 1, offvalue = 0, height=1, \
    width = 1, bg="#030730")
```

```
    if param.CheckA == 1:
```

```
A.select()
```

```
A.place(x=637, y=116)
```

```
    global B_entry, CheckVarB
    B_entry= tk.Entry(Initialparameters,
width=17)
    B_entry.place(x=725.4,y=159)
    B_entry.insert(0, str(param.B))
    Initialparameters.update()
```

```
#stałe niestałe B
CheckVarB = tk.IntVar()
    B =
tk.Checkbutton(Initialparameters,
variable = CheckVarB, \
onvalue = 1, offvalue = 0, height=1, \
    width = 1, bg="#050a33")
    if param.CheckB == 1:
```

```
B.select()
```

```
B.place(x=637, y=187)
```

```
    global
    FWHM_entry, CheckVarFWHM, FWHM
    1
    FWHM_entry=
tk.Entry(Initialparameters,
width=17)
    FWHM_entry.place(x=725.4,y=247.5
)
    FWHM_entry.insert(0,
str(param.FWHM))
    Initialparameters.update()
```

```
#stałe niestałe FWHM
CheckVarFWHM = tk.IntVar()
    FWHM1 =
tk.Checkbutton(Initialparameters,
variable = CheckVarFWHM, \
onvalue = 1, offvalue = 0, height=1, \
    width = 1, bg="#070e37")
    if param.CheckFWHM == 1:
```

```
    FWHM1.select()
    FWHM1.place(x=637, y=276)
```

```
def Acceptation():
    START()
    Parameters_btn.configure(command
=Initialparametersf)
```

```
Accept_btn=PhotoImage(file="./ima
ges/accept final.png")
img_label=tk.Label(image=Accept_bt
n)
img_label.image=Accept_btn
    #comand
```

```

Accept_btn =
tk.Button(Initialparameters,
image=Accept_btn, borderwidth=0,
command=Acceptation)
Accept_btn.pack(pady=10)
Accept_btn.place(x=452,y=333)

#####

CheckVarFWHM.get()

def exit_parameters_window():
Initialparameters.destroy()
Parameters_btn.configure(command
=Initialparametersf)
#print(CheckVarFWHM.get())
Close_btn=PhotoImage(file="./images/close final.png")
img_label=tk.Label(image=Close_btn
)
img_label.image=Close_btn
Close_btn =
tk.Button(Initialparameters,
image=Close_btn, borderwidth=0,
command=exit_parameters_window
)
Close_btn.pack(pady=10)
Close_btn.place(x=590,y=333)

def exit_parameters():
Initialparameters.destroy()
Parameters_btn.configure(command
=Initialparametersf)
Initialparameters.protocol('WM_DELETE_WINDOW', exit_parameters)

Parameters_btn=PhotoImage(file="./
/images/Parameterstop final.png")
img_label=tk.Label(image=Parameters_btn)
img_label.image=Parameters_btn

```

```

Parameters_btn = tk.Button(Top,
image=Parameters_btn,
borderwidth=0,
command=Initialparametersf)
Parameters_btn.pack(pady=10)
Parameters_btn.place(x=463,y=513)

```

```

def Closewindow():
Exittop_btn.configure(command=0)
global Exitwindow
Exitwindow = tk.Toplevel()
Exitwindow.title("Exit")
Exitwindow.geometry("405x135+47
0+310")
Exitwindow.iconbitmap("./images/ic
on_TRS.ico")
Exitwindow.resizable(0,0)
Exitwindow.focus_set()
Exitwindow.grab_set()

```

```

bg2=ImageTk.PhotoImage(file="./i
mages/bgexittop.png")
def exit_exit_TOP():
Exitwindow.destroy()
Exittop_btn.configure(command=Clo
sewindow)
my_label2=tk.Label(Exitwindow,
image=bg2)
my_label2.image=bg2
my_label2.place(x=0, y=0,
relwidth= 1, relheight= 1)

```

```

Yes_btn=PhotoImage(file="./images
/Yes.png")
img_label=tk.Label(image=Yes_btn)
img_label.image=Yes_btn
Yes_btn = tk.Button(Exitwindow,
image=Yes_btn, borderwidth=0,
command=DESTROY)
Yes_btn.pack(pady=10)
Yes_btn.place(x=82,y=79)

```

```
No_btn=PhotoImage(file="./images/
No.png")
img_label=tk.Label(image=No_btn)
img_label.image=No_btn
No_btn = tk.Button(Exitwindow,
image=No_btn, borderwidth=0,
command=exit_exit_TOP)
No_btn.pack(pady=10)
No_btn.place(x=229,y=79)
```

```
def exit_exit_TOP_window():
Exitwindow.destroy()
Exittop_btn.configure(command=Clo
sewindow)
Exitwindow.protocol('WM_DELETE_
WINDOW', exit_exit_TOP_window)
```

```
Exittop_btn=PhotoImage(file="./ima
ges/Exittop final.png")
img_label=tk.Label(image=Exittop_b
tn)
img_label.image=Exittop_btn
Exittop_btn = tk.Button(Top,
image=Exittop_btn, borderwidth=0,
command=Closewindow)
Exittop_btn.pack(pady=10)
Exittop_btn.place(x=1146,y=571)
```

```
#
log_widget = ScrolledText(Top,
height=14, width=60,
font=("consolas", "8", "normal"))
log_widget.place(x=741.0, y=476.0)
```

```
def DESTROY():
Exitwindow.destroy()
Top.destroy()
sys.stdout = sys.__stdout__
sys.stderr = sys.__stderr__
start_btn.configure(command=open
w)
maximize_main()
```

```
def X_TOP():
#Exittop_btn.configure(command=0
)
#global Exitwindow
#Exitwindow = tk.Toplevel()
# Exitwindow.title("Exit")
#
Exitwindow.geometry("405x135+47
0+310")
#
Exitwindow.iconbitmap("./images/ic
on_TRS.ico")
# Exitwindow.resizable(0,0)
# Exitwindow.focus_set()
# Exitwindow.grab_set()

#
bg2=ImageTk.PhotoImage(file="./i
mages/bgexittop.png" )
# def exit_exit_TOP():
# Exitwindow.destroy()
#
Exittop_btn.configure(command=Clo
sewindow)
#
my_label2=tk.Label(Exitwindow,
image=bg2)
# my_label2.image=bg2
# my_label2.place(x=0, y=0,
relwidth= 1, relheight= 1)
```

```
#
Yes_btn=PhotoImage(file="./images
/Yes.png")
#
img_label=tk.Label(image=Yes_btn)
# img_label.image=Yes_btn
# Yes_btn =
tk.Button(Exitwindow,
image=Yes_btn, borderwidth=0,
command=DESTROY)
# Yes_btn.pack(pady=10)
# Yes_btn.place(x=82,y=79)
```

```

#
No_btn=PhotoImage(file="./images/
No.png")
#
img_label=tk.Label(image=No_btn)
# img_label.image=No_btn
# No_btn =
tk.Button(Exitwindow,
image=No_btn, borderwidth=0,
command=exit_exit_TOP)
# No_btn.pack(pady=10)
# No_btn.place(x=229,y=79)

# def exit_exit_TOP_window():
#     Exitwindow.destroy()
#
Exittop_btn.configure(command=Clo
sewindow)
#
Exitwindow.protocol('WM_DELETE_
WINDOW', exit_exit_TOP_window)
#Top.destroy()
sys.stdout = sys.__stdout__
sys.stderr = sys.__stderr__
start_btn.configure(command=open
w)
#maximize_main()
Closewindow()
Top.protocol('WM_DELETE_WINDO
W', X_TOP)

def webb ():
webbrowser.open('https://rjp.nipne.
ro/2023_68_5-6.html')

def Manual_window ():
manual_btn.configure(command=0)
    MANUAL = tk.Toplevel()
    MANUAL.title("MANUAL")
    MANUAL.geometry("445x160+450+
290")
    MANUAL.iconbitmap("./images/icon
_TRS.ico")
    MANUAL.resizable(0,0)

```

```

MANUAL.configure(bg="#333333")
MANUAL.focus_set()
    TEXT=tk.Label(MANUAL,
text='The manual as a pdf file is
included in the ThreSpect folder.'
,font=('sans-serif',13),
fg="white",width=48,
bg="#333333")
TEXT.place(x=5,y=40)
    TEXT1=tk.Label(MANUAL,
text='Check the ThreSpect folder.'
,font=('sans-serif',13),
fg="white",width=22,
bg="#333333")
    TEXT1.place(x=119,y=81)

    def exit_manual():
MANUAL.destroy()
manual_btn.configure(command=Ma
nual_window)
MANUAL.protocol('WM_DELETE_WI
NDOW', exit_manual)
    # creating object of ShowPdf from
tkPDFViewer.
#    v1 = pdf.ShowPdf()

# Adding pdf location and width and
height.
#    v2 = v1.pdf_view(MANUAL,
#        pdf_location =
r"test_manual.pdf",
#        width = 50, height = 100)

# Placing Pdf in my gui.
#    v2.pack()

```

```

#Buttons
start_btn=PhotoImage(file="./image
s/STARTmain.png")
img_label=tk.Label(image=start_btn
)
img_label.image=start_btn

```

```

start_btn = tk.Button(main,
image=start_btn, borderwidth=0,
command=openw)
start_btn.pack(pady=10)
start_btn.place(x=569,y=99)

```

```

manual_btn=PhotoImage(file="./images/MANUALmain.png")
img_label=tk.Label(image=manual_btn)
img_label.image=manual_btn

```

```

manual_btn = tk.Button(main,
image=manual_btn, borderwidth=0,
command=Manual_window)
manual_btn.pack(pady=10)
manual_btn.place(x=569,y=167)

```

```

Article_btn=PhotoImage(file="./images/article.png")
img_label=tk.Label(image=Article_btn)
img_label.image=Article_btn

```

```

Article_btn = tk.Button(main,
image=Article_btn,borderwidth=0,
command= webb)
Article_btn.pack(pady=10)
Article_btn.place(x=569,y=236)

```

```

exit_btn=PhotoImage(file="./images/EXITmain.png")
img_label=tk.Label(image=exit_btn)
img_label.image=exit_btn
def EXIT():

```

```

main.destroy()
sys.stdout = sys.__stdout__
sys.stderr = sys.__stderr__
main.protocol('WM_DELETE_WINDOW', EXIT)
exit_btn = tk.Button(main,
image=exit_btn, command=EXIT,
borderwidth=0)

```

```

exit_btn.place(x=569,y=305)

```

```

main.mainloop()

```

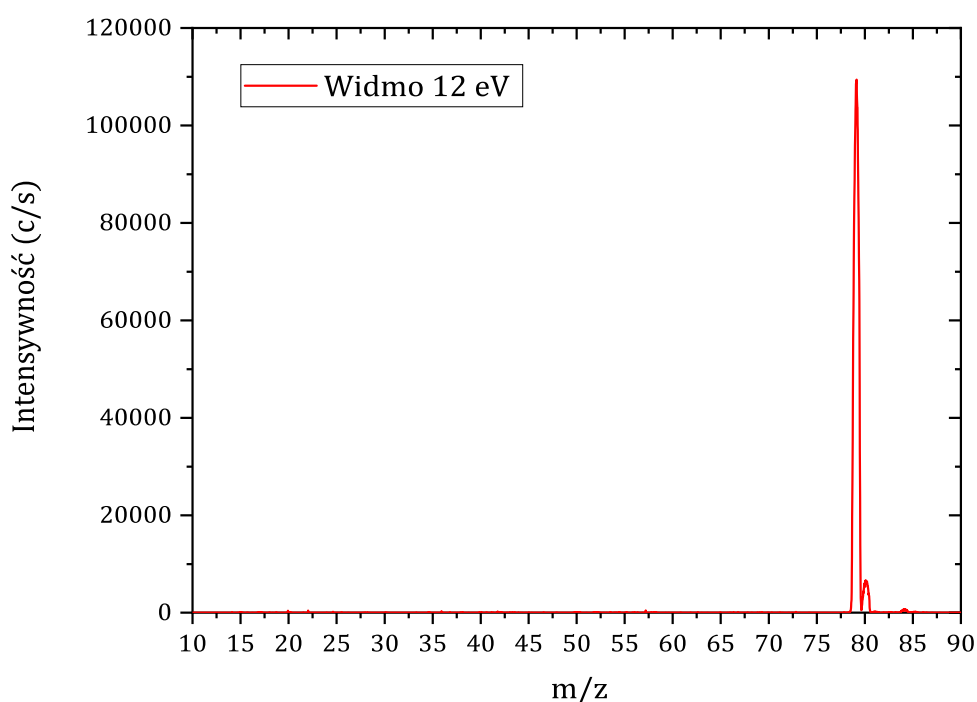
Załącznik C: Widma masowe pirydyny C_5H_5N wraz z opisem procedury przygotowania widm masowych

Z.C.1. Procedura oczyszczania widma z zabrudzeń tła aparaturowego

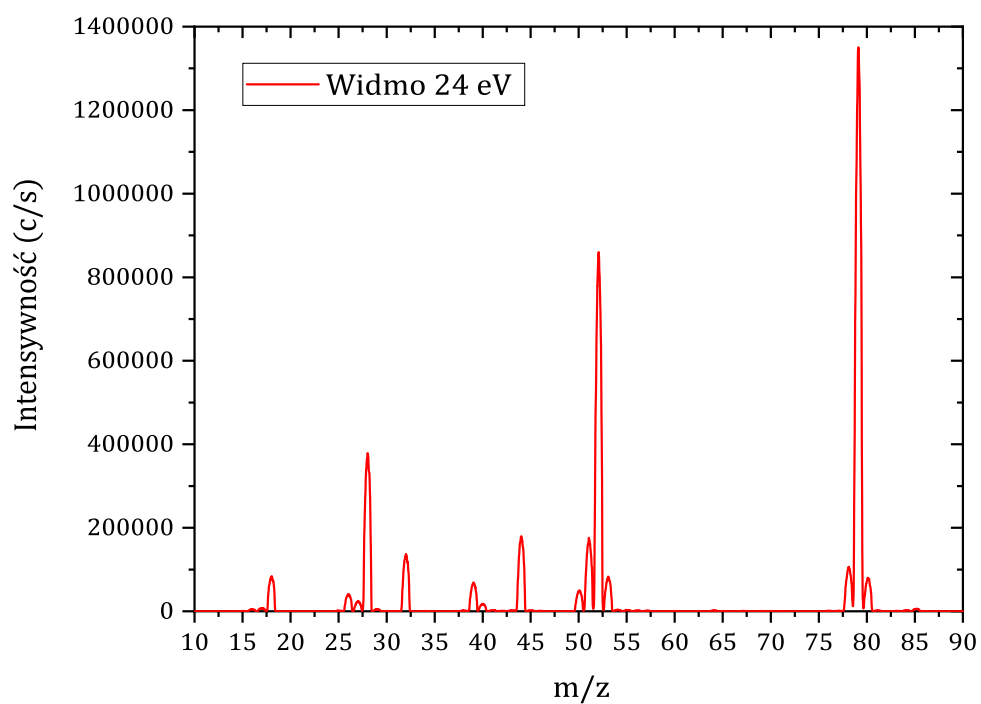
By móc poprawnie usunąć występujące w widmie sygnały, których źródłem są zanieczyszczenia linii badawczej i komory, w pierwszej kolejności wykonuje się pomiary tła, a następnie w tych samych warunkach przeprowadza się pomiar widma badanej próbki. Dla obu pomiarów przeprowadza się kilka cykli pomiarowych w obrębie jednego pomiaru, kontrolując i zapisując ciśnienie na początku i na końcu pomiaru. Następnie wykonuje się taką samą liczbę cykli pomiarowych dla linii gazu jak i próbki, co daje pewność, że czas pomiaru był taki sam. Następnie w otrzymanych wynikach odczytujemy wartości dla wybranego jonu np. jonu macierzystego i spisujemy wartości intensywności dla tego jonu z każdego zmierzonego cyklu pomiarowego, zarówno dla linii gazu jak i próbki. Następnie należy znormalizować widma względem ciśnienia. Proces ten rozpoczyna się od interpolacji wartości ciśnienia względem wartości ciśnienia startowego, używając do tego wartości intensywności jonu macierzystego. Po czym dzielimy wartości natężenia z danego cyklu przez wartość ciśnienia wyznaczoną dla tego cyklu. Unormowane względem ciśnienia cykle uśredniamy i liczymy odchylenie standardowe. W tym momencie opracowane widma są gotowe do odjęcia. Jeśli w wyniku odejmowania widm pojawią się wartości ujemne, to można założyć, że pochodzą one od zabrudzeń, więc ich wartość sygnału ustawia się na 0. W widmie próbki nadal mogą znajdować się zabrudzenia na przykład woda, cząsteczkowy azot i tlen. Jeżeli w badanych związkach nie występuje jon tlenu cząsteczkowego O_2^+ , a na widmie masowym dostępnym w literaturze (np. NIST), również nie ma sygnału w m/z 32, to można założyć, że wartość sygnału od m/z 32 pochodzi od jonu tlenu cząsteczkowego O_2^+ , który dostał się komory z powietrzem. By mieć pewność tego założenia należy wykonać pomiar krzywej wydajności tego jonu w zakresie energetycznym np. 4-140 eV. Jeżeli uzyskana krzywa nie charakteryzuje się drugim miejscem progowym, to oznacza, że jest to sygnał od jednego jonu. Następnie należy wyznaczyć energię progową dla tego fragmentu i porównać z tablicową wartością energii progowej tlenu cząsteczkowego np. NIST [187]. Jeśli wyznaczona wartość pokrywa się z literaturową wartością, to proces czyszczenia widma można oprzeć na procentowym składzie powietrza. Na podstawie tej zależności można określić jaką wartość sygnału powinien mieć jon cząsteczkowego azotu N_2^+ oraz CO_2^+ względem O_2^+ . Następnie korzystając z dostępnych w literaturze widm masowych N_2^+ , O_2^+ , CO_2^+ oraz (jeśli w pozycji o m/z 18 nie występuje jon fragmentacyjny badanego związku) H_2O^+ to na podstawie względnych intensywności jonów

pojawiających się w widmach, wymienionych molekuł, można oszacować wartości produktów fragmentacji tych jonów, względem ich sygnału. Następnie te wyniki można odjąć od sygnałów widma. Wartości zmierzone dla tlenu cząsteczkowego i wody usuwa się z widma. W przypadku, gdy w widmie masowym badanego związku pojawiają się sygnały w pozycji o m/z 18 (H_2O^+), 28 (N_2^+), 32 (O_2^+), 44 (CO_2^+) to przygotowanie widma ogranicza się do odcięcia znormalizowanego tła.

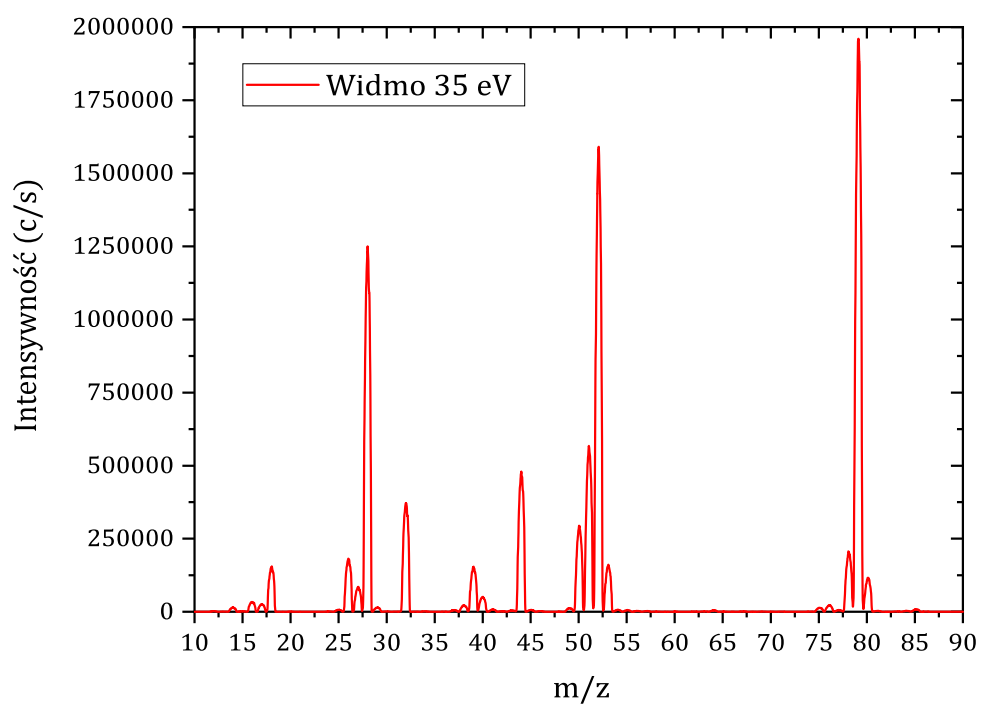
Z.C.2. Widma masowe pirydyny



Rysunek Z.C.1. Widmo pirydyny uzyskane przy energii 12 eV.

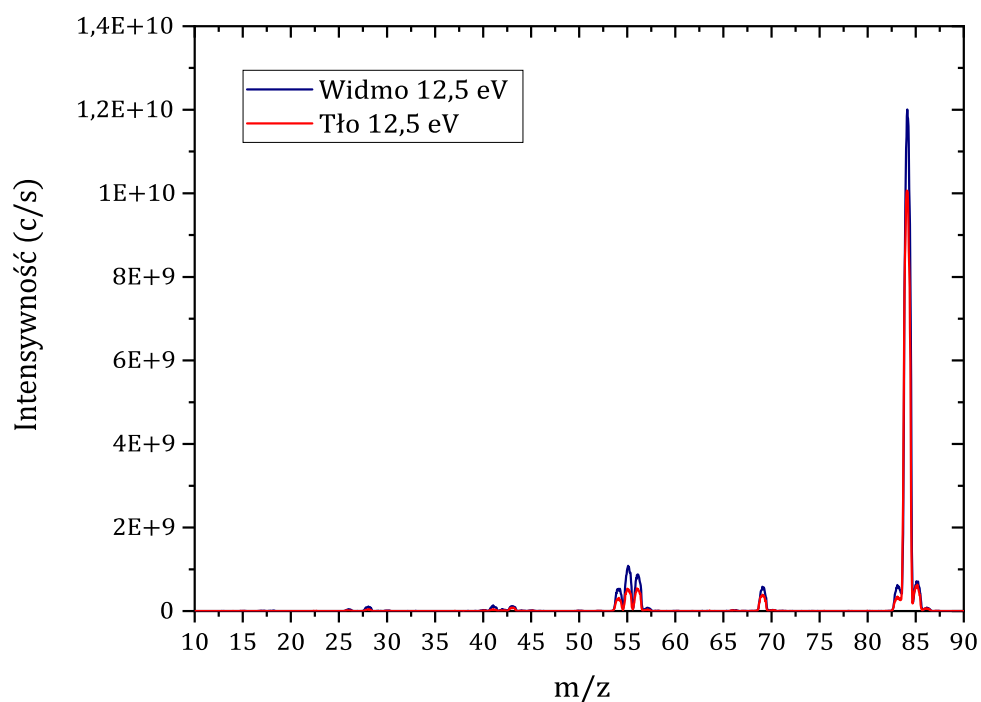


Rysunek Z.C.2. Widmo pirydyny uzyskane przy energii 24 eV.

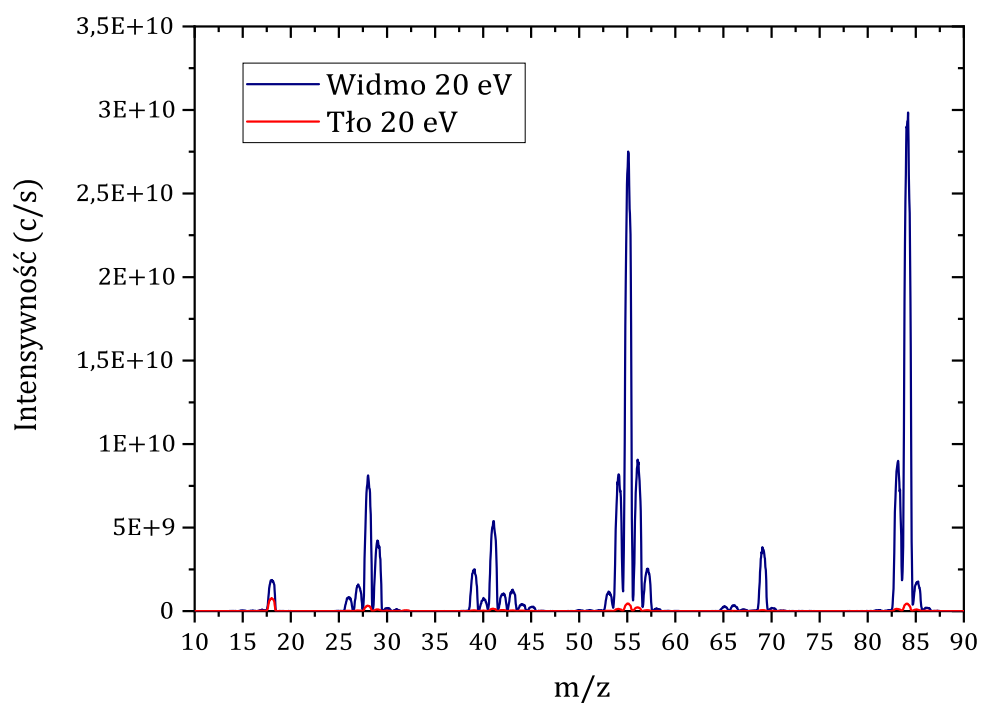


Rysunek Z.C.3. Widmo pirydyny uzyskane przy energii 35 eV.

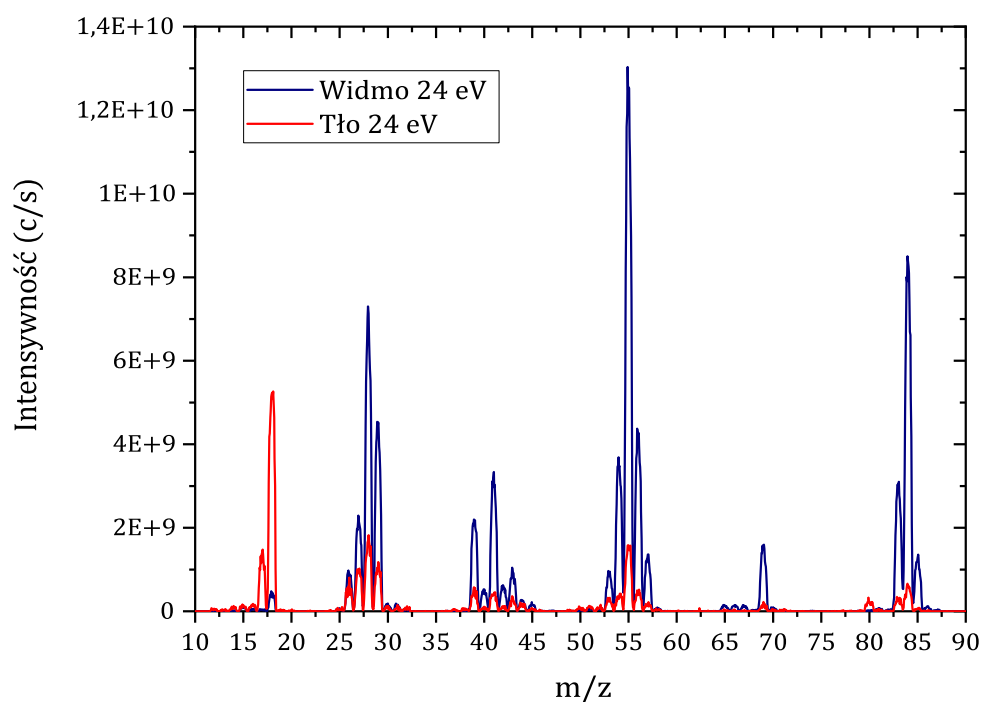
Załącznik D: Dane dotyczące 3,4-dihydro-2*H*-piranu (C₅H₈O)



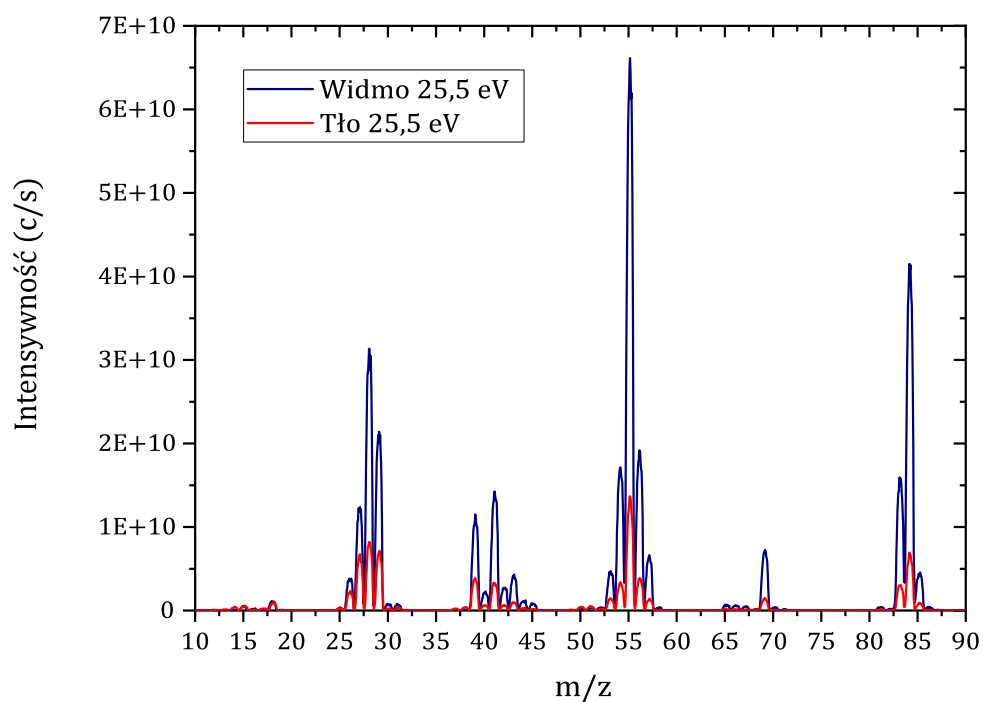
Rysunek Z.D.1. Widmo 3,4-dihydro-2*H*-piranu uzyskane przy energii 12,5 eV (kolor granatowy) wraz z tłem aparaturowym (kolor czerwony).



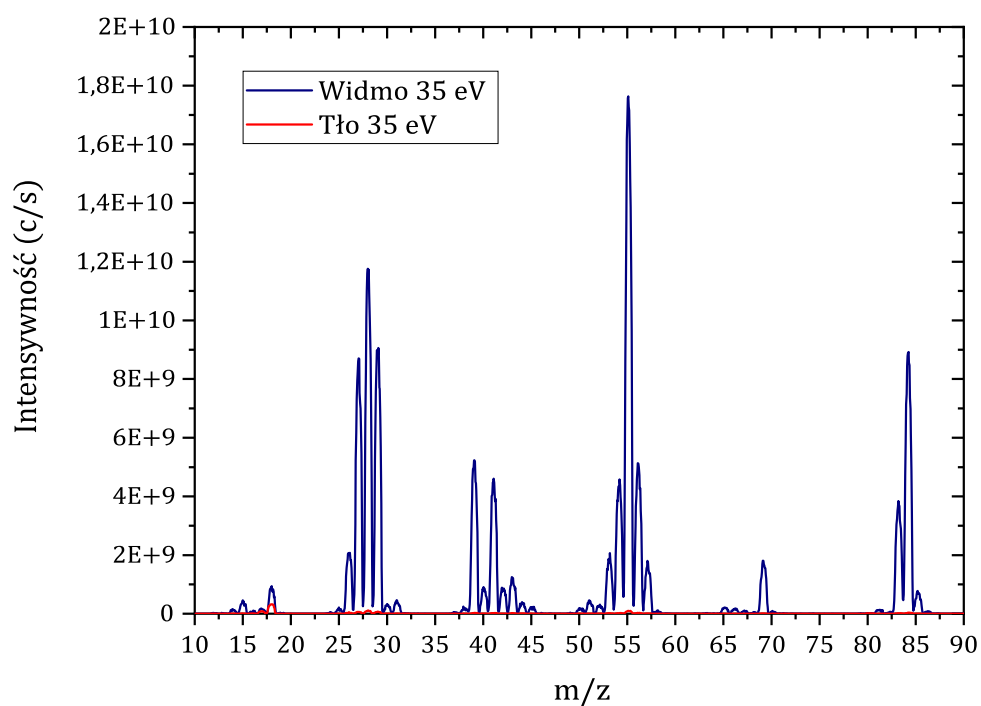
Rysunek Z.D.2. Widmo 3,4-dihydro-2*H*-piranu uzyskane przy energii 20 eV (kolor granatowy) wraz z tłem aparaturowym (kolor czerwony).



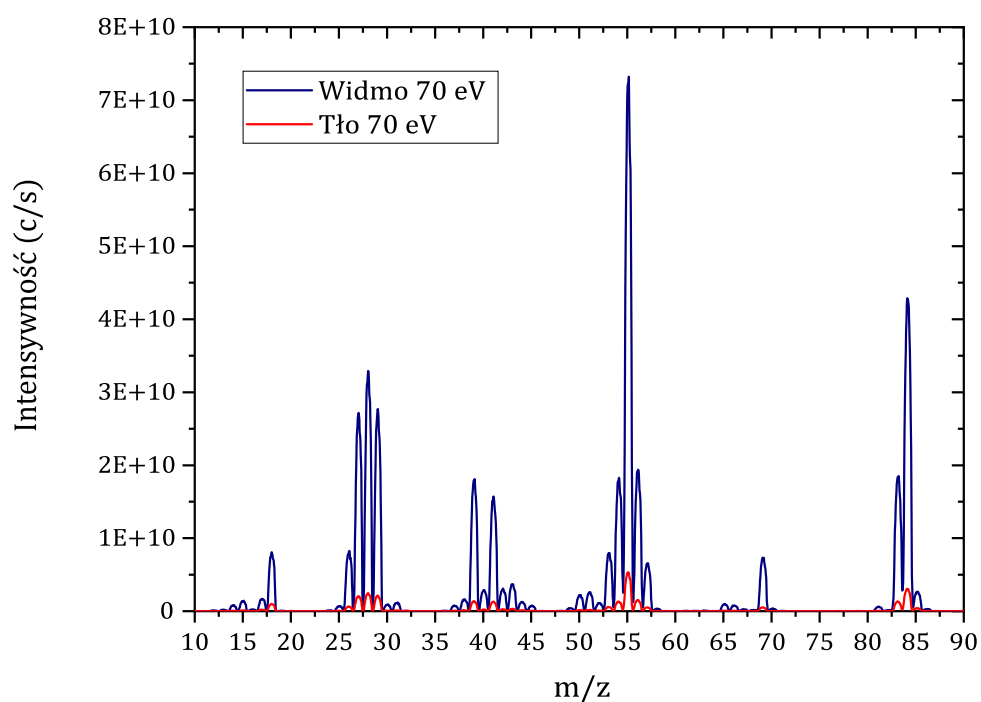
Rysunek Z.D.3. Widmo 3,4-dihydro-2*H*-piranu uzyskane przy energii 24 eV (kolor granatowy) wraz z tłem aparaturowym (kolor czerwony).



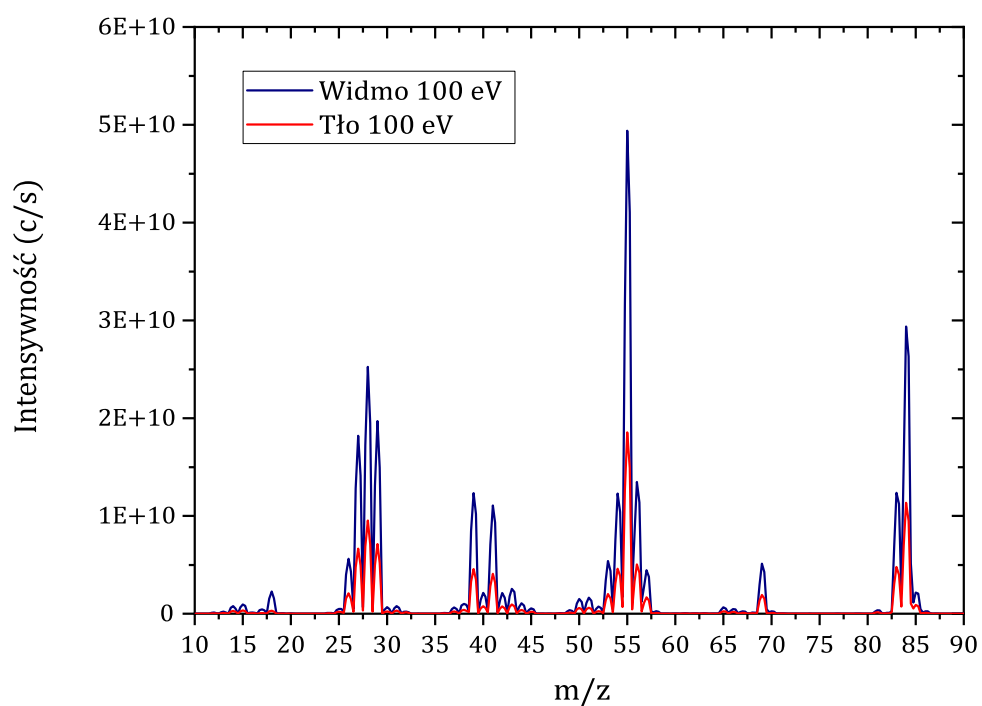
Rysunek Z.D.4. Widmo 3,4-dihydro-2*H*-piranu uzyskane przy energii 25,5 eV (kolor granatowy) wraz z tłem aparaturowym (kolor czerwony).



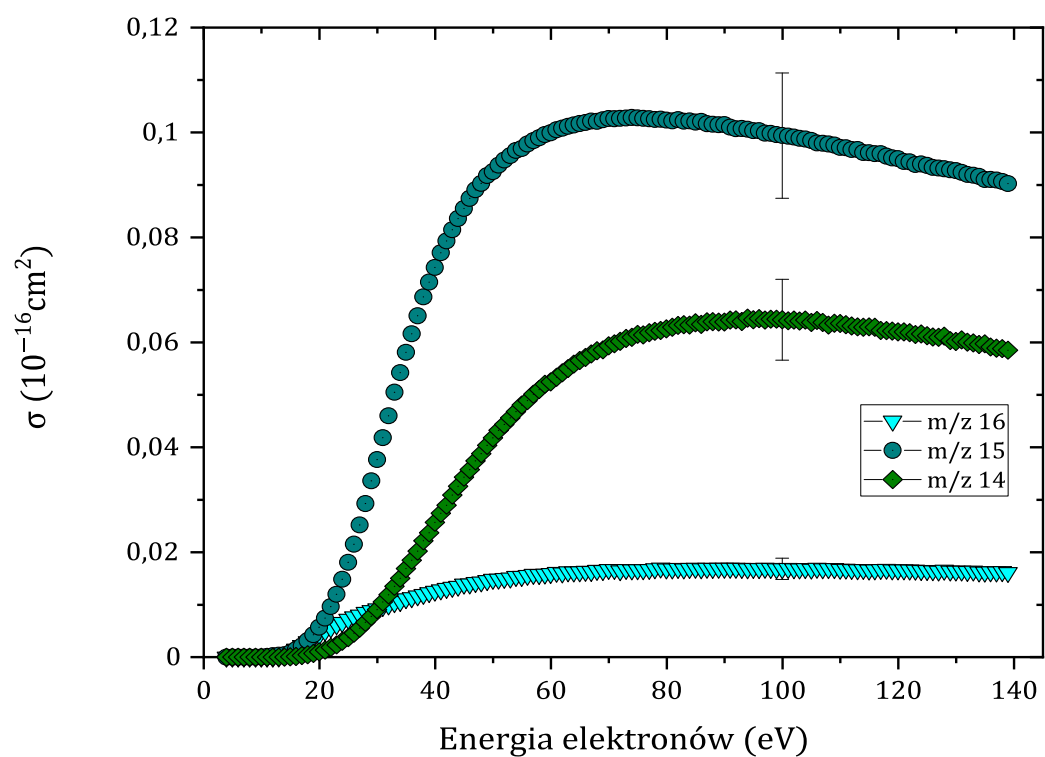
Rysunek Z.D.5. Widmo 3,4-dihydro-2*H*-piranu uzyskane przy energii 35 eV (kolor granatowy) wraz z tłem aparaturowym (kolor czerwony).



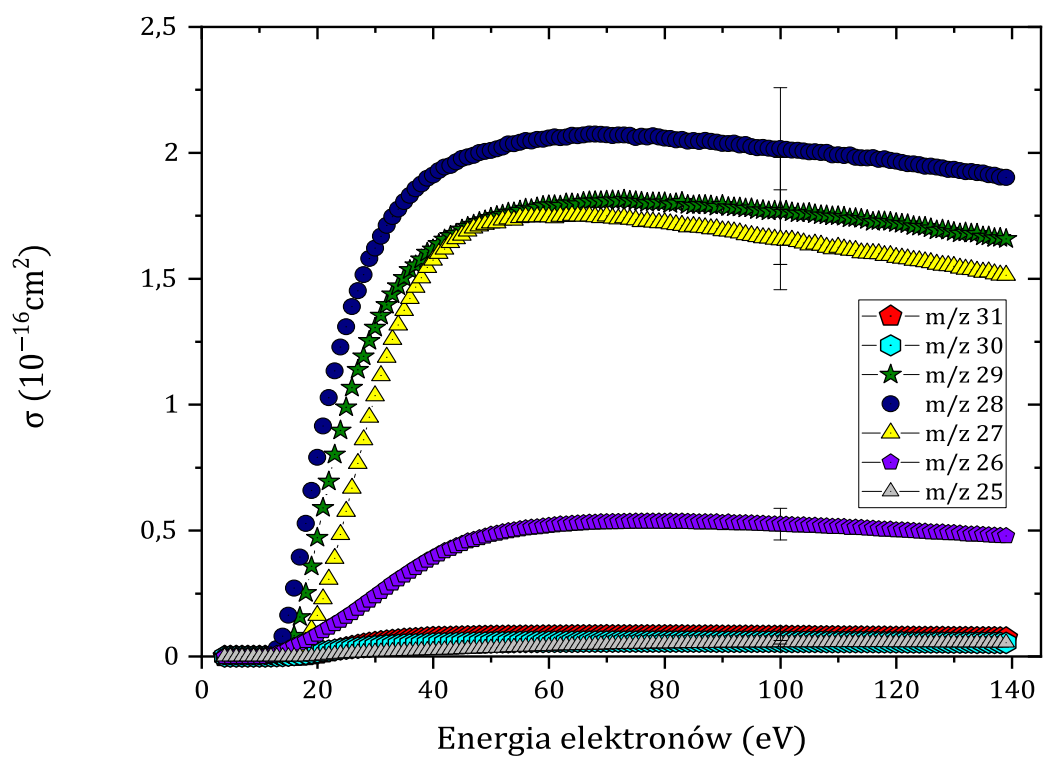
Rysunek Z.D.6. Widmo 3,4-dihydro-2*H*-piranu uzyskane przy energii 70 eV (kolor granatowy) wraz z tłem aparaturowym (kolor czerwony).



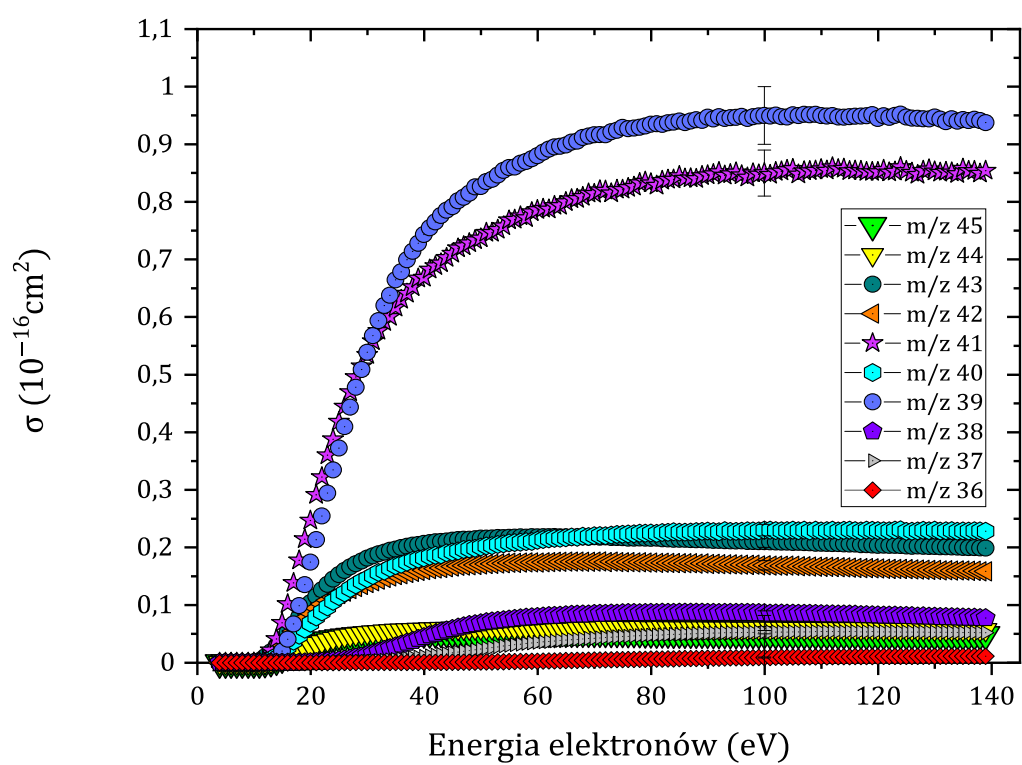
Rysunek Z.D.7. Widmo 3,4-dihydro-2*H*-piranu uzyskane przy energii 100 eV (kolor granatowy) wraz z tłem aparaturowym (kolor czerwony).



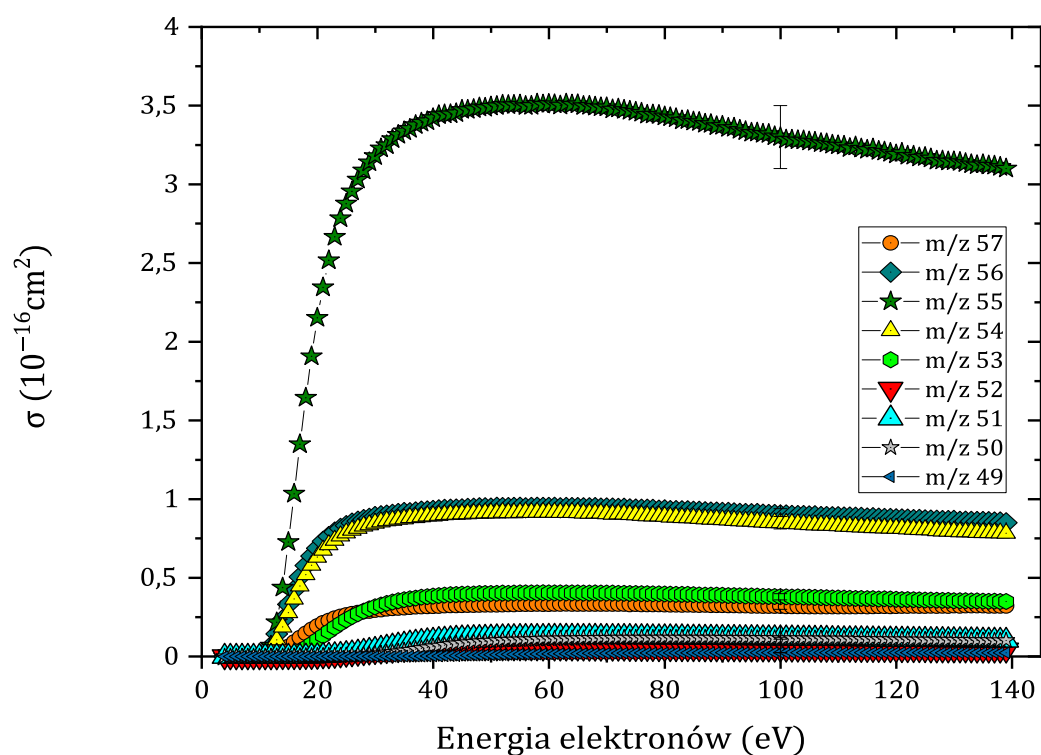
Rysunek Z.D.8. Krzywe przekrojów czynnych, wyznaczone dla fragmentów o m/z 14–16.



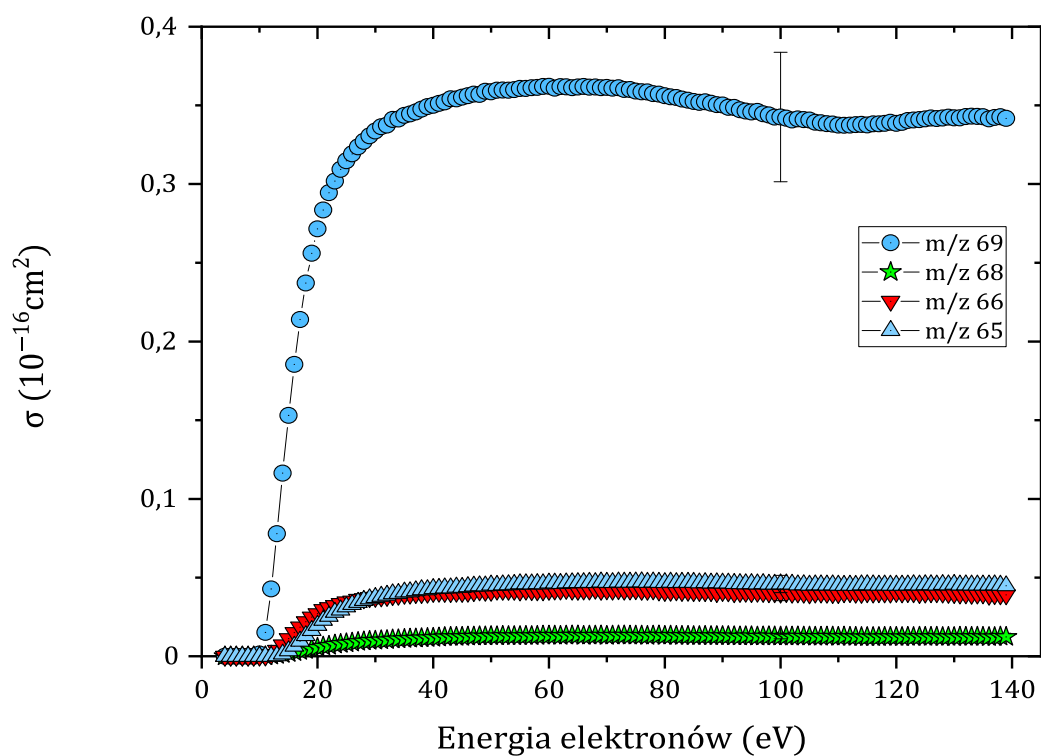
Rysunek Z.D.9. Krzywe przekrojów czynnych, wyznaczonych dla fragmentów o m/z 25–31.



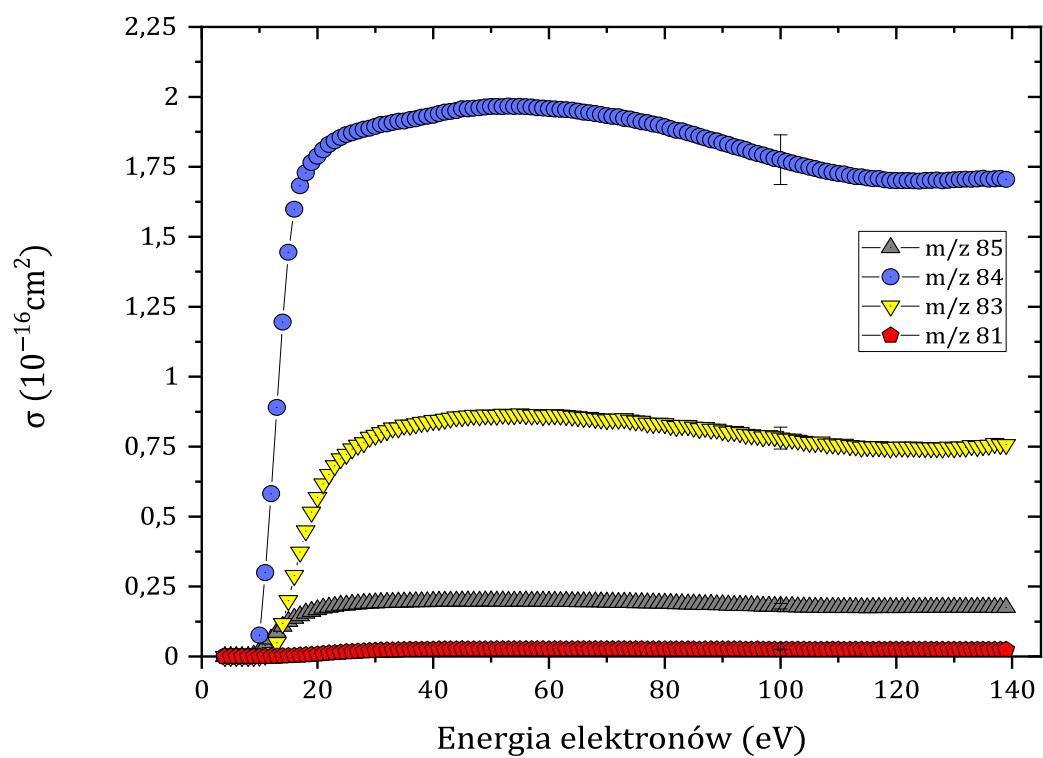
Rysunek Z.D.10. Krzywe przekrojów czynnych, wyznaczonych dla fragmentów o m/z 36–45.



Rysunek Z.D.11. Krzywe przekrojów czynnych, wyznaczonych dla fragmentów o m/z 49-57.



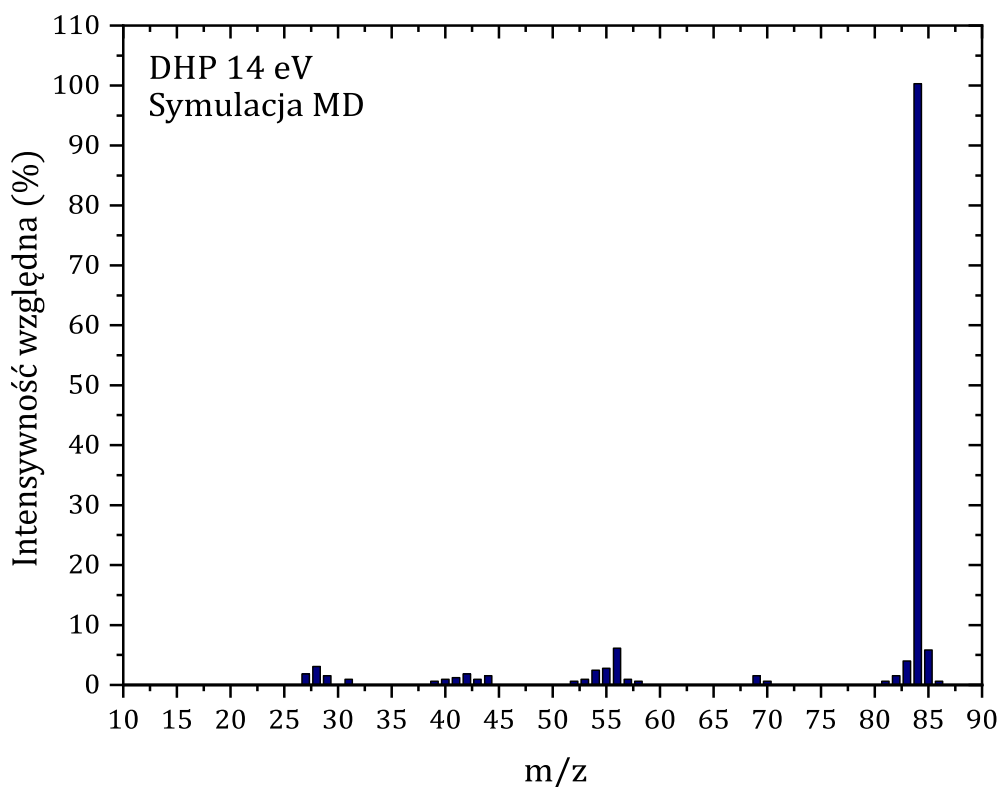
Rysunek Z.D.12. Krzywe przekrojów czynnych, wyznaczonych dla fragmentów o m/z 65, 66, 68 i 69.



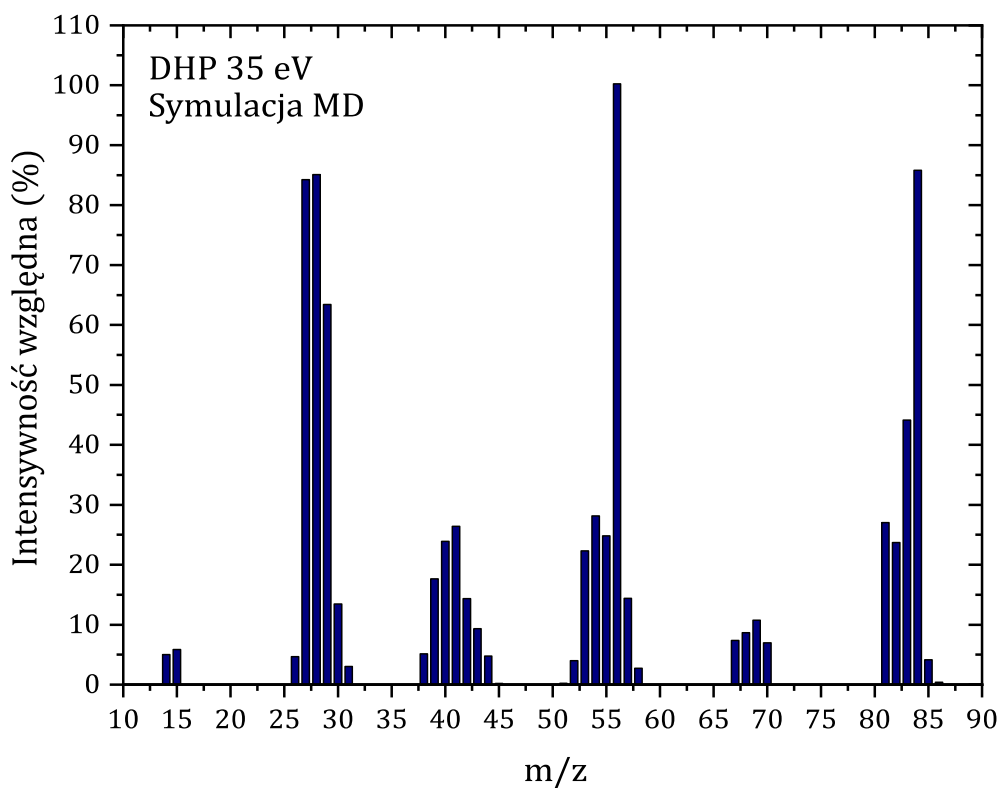
Rysunek Z.D.13. Krzywe przekrojów czynnych, wyznaczonych dla fragmentów o m/z 81, 83, 84 i 85.

Tabela Z.D.1. Wyniki teoretycznych obliczeń w oparciu o dostarczone widmo eksperymentalne, uzyskane przy 100 eV.

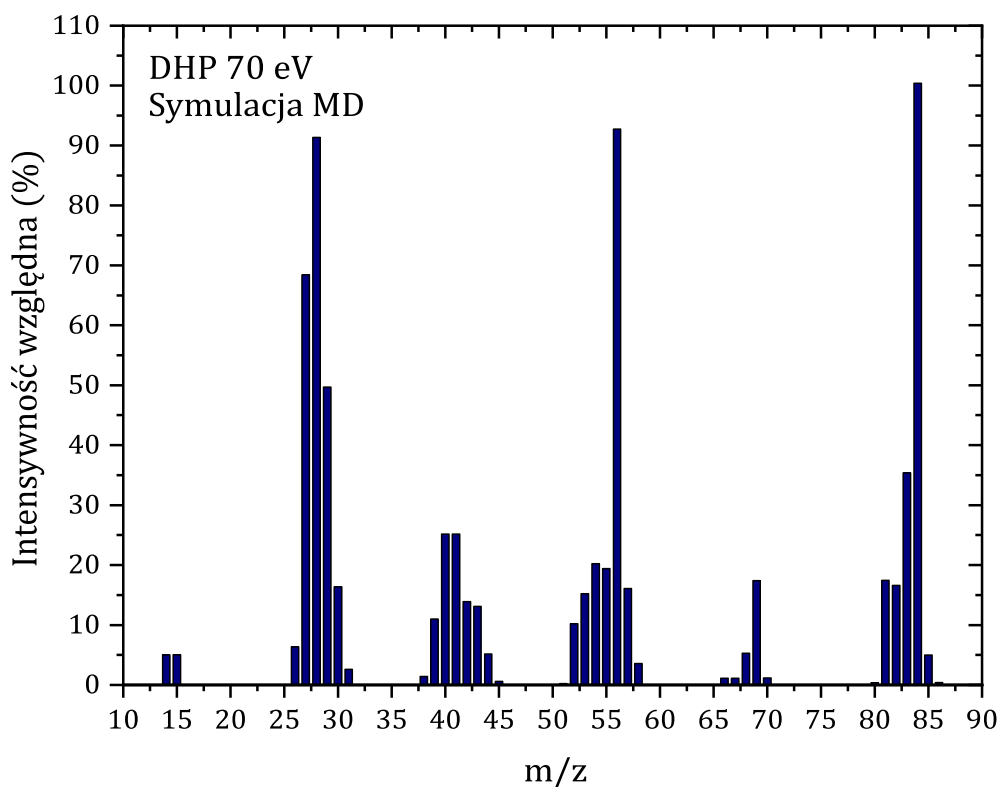
m/z	%	Fragment	m/z	%	Fragment	m/z	%	Fragment
14	100,0	H ₂ C		0,1	H ₅ C ₃ D	65	5,3	H ₄ C ₄ ¹³ C
15	0,8	H ₂ ¹³ C		10,5	H ₇ C ₃		0,1	H ₃ C ₅ D
	99,2	H ₃ C	44	0,3	H ₂ C ₂ ¹⁸ O		94,6	H ₅ C ₅
26	100,0	H ₂ C ₂		3,1	H ₃ CO ¹³ C	66	32,9	H ₂ C ₄ O
27	0,2	H ₂ C ¹³ C		0,1	H ₂ C ₂ OD		1,8	H ₅ C ₄ ¹³ C
	99,8	H ₃ C ₂		95,7	H ₄ C ₂ O		65,3	H ₆ C ₅
28	1,7	H ₃ C ₂ ¹³ C		0,1	H ₆ C ¹³ C ₂	67	0,5	H ₂ C ₃ O ¹³ C
	98,3	H ₄ C ₂		0,6	H ₇ C ₂ ¹³ C		98,3	H ₃ C ₄ O
29	77,1	HCO	45	0,8	H ₃ C ₂ ¹⁸ O		1,2	H ₆ C ₄ ¹³ C
	2,7	H ₄ C ¹³ C		5,8	H ₄ CO ¹³ C	68	3,0	H ₃ C ₃ O ¹³ C
	0,1	H ₃ C ₂ D		0,1	H ₄ C ₂ ¹⁷ O		96,9	H ₄ C ₄ O
	20,1	H ₅ C ₂		0,1	H ₃ C ₂ OD	69	0,2	H ₃ C ₄ ¹⁸ O
30	5,3	HO ¹³ C		93,1	H ₅ C ₂ O		0,1	H ₃ C ₂ O ¹³ C ₂
	0,1	HC ¹⁷ O	51	100,0	H ₃ C ₄		6,9	H ₄ C ₃ O ¹³ C
	0,1	COD	52	0,3	H ₃ C ₃ ¹³ C		0,1	H ₃ C ₄ OD
	91,4	H ₂ CO		99,6	H ₄ C ₄		92,7	H ₅ C ₄ O
	0,1	H ₄ ¹³ C ₂	53	3,1	H ₄ C ₃ ¹³ C	70	0,7	H ₄ C ₄ ¹⁸ O
	2,9	H ₅ C ¹³ C		96,8	H ₅ C ₄		0,2	H ₄ C ₂ O ¹³ C ₂
	0,1	H ₄ C ₂ D	54	31,7	H ₂ C ₃ O		8,4	H ₅ C ₃ O ¹³ C
31	2,4	HC ¹⁸ O		2,0	H ₅ C ₃ ¹³ C		0,1	H ₅ C ₄ ¹⁷ O
	2,1	H ₂ O ¹³ C		66,3	H ₆ C ₄		0,1	H ₄ C ₄ OD
	0,1	H ₂ C ¹⁷ O	55	1,0	H ₂ C ₂ O ¹³ C		90,5	H ₆ C ₄ O
	95,4	H ₃ CO		67,0	H ₃ C ₃ O	80	100,0	H ₄ C ₅ O
32	2,5	H ₂ C ¹⁸ O		2,8	H ₆ C ₃ ¹³ C	81	0,5	H ₄ C ₄ O ¹³ C
	6,8	H ₃ O ¹³ C		29,1	H ₇ C ₄		99,5	H ₅ C ₅ O
	0,2	H ₃ C ¹⁷ O	56	0,9	H ₃ C ₂ O ¹³ C	82	11,5	H ₅ C ₄ O ¹³ C
	0,3	H ₂ COD		97,8	H ₄ C ₃ O		0,1	H ₄ C ₅ OD
	90,1	H ₄ CO		0,5	H ₇ C ₃ ¹³ C		88,3	H ₆ C ₅ O
38	100,0	H ₂ C ₃		0,8	H ₈ C ₄ O	83	0,2	H ₅ C ₅ ¹⁸ O
39	0,6	H ₂ C ₂ ¹³ C	57	0,3	H ₃ C ₃ ¹⁸ O		0,1	H ₅ C ₃ O ¹³ C ₂
	99,3	H ₃ C ₃		0,1	H ₃ CO ¹³ C ₂		2,0	H ₆ C ₄ O ¹³ C
40	1,9	H ₃ C ₂ ¹³ C		18,8	H ₄ C ₂ O ¹³ C		97,7	H ₇ C ₅ O
	98,0	H ₄ C ₃		0,2	H ₄ C ₃ ¹⁷ O	84	4,0	H ₇ C ₄ O ¹³ C
41	4,8	HC ₂ O		0,3	H ₃ C ₃ OD		0,1	H ₆ C ₅ OD
	4,2	H ₄ C ₂ ¹³ C		80,1	H ₅ C ₃ O		95,8	H ₈ C ₅ O
	0,1	H ₃ C ₃ D		0,1	H ₇ C ₂ ¹³ C ₂	85	0,1	H ₆ C ₄ D ¹³ C
	90,9	H ₅ C ₃		0,2	H ₈ C ₃ ¹³ C		2,8	H ₇ C ₅ ¹⁸ O
42	0,1	HCO ¹³ C	58	3,5	H ₄ C ₃ ¹⁸ O		1,8	H ₇ C ₃ O ¹³ C ₂
	47,5	H ₂ C ₂ O		0,4	H ₄ CO ¹³ C ₂		0,1	H ₆ C ₄ OD ¹³ C
	2,5	H ₅ C ₂ ¹³ C		0,1	H ₃ C ₂ OD ¹³ C		93,2	H ₈ C ₄ O ¹³ C
	49,9	H ₆ C ₃		7,7	H ₅ C ₂ O ¹³ C		0,7	H ₈ C ₅ ¹⁷ O
43	2,2	H ₂ CO ¹³ C		0,1	H ₄ C ₃ OD		1,4	H ₇ C ₅ OD
	83,5	H ₃ C ₂ O		88,1	H ₆ C ₃ O			
	3,6	H ₆ C ₂ ¹³ C	64	100,0	H ₄ C ₅			



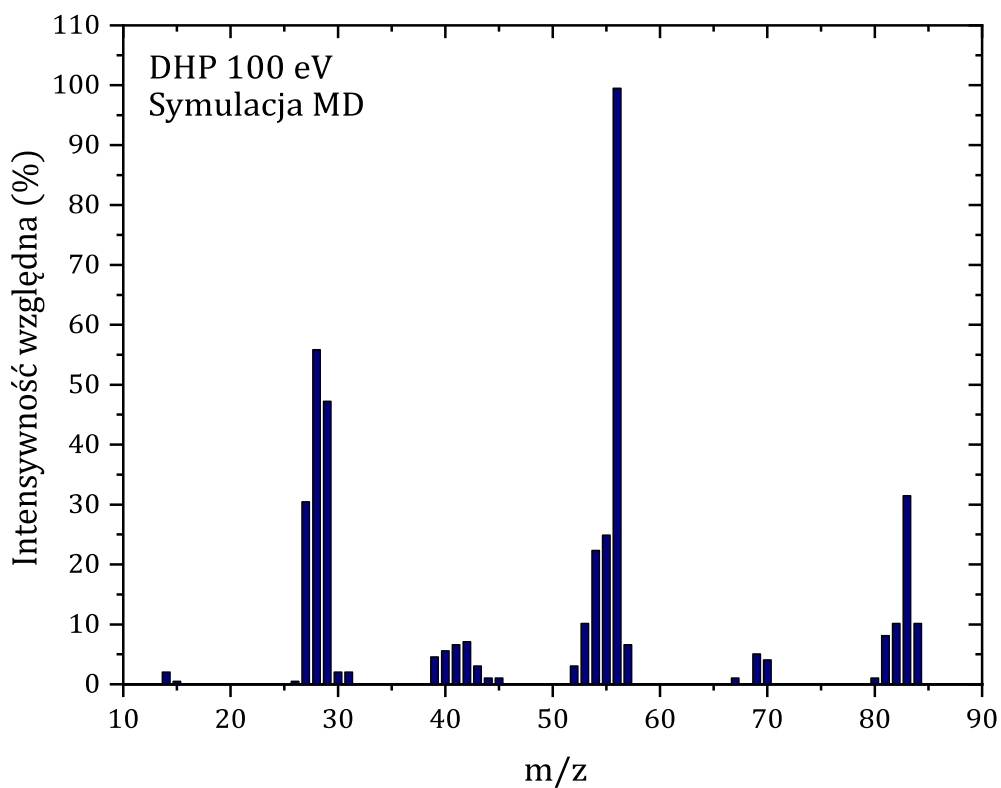
Rysunek Z.D.14. Teoretyczne widmo masowe DHP otrzymane przy energii 14 eV, będące wynikiem symulacji *ab initio* MD.



Rysunek Z.D.15. Teoretyczne widmo masowe DHP otrzymane przy energii 35 eV, będące wynikiem symulacji tight-binding MD (GFN-xTB), 1000 trajektorii ($T_{init} = 600$ K, $IEE = 0,90$ eV/atom).

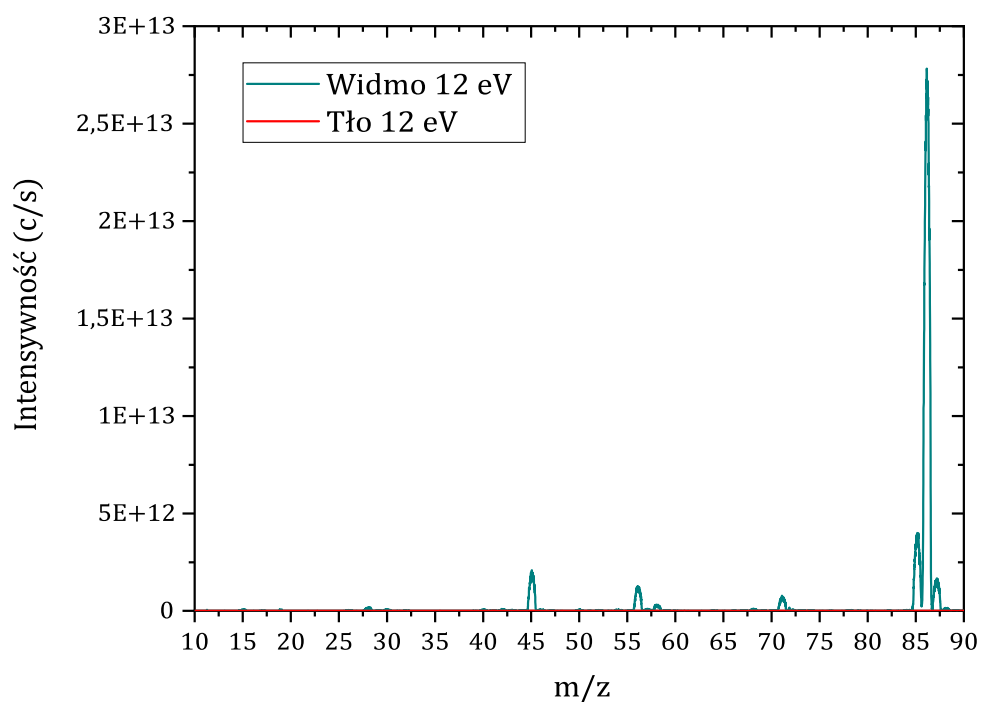


Rysunek Z.D.16. Teoretyczne widmo masowe DHP otrzymane przy energii 70 eV, będące wynikiem symulacji tight-binding MD (GFN-xTB), 1000 trajektorii ($T_{init} = 650$ K, $IEE = 0,95$ eV/atom).

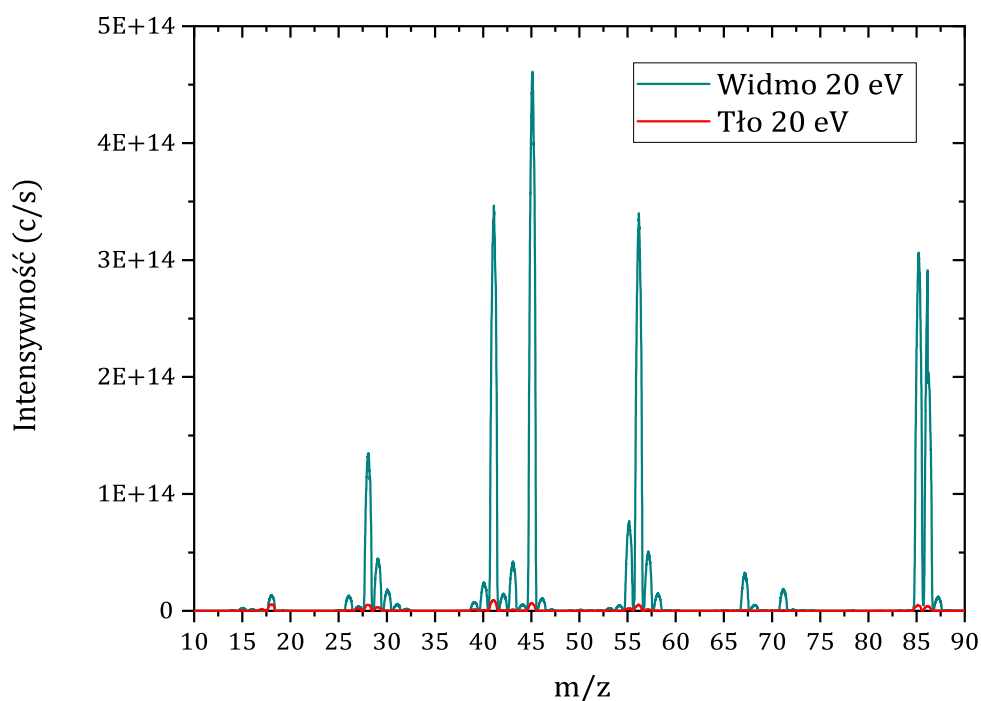


Rysunek Z.D.17. Teoretyczne widmo masowe DHP otrzymane przy energii 100 eV, będące wynikiem symulacji *ab initio* MD (PBEO/SVP), 250 trajektorii ($T_{init} = 700$ K, $IEE = 1,00$ eV/atom).

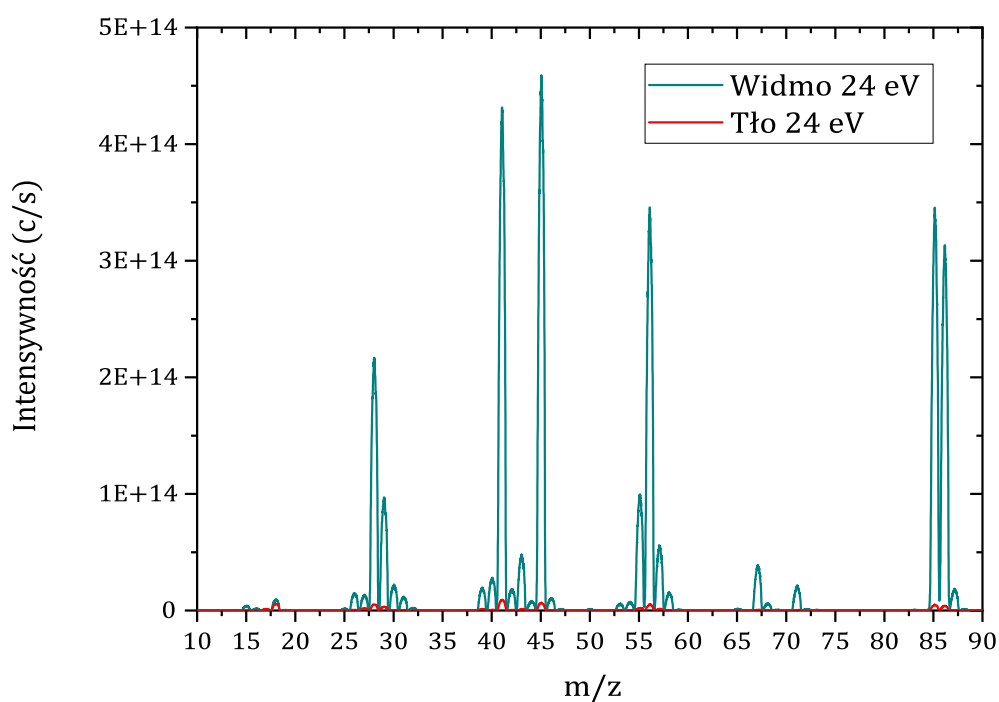
Załącznik E: Dane dla tetrahydro-2*H*-piranu (C₅H₁₀O)



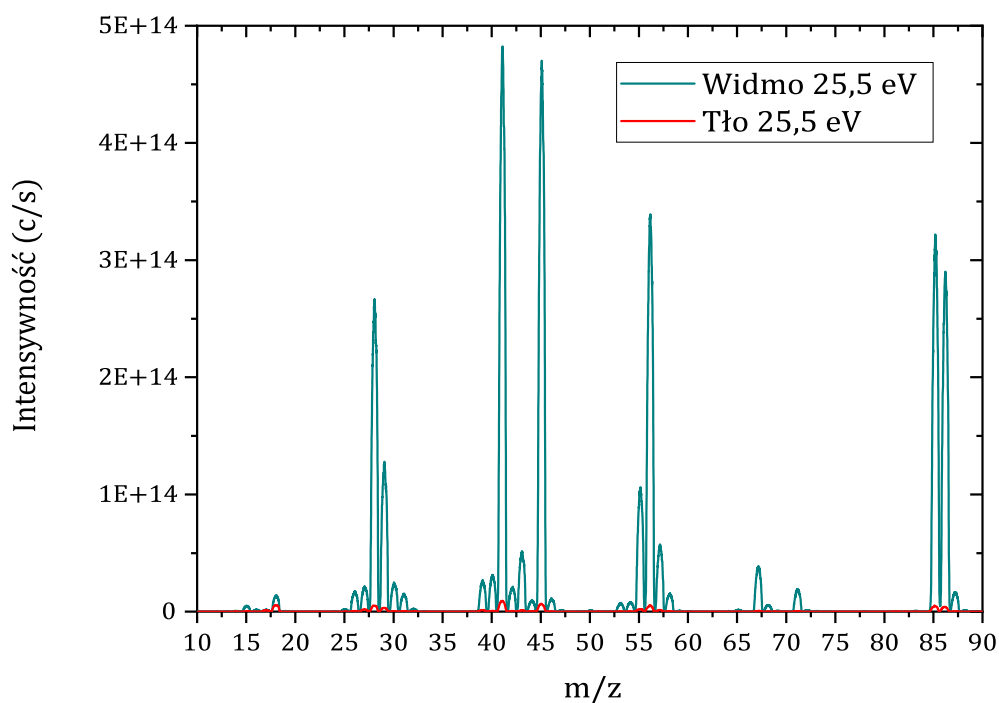
Rysunek Z.E.1. Widmo tetrahydro-2*H*-piranu uzyskane przy energii 12 eV (kolor turkusowy) wraz z tłem aparaturowym (kolor czerwony).



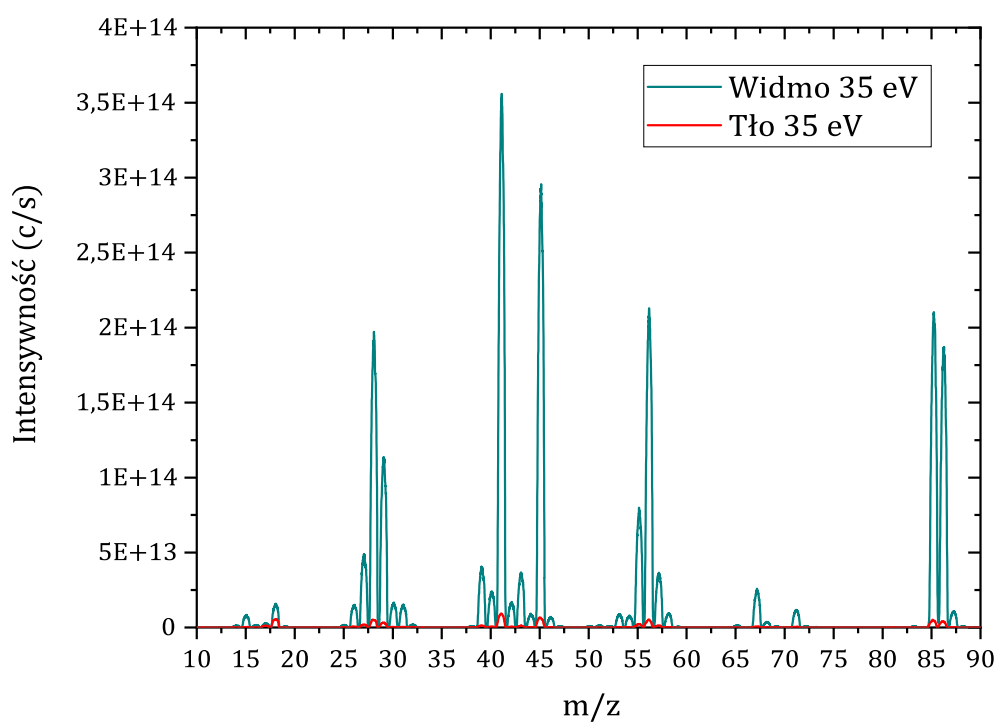
Rysunek Z.E.2. Widmo tetrahydro-2*H*-piranu uzyskane przy energii 20 eV (kolor turkusowy) wraz z tłem aparaturowym (kolor czerwony).



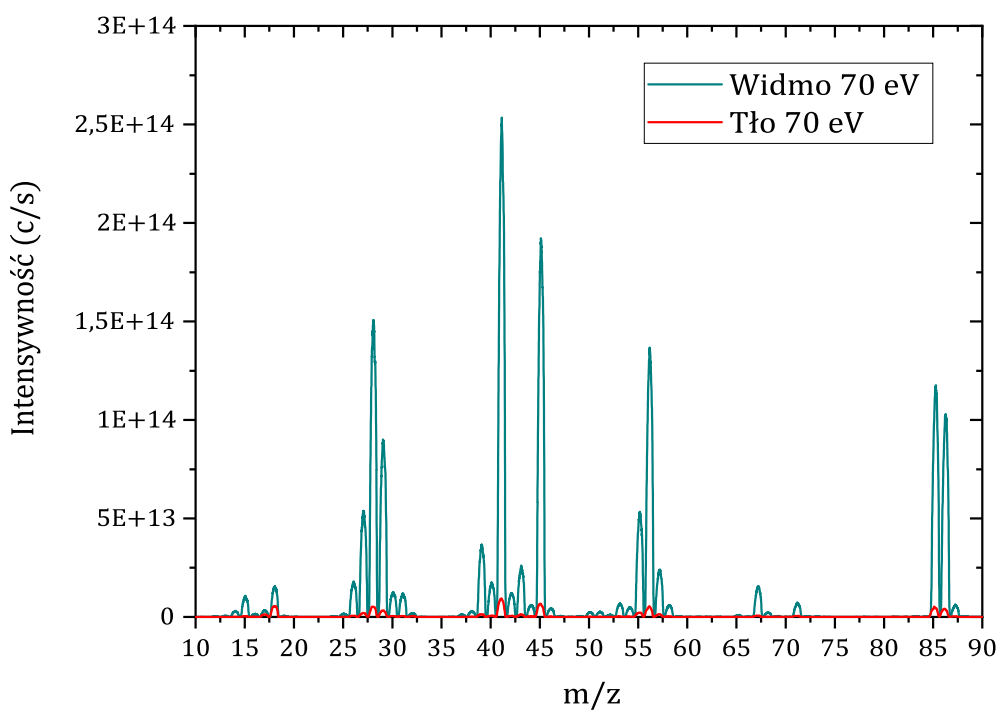
Rysunek Z.E.3. Widmo tetrahydro-2*H*-piranu uzyskane przy energii 24 eV (kolor turkusowy) wraz z tłem aparaturowym (kolor czerwony).



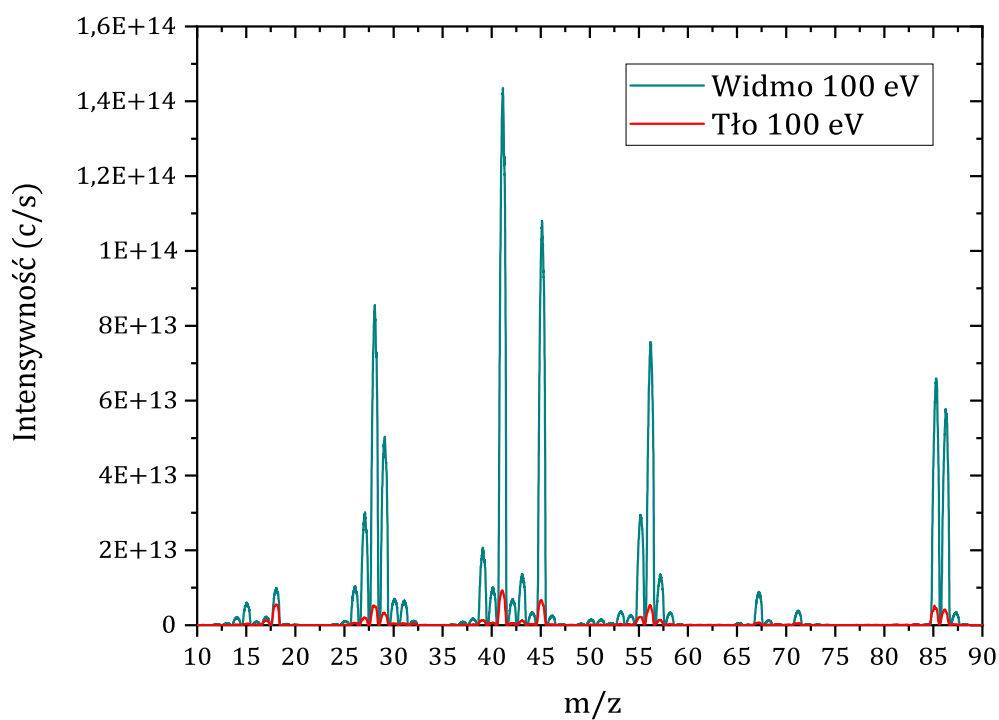
Rysunek Z.E.4. Widmo tetrahydro-2*H*-piranu uzyskane przy energii 25,5 eV (kolor turkusowy) wraz z tłem aparaturowym (kolor czerwony).



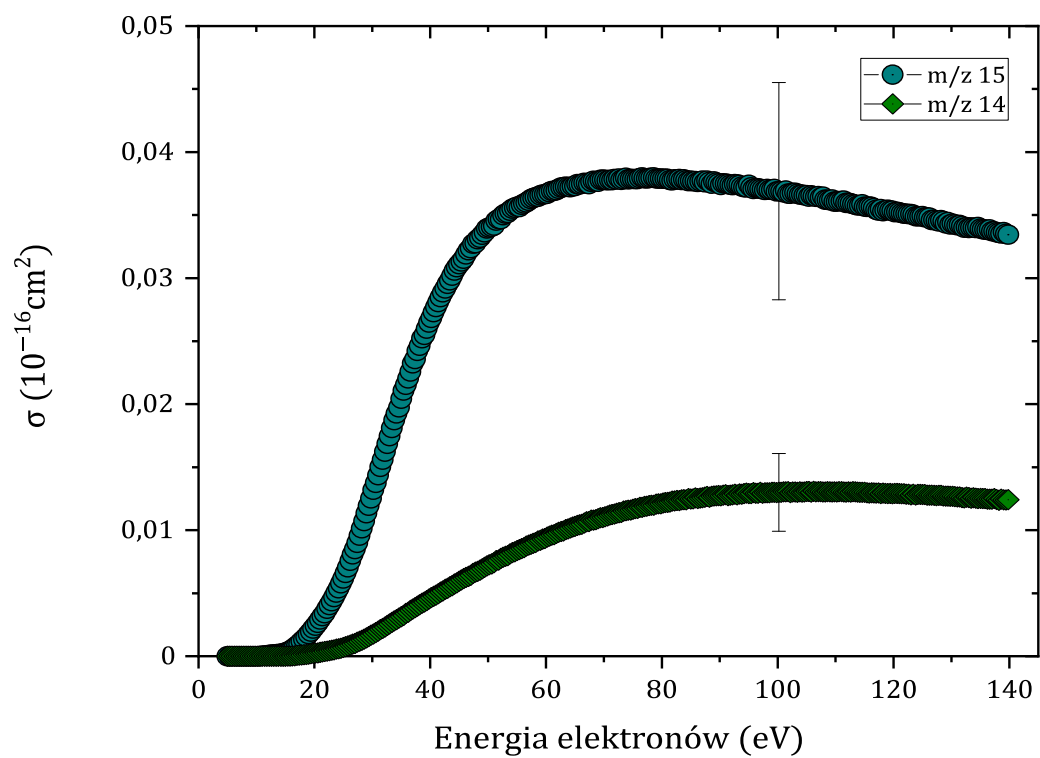
Rysunek Z.E.5. Widmo tetrahydro-2*H*-piranu uzyskane przy energii 35 eV (kolor turkusowy) wraz z tłem aparaturowym (kolor czerwony).



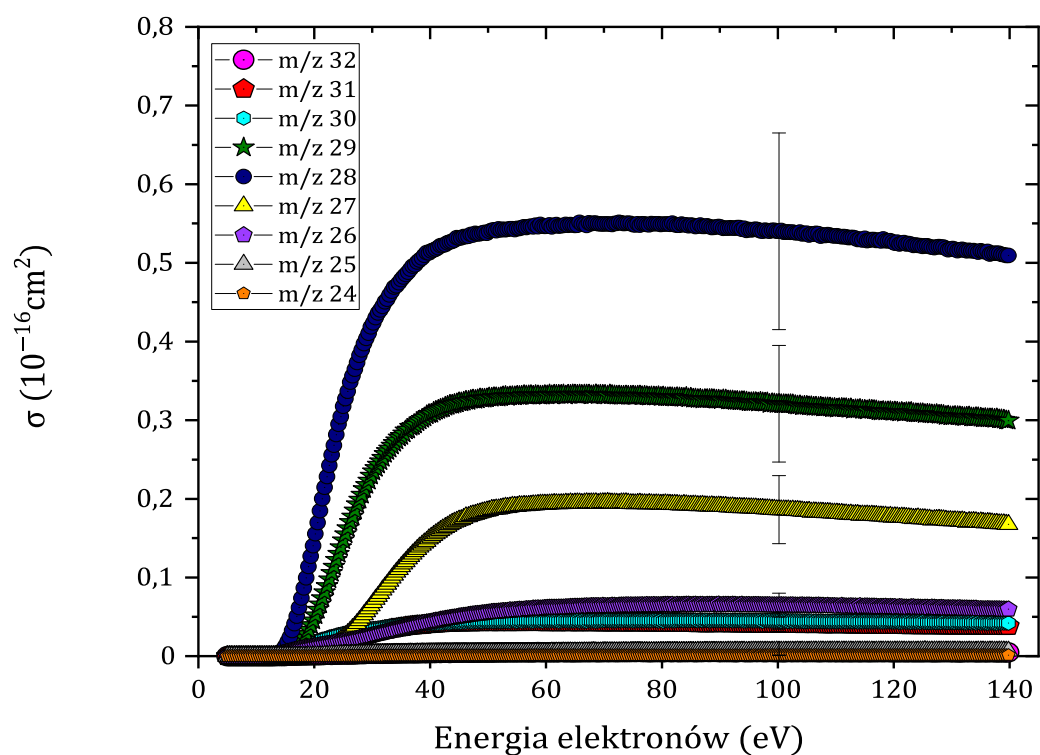
Rysunek Z.E.6. Widmo tetrahydro-2*H*-piranu uzyskane przy energii 70 eV (kolor turkusowy) wraz z tłem aparaturowym (kolor czerwony).



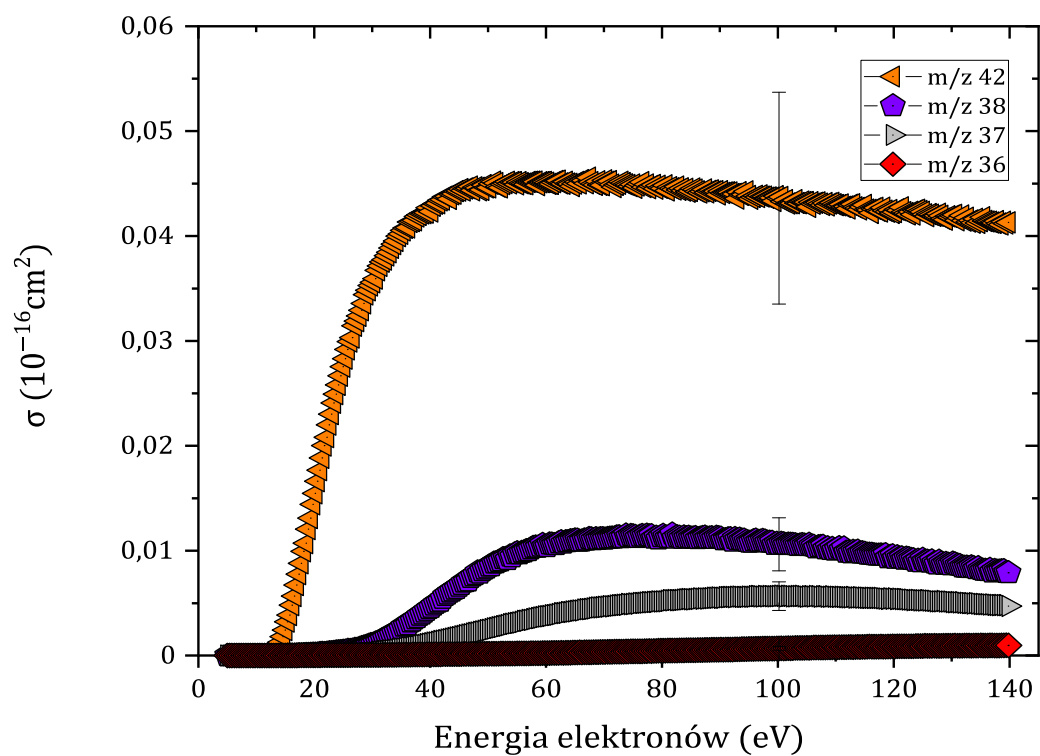
Rysunek Z.E.7. Widmo tetrahydro-2*H*-piranu uzyskane przy energii 100eV (kolor turkusowy) wraz z tłem aparaturowym (kolor czerwony).



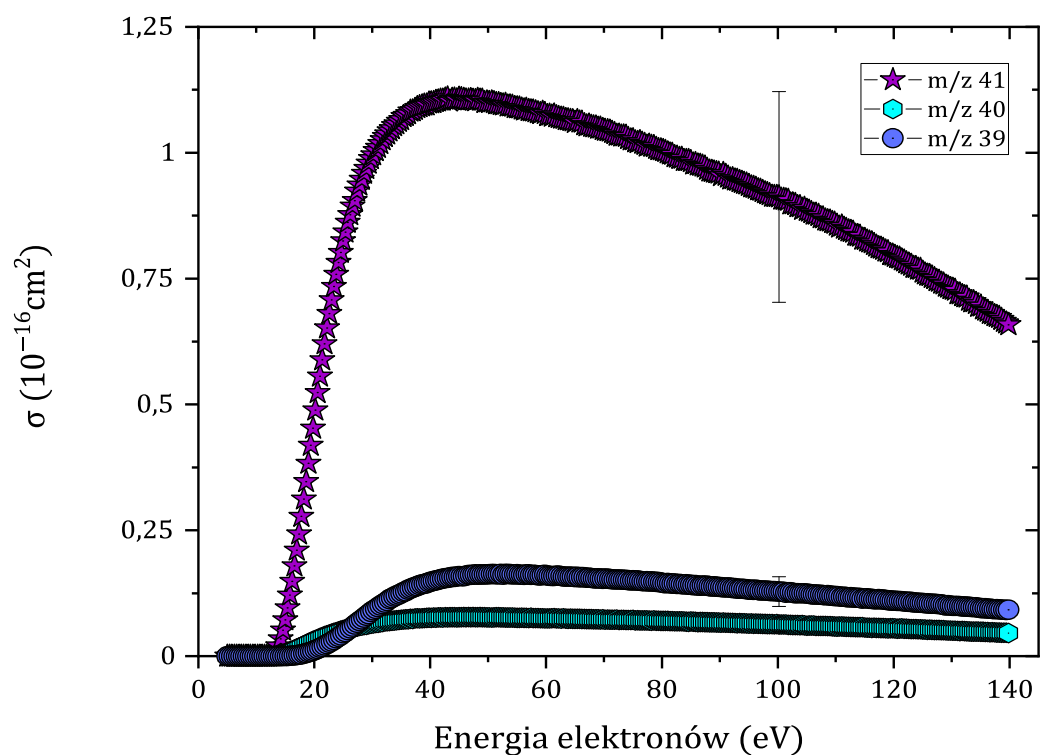
Rysunek Z.E.8. Krzywe przekrojów czynnych wyznaczone dla fragmentów o m/z 14, 15.



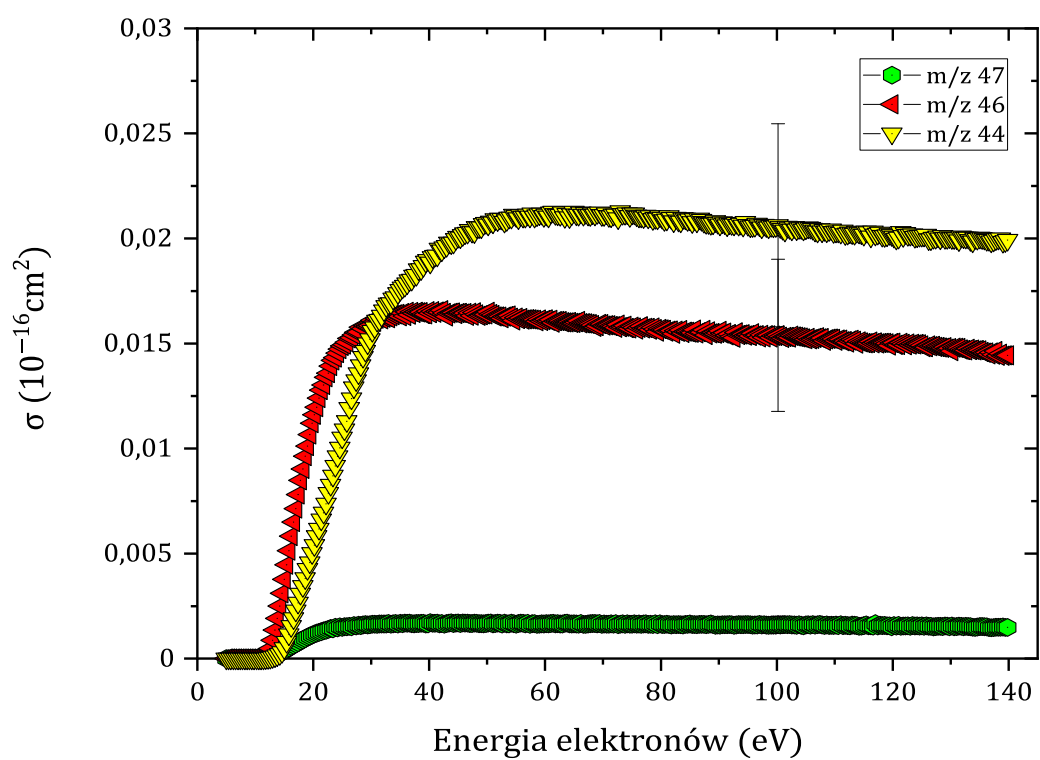
Rysunek Z.E.9. Krzywe przekrojów czynnych wyznaczone dla fragmentów o m/z 24–32.



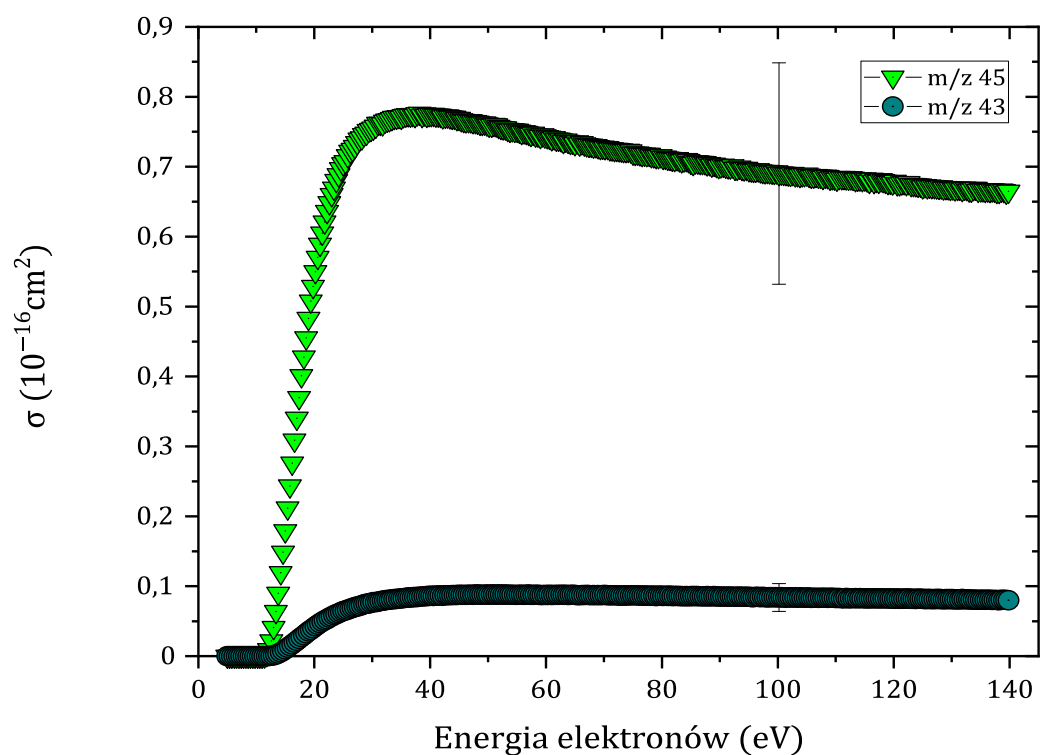
Rysunek Z.E.10. Krzywe przekrojów czynnych wyznaczone dla fragmentów o m/z 36–38 i 42.



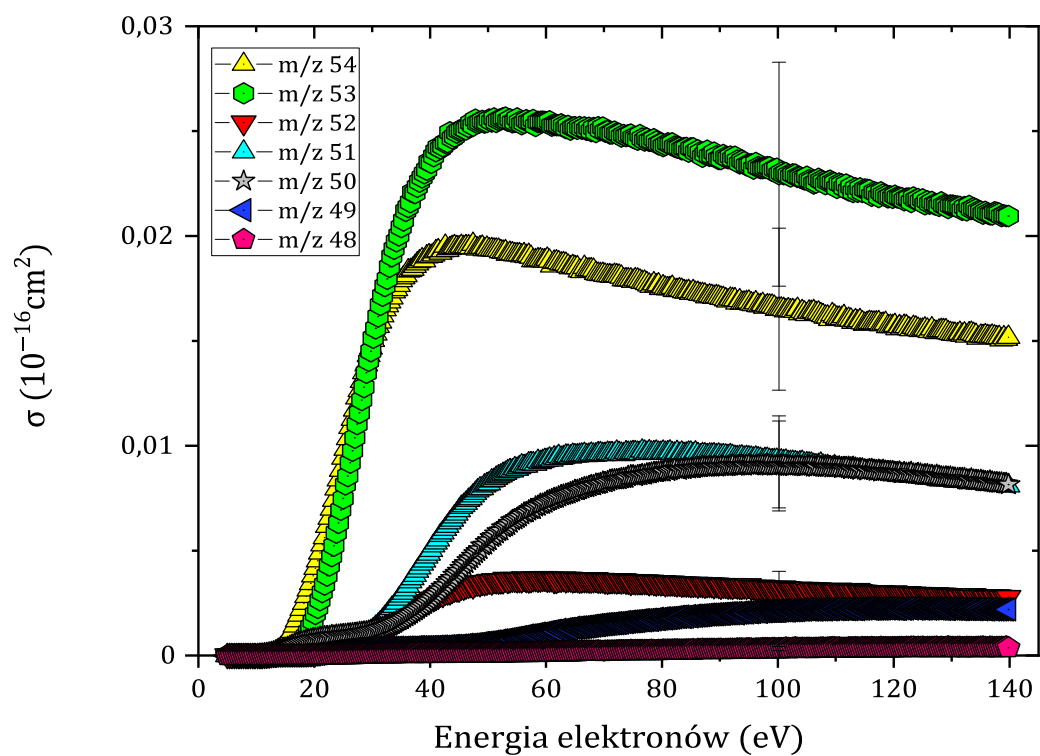
Rysunek Z.E.11. Krzywe przekrojów czynnych wyznaczone dla fragmentów o m/z 39–41.



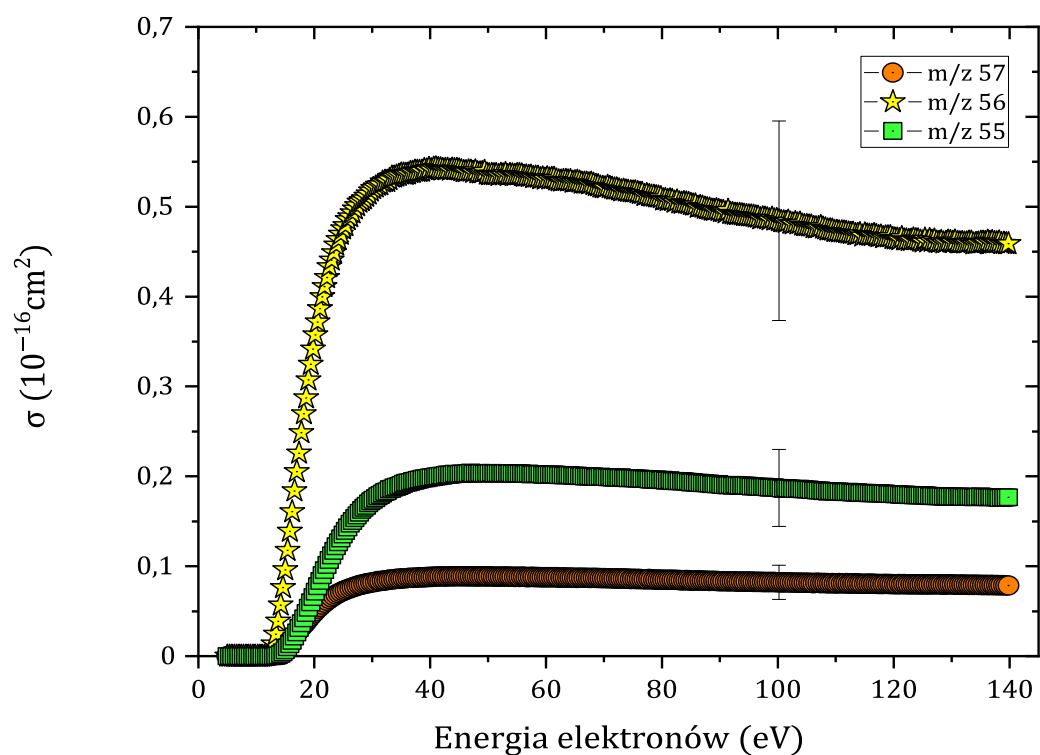
Rysunek Z.E.12. Krzywe przekrojów czynnych wyznaczone dla fragmentów o m/z 44, 46 i 47.



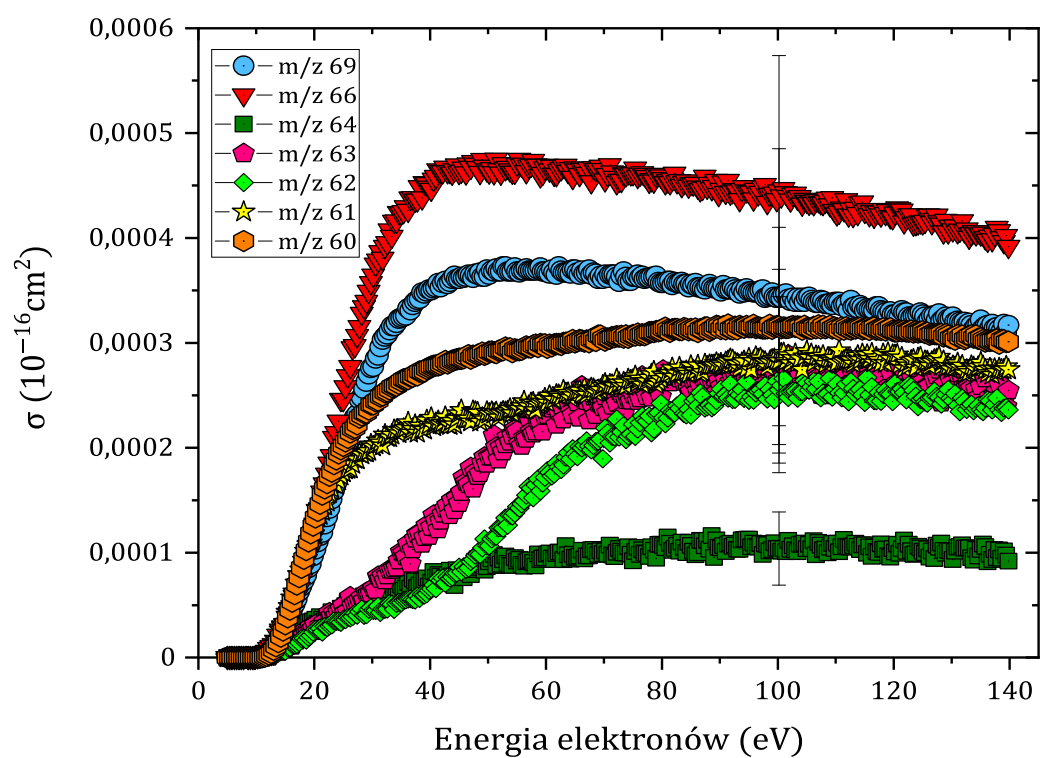
Rysunek Z.E.13. Krzywe przekrojów czynnych wyznaczone dla fragmentów o m/z 43 i 45.



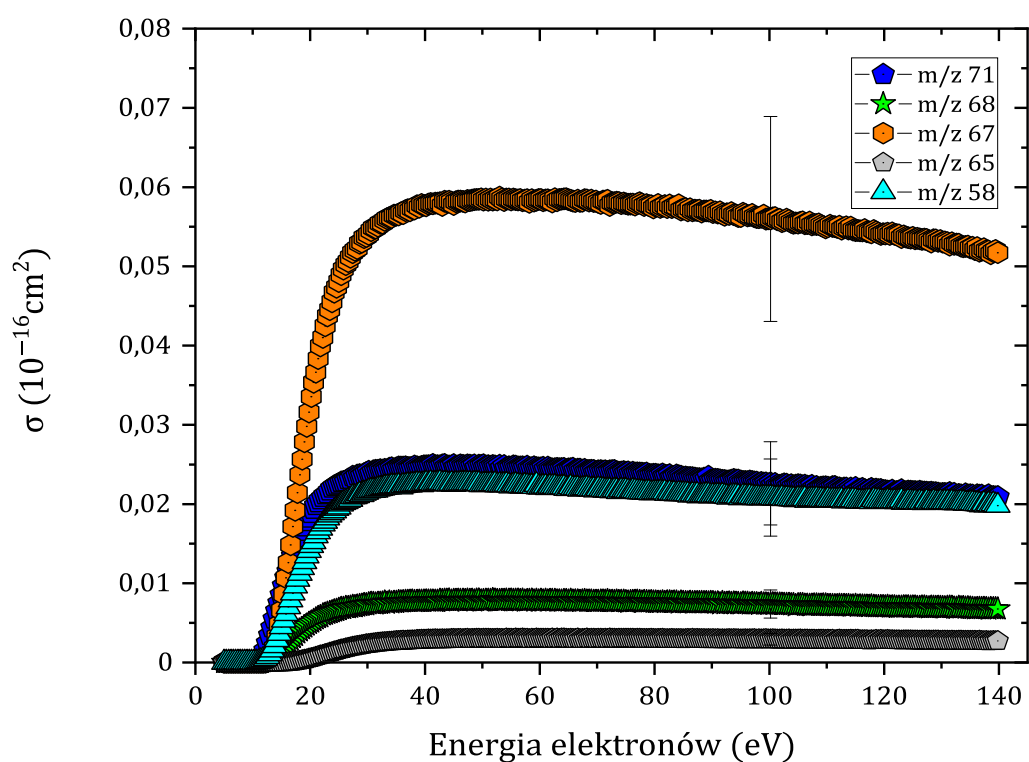
Rysunek Z.E.14. Krzywe przekrojów czynnych wyznaczone dla fragmentów o m/z 48–54.



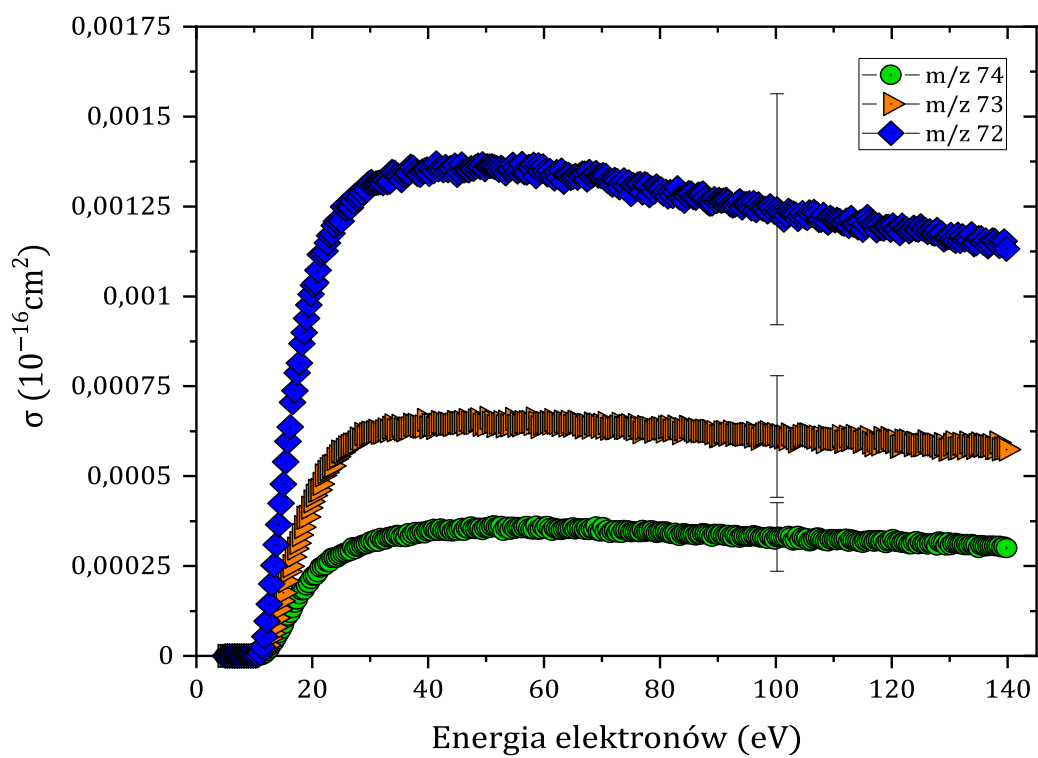
Rysunek Z.E.15. Krzywe przekrojów czynnych wyznaczone dla fragmentów o m/z 55–57.



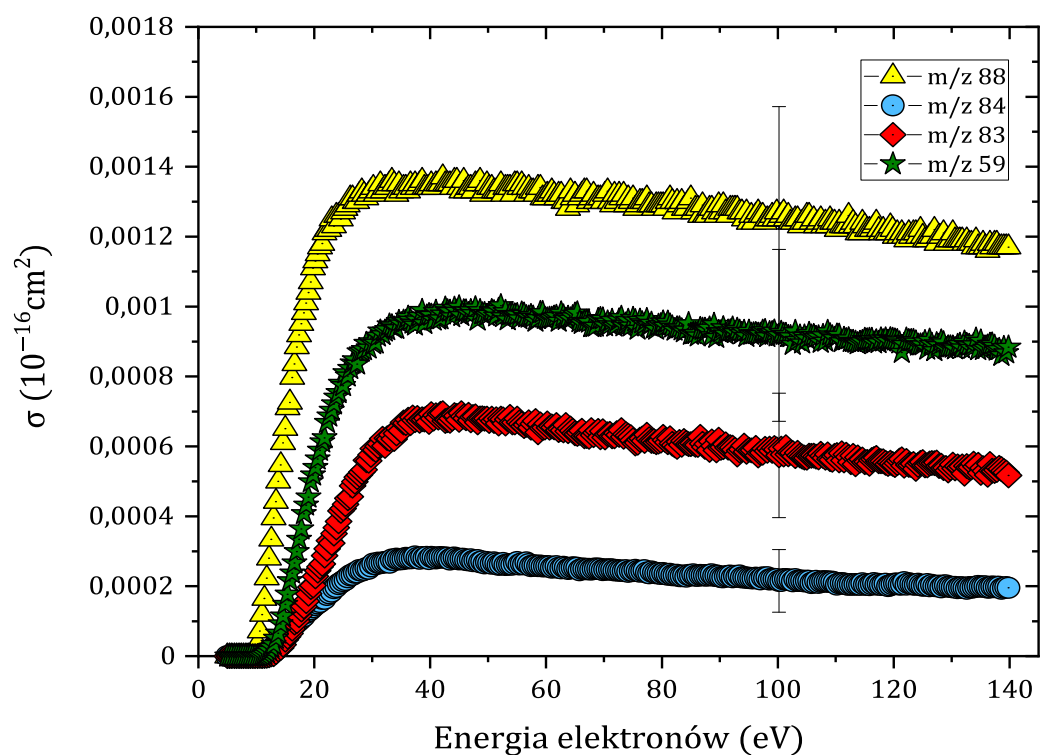
Rysunek Z.E.16. Krzywe przekrojów czynnych wyznaczone dla fragmentów o m/z 60–64, 66 i 69.



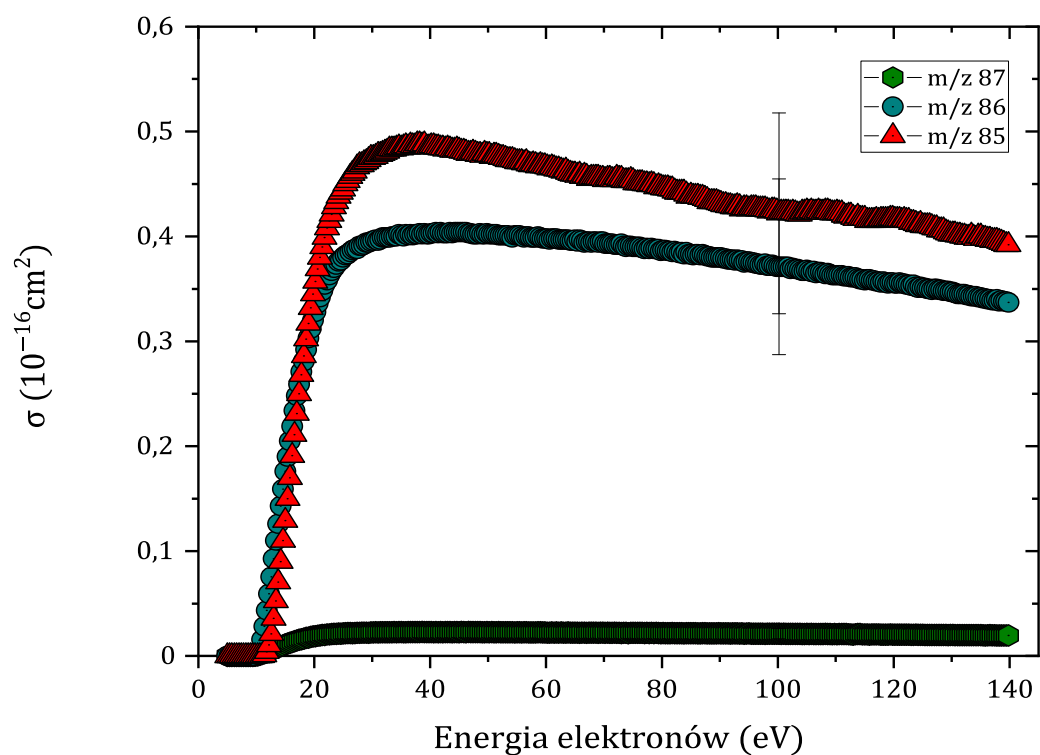
Rysunek Z.E.17. Krzywe przekrojów czynnych wyznaczone dla fragmentów o m/z 58, 65, 67, 68 i 71.



Rysunek Z.E.18. Krzywe przekrojów czynnych wyznaczone dla fragmentów o m/z 72–74.



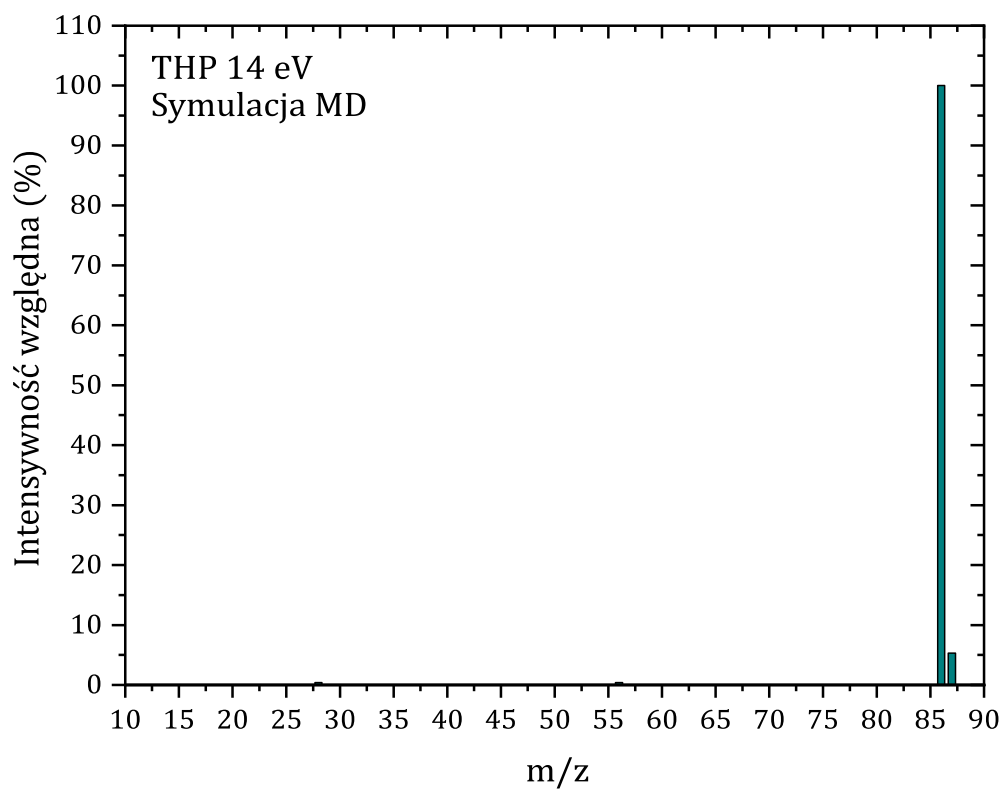
Rysunek Z.E.19. Krzywe przekrojów czynnych wyznaczone dla fragmentów o m/z 59, 83, 84 i 88.



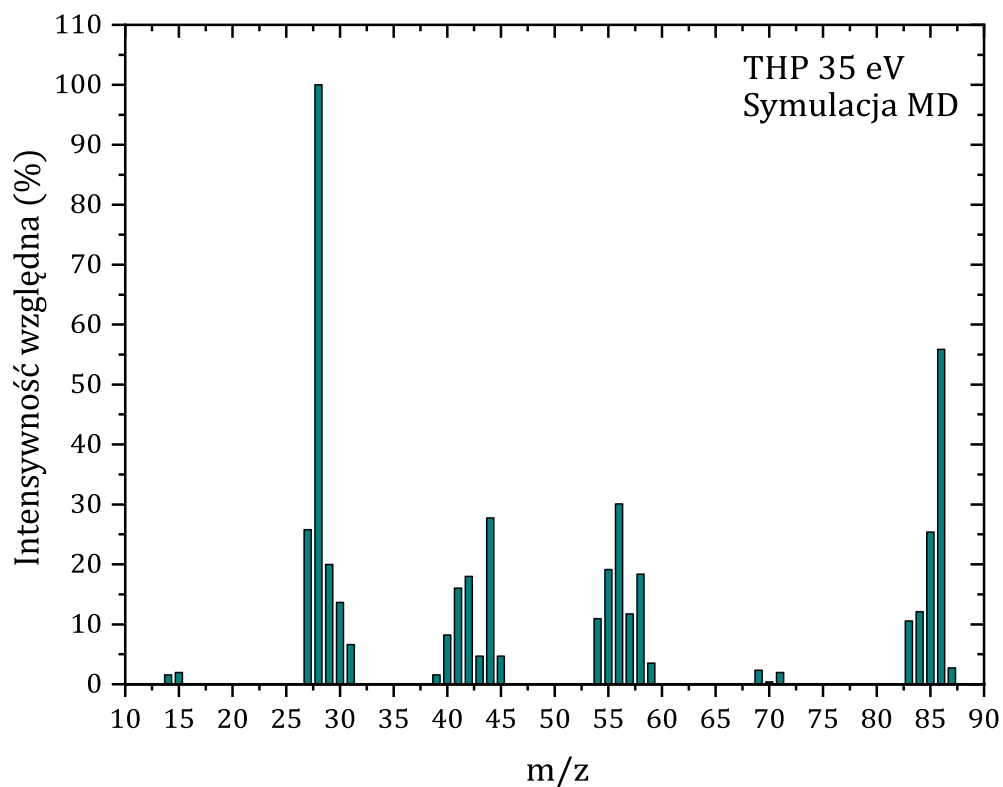
Rysunek Z.E.20. Krzywe przekrojów czynnych wyznaczone dla fragmentów o m/z 85–87.

Tabela Z.E.1. Wyniki teoretycznych obliczeń w oparciu o dostarczone widmo eksperymentalne, uzyskane przy 100 eV.

m/z	%	Fragment	m/z	%	Fragment	m/z	%	Fragment
13	100,0			4,3	H ₆ C ₂ ¹³ C		1,1	H ₆ CO ¹³ C ₂
14	100,0	H ₂ C		0,1	H ₅ C ₃ D		0,1	H ₆ C ₂ ¹³ C ¹⁷ O
15	0,4	H ₂ ¹³ C		19,4	H ₇ C ₃		0,1	H ₅ C ₂ OD ¹³ C
	99,6	H ₃ C	44	0,8	H ₃ CO ¹³ C		19,3	H ₇ C ₂ O ¹³ C
26	100,0	H ₂ C ₂		98,9	H ₄ C ₂ O		0,2	H ₇ C ₃ ¹⁷ O
27	100,0	H ₃ C ₂		0,3	H ₇ C ₂ ¹³ C		0,4	H ₆ C ₃ OD
28	0,5	H ₃ C ¹³ C	45	0,3	H ₃ C ₂ ¹⁸ O		72,8	H ₈ C ₃ O
	99,5	H ₄ C ₂		10,6	H ₄ CO ¹³ C	69	100,0	H ₅ C ₄ O
29	49,3	HCO		0,2	H ₄ C ₂ ¹⁷ O	70	2,8	H ₅ C ₃ O ¹³ C
	6,2	H ₄ C ¹³ C		0,2	H ₃ C ₂ OD		97,2	H ₆ C ₄ O
	0,1	H ₃ C ₂ D		88,6	H ₅ C ₂ O	71	0,2	H ₅ C ₄ ¹⁸ O
	44,4	H ₅ C ₂	54	100,0	H ₆ C ₄		0,1	H ₅ C ₂ O ¹³ C ₂
30	1,2	HO ¹³ C	55	9,7	H ₃ C ₃ O		8,2	H ₆ C ₃ O ¹³ C
	96,4	H ₂ CO		2,3	H ₆ C ₃ ¹³ C		0,1	H ₆ C ₄ ¹⁷ O
	2,2	H ₅ C ¹³ C		88,0	H ₇ C ₄		0,1	H ₅ C ₄ OD
	0,1	H ₆ C ₂	56	0,1	H ₃ C ₂ O ¹³ C		91,3	H ₇ C ₄ O
31	0,6	HC ¹⁸ O		25,6	H ₄ C ₃ O	82	100,0	H ₆ C ₅ O
	2,6	H ₂ O ¹³ C		1,3	H ₇ C ₃ ¹³ C	83	0,2	H ₆ C ₄ O ¹³ C
	0,1	H ₂ C ¹⁷ O		72,9	H ₈ C ₄		99,8	H ₇ C ₅ O
	96,7	H ₃ CO	57	1,4	H ₄ C ₂ O ¹³ C	84	7,1	H ₇ C ₄ O ¹³ C
32	7,5	H ₂ C ¹⁸ O		62,6	H ₅ C ₃ O		0,1	H ₇ C ₅ ¹⁷ O
	17,6	H ₃ O ¹³ C		5,2	H ₈ C ₃ ¹³ C		0,1	H ₆ C ₅ OD
	0,3	H ₃ C ¹⁷ O		0,1	H ₇ C ₄ D		92,8	H ₈ C ₅ O
	0,5	H ₂ COD		30,6	H ₉ C ₄	85	0,1	H ₇ C ₅ ¹⁸ O
	74,0	H ₄ CO	58	0,1	H ₄ C ₃ ¹⁸ O		0,1	H ₇ C ₃ O ¹³ C ₂
39	100,0	H ₃ C ₃		2,2	H ₅ C ₂ O ¹³ C		1,8	H ₈ C ₄ O ¹³ C
40	0,6	H ₃ C ₂ ¹³ C		96,2	H ₆ C ₃ O		98,0	H ₉ C ₅ O
	99,4	H ₄ C ₃		0,1	H ₈ C ₂ ¹³ C ₂	86	0,1	H ₈ C ₅ ¹⁸ O
41	0,2	HC ₂ O		1,4	H ₉ C ₃ ¹³ C		4,4	H ₉ C ₄ O ¹³ C
	0,8	H ₄ C ₂ ¹³ C	59	0,7	H ₅ C ₃ ¹⁸ O		0,1	H ₈ C ₅ OD
	98,9	H ₅ C ₃		0,1	H ₅ CO ¹³ C ₂		95,4	H ₁₀ C ₅ O
42	14,4	H ₂ C ₂ O		15,0	H ₆ C ₂ O ¹³ C	87	2,8	H ₉ C ₅ ¹⁸ O
	3,6	H ₅ C ₂ ¹³ C		0,1	H ₆ C ₃ ¹⁷ O		1,6	H ₉ C ₃ O ¹³ C ₂
	81,9	H ₆ C ₃		0,2	H ₅ C ₃ OD		0,1	H ₈ C ₄ OD ¹³ C
43	0,5	H ₂ CO ¹³ C		83,6	H ₇ C ₃ O		93,0	H ₁₀ C ₄ O ¹³ C
	75,7	H ₃ C ₂ O		0,1	H ₉ C ₂ ¹³ C ₂		0,5	H ₁₀ C ₅ ¹⁷ O
	0,1	H ₅ C ¹³ C ₂	60	6,0	H ₆ C ₃ ¹⁸ O		1,9	H ₉ C ₅ OD



Rysunek Z.E.21. Teoretyczne widmo masowe THP otrzymane przy energii 14 eV, będące wynikiem symulacji *ab initio* MD.



Rysunek Z.E.22. Teoretyczne widmo masowe THP otrzymane przy energii 35 eV, będące wynikiem symulacji *ab initio* MD.