



**POLITECHNIKA
GDAŃSKA**

Imię i nazwisko autora rozprawy: Natalia Tańska
Dyscyplina naukowa: nauki fizyczne

ROZPRAWA DOKTORSKA

Tytuł rozprawy w języku polskim: Oddziaływania elektronów z cząsteczkami
o znaczeniu astrochemicznym

Tytuł rozprawy w języku angielskim: Electron interactions with molecules
of astrochemical importance

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

Gdańsk, rok 2025



OŚWIADCZENIE

Autor rozprawy doktorskiej: Natalia Tańska

Ja, niżej podpisana, oświadczam, iż jestem świadoma, 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:
Oddziaływania elektronów z cząsteczkami o znaczeniu astrochemicznym
do prowadzenia badań naukowych lub w celach dydaktycznych.¹

Świadoma 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. Pawłem Możejko, 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 26 czerwca 2025 roku

.....
podpis doktoranta

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

Gdańsk, dnia 26 czerwca 2025 roku

.....
podpis doktoranta

¹ Art. 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 zwielokrotnić 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: Natalia Tańska

Tytuł rozprawy doktorskiej w języku polskim: Oddziaływania elektronów z cząsteczkami o znaczeniu astrochemicznym

Tytuł rozprawy w języku angielskim: Electron interactions with molecules of astrochemical importance

Język rozprawy doktorskiej: polski

Promotor rozprawy doktorskiej: Paweł Możejko

Data obrony:

Słowa kluczowe rozprawy doktorskiej w języku polskim: przekrój czynny na rozpraszanie, rozpraszanie elektronów na cząsteczkach, UKRMol+, stany rezonansowe

Słowa kluczowe rozprawy doktorskiej w języku angielskim: scattering cross section, electron scattering on molecules, UKRMol+, resonant states

Streszczenie rozprawy w języku polskim: Celem pracy jest przeanalizowanie efektywności rozpraszania elektronów przez wybrane związki o znaczeniu astrochemicznym i astrobiologicznym. Za pomocą liniowej metody transmisyjnej wyznaczono doświadczalnie absolutne całkowite przekroje czynne na rozpraszanie dla trzech pochodnych węglowodorów zawierających grupę karbonylową, tj. mrówczanu metylu, kwasu octowego i aldehydu propionowego. Ponadto, z wykorzystaniem implementacji R-macierzy UKRMol+, obliczono przekroje czynne na sprzężyste rozpraszanie elektronów dla wybranych pochodnych węglowodorów i związków aromatycznych oraz scharakteryzowano szereg stanów rezonansowych, które mogą wpływać na efektywność reakcji zachodzących w przestrzeni kosmicznej.

Streszczenie rozprawy w języku angielskim: The aim of this study is to analyse the efficiency of electron scattering by selected compounds of astrochemical and astrobiological relevance. Using the linear transmission method, we experimentally determined the absolute total electron-scattering cross sections for three carbonyl-containing hydrocarbon derivatives —methyl formate, acetic acid and propionaldehyde. Furthermore, employing the UKRMol+ R-matrix implementation, we calculated electron-scattering elastic cross sections for selected hydrocarbon derivatives and aromatic compounds, and characterised a number of resonance states that may influence the efficiency of reactions occurring in space.

Przede wszystkim chciałabym serdecznie podziękować mojemu promotorowi, **dr. hab. Pawłowi Możejko, prof. PG**, za pokłady życzliwości i cierpliwości, nieocenione wsparcie merytoryczne oraz nieustającą motywację podczas całego procesu powstawania rozprawy.

Pragnę również podziękować **Zespołowi Zakładu Fizyki Zderzeń Elektrowych**, a w szczególności mgr inż. Elżbiecie Ptasínskiej-Dendze za serdeczność i sympatyczną atmosferę.

Dziękuję Rodzicom i Grzesiowi - za wsparcie i wyrozumiałość.

Spis treści

1	Wstęp	4
1.1	Rola elektronów w astrochemii i astrobiologii	7
1.2	Cel pracy	9
2	Wprowadzenie do teorii rozpraszania	12
2.1	Przekrój czynny	12
2.2	Procesy rozproszeniowe	14
2.2.1	Zjawisko rezonansowego wychwytu elektronu	16
2.3	Przegląd metod obliczeniowych	19
2.3.1	Metody <i>ab initio</i>	20
2.3.2	Metody semi-empiryczne	21
3	Teoria R-macierzy	24
3.1	Wstęp do teorii rozpraszania na potencjale punktowym	24
3.1.1	Metoda fal parcjalnych	25
3.2	Metoda R-macierzy	28
3.2.1	Metoda R-macierzy - potencjał centralny	29
3.2.2	Rozpraszanie elektronów na cząsteczkach	31
3.3	Modele zjawisk rozproszeniowych	36
3.4	Program UKRmol+	38
3.5	Analiza stanów rezonansowych	39
4	Układ doświadczalny	42
4.1	Aparatura	44
4.2	Kalibracja energii wiązki	47
4.3	Procedura pomiarowa	48

4.4	Ocena niepewności pomiarowej	49
5	Weryfikacja metodologii - cząsteczka TiCl_4	51
5.0.1	Opis cząsteczki i przyjętych parametrów modeli rozpraszania w metodzie R-macierzy	52
5.0.2	Teoretyczne przekroje czynne na rozproszenie sprężyste na cząsteczce TiCl_4	53
6	Przekroje czynne - pochodne węglowodorów	58
6.1	Doświadczalne i obliczone przekroje czynne na rozpraszanie na mrówczanie metylu (HCOOCH_3), kwasie octowym (CH_3COOH) i aldehydzie propionowym ($\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$)	59
6.1.1	Mrówczan metylu (HCOOCH_3), kwas octowy (CH_3COOH) i aldehyd propionowy ($\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$)	61
6.2	Obliczone przekroje czynne na rozpraszanie sprężyste dla acetaldehydu (CH_3CHO) i kwasu mrówkowego (HCOOH)	78
6.3	Analiza stanów rezonansowych	85
7	Obliczone przekroje czynne na rozpraszanie elektronów na wybranych związkach aromatycznych	93
7.1	Pirydyna ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$) i jej pochodne halogenowe ($\text{C}_5\text{H}_4\text{NX}$, $\text{X}=\text{Cl}$, Br)	96
7.2	Związki zawierające grupę nitylową: benzonitryl ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$) oraz n -cyjanopirydyna ($n = 2,3,4$)	118
8	Podsumowanie	132
	Spis tabel	135
	Spis rysunków	138
	Bibliografia	142

Wykaz skrótów

CE	core-excited - wzbudzenie rdzeniowe
DCS	Differential cross section - różniczkowy przekrój czynny
DEA	wychwyt dysocjacyjny elektronu - dissociative electron attachment
EA	electron affinity - powinowactwo elektronowe
ECS	elastic cross section - przekrój czynny na rozproszenie sprężyste
ETS	Electron transmission spectroscopy - spektroskopia transmisyjna elektronów
IAM	independent atom model - metoda atomów niezależnych
IAM-SCAR	independent atom-screened additivity rule - metoda atomów niezależnych-reguła addytywności z ekranowaniem
LUMO	Lowest unoccupied molecular orbital - najniższy niezajęty orbital cząsteczkowy
SE	static-exchange - model statyczno-wymienny
SEP	static-exchange with polarization - model statyczno-wymienny z polaryzacją
SMC	Schwinger multichannel method - metoda wielokanałowa Schwingera
TCS	total cross section - całkowity przekrój czynny

Rozdział 1

Wstęp

Elektron jest pierwszą odkrytą cząstką subatomową [Thomson 1897] i w przeciwieństwie do protonu i neutronu, które utraciły ten wyjątkowy status około 60 lat temu [Gell-Mann 1964; Zweig 1964], wciąż uznawany jest za cząstkę elementarną. Jako kamień milowy dla początków fizyki zderzeń elektronowych często wskazuje się eksperyment Francka-Hertza [Franck and Hertz 1914a,b], w którym zaobserwowano i scharakteryzowano rozpraszanie niesprężyste ze wzbudzeniem elektronowym atomu rtęci. Niedługo potem Ramsauer zaproponował pionierską technikę pomiaru całkowitego przekroju czynnego na rozpraszanie elektronów, wraz z pierwszymi wynikami dla gazów obojętnych [Ramsauer 1923]. Początkowo metoda Ramsauera i jej zmodyfikowany przez Goldeną i Bandelą wariant [Golden and Bandel 1965] były szeroko wykorzystywane w badaniach oddziaływań elektronów z gazami. Następnie stopniowo ustępowały pola wariantom metody transmisji liniowej, różniącym się między innymi sposobem monoenergetyzowania wiązki (na przykład [Blaauw et al. 1977; Silva et al. 2009; Fuss et al. 2013]).

Całkowity przekrój czynny na rozpraszanie elektronów (ang. *total cross section*, TCS) [Szymtkowski and Możejko 2020], będący sumarycznym przekrojem na wszystkie możliwe oddziaływania elektronu z rozpraszającą tarczą atomową lub cząsteczkową jest niezwykle cenną informacją, ponieważ (1) znacząca liczba procesów rezonansowych jest widoczna w funkcji przekroju od energii rozpraszanego elektronu, (2) wszystkie wartości niezbędne do wyznaczenia przekroju mogą być mierzone bezpośrednio w trakcie eksperymentu, zatem otrzymany przekrój jest wielkością absolutną, (3) jest obciążony stosunkowo niewielką niepewnością [Szymtkowski and Możejko 2020]. Stanowi on zatem dobry punkt odniesienia dla modeli teoretycznych, które ułatwiają, a czasem wręcz umożliwiają interpretację otrzy-

manyh wyników eksperymentalnych dotyczących złożonych procesów rozproszeniowych.

Wiele cząsteczek będących przedmiotem badań w astrochemii i innych obszarach nauki i techniki jest toksycznych lub niestabilnych w warunkach ziemskich, co dodatkowo utrudnia pomiary eksperymentalne przekrojów czynnych na rozpraszanie i motywuje rozwój metod obliczeniowych. Zastosowanie potencjałów modelowych lub semi-empirycznych pozwala uprościć problem wieloelektronowy, jakim jest rozpraszanie elektronu na cząsteczce. Do grupy metod, w których przekroje czynne oblicza się traktując zagadnienie jako rozpraszanie na potencjale, zaliczyć można między innymi metodę atomów niezależnych (IAM) [Massey et al. 1969; Jiang et al. 1995], także z poprawką na ekranowanie (IAM-SCAR) [Blanco and Garcia 2003] oraz metodę sferycznego zespolonego potencjału optycznego (SCOP, ang. *spherical complex optical potential*) [Jain 1987]. Odrębną grupę stanowią metody *ab initio* kwantowej teorii rozpraszania układów elektron-atom i elektron-cząsteczka, wśród których przede wszystkim należy wymienić metody wariacyjne Kohna [Schneider and Rescigno 1988] i Schwingera [Takatsuka and McKoy 1981; Winstead and McKoy 2000; Bettega et al. 1993] oraz metodę R-macierzy. Ostatnia z wymienionych zaprezentowana została w 1947 przez Wignera i Eisenbuda w kontekście teorii rezonansu jądrowego [Wigner and Eisenbud 1947]. Jest ona stosowana w fizyce atomowej [Meyerhof 1963] od lat 60-tych XX wieku, a w latach 70. została rozwinięta w kontekście rozpraszania elektronów na atomach [Burke et al. 1971] i cząsteczkach [Schneider 1975; Burke et al. 1977]. Wśród jej aktualnych implementacji, typu otwartego dostępu, poświęconych fizyce zderzeń elektronowych należy wymienić (1) program FERM3D [Tonzani 2007] oparty na metodzie elementów skończonych oraz (2) powszechniej stosowany program UKRmol [Carr et al. 2012] i jego reimplementacja UKRmol+ [Mašín et al. 2020], wykorzystana również w badaniach będących przedmiotem tej rozprawy.

W wielu zastosowaniach procesów rozproszeniowych, kluczową rolę odgrywa proces dysocjacyjnego wychwytu elektronów (DEA, z ang. *dissociative electron attachment*). Choć eksperymentalna detekcja jonów macierzystych oraz produktów wychwytu dysocjacyjnego ma miejsce od lat 60-tych XX wieku [Lichten and Schultz 1959; Rapp and Briglia 1965], dynamika procesu, obejmująca oddziaływanie między ruchem elektronów i jąder, w opisie teoretycznym wciąż jest problematyczna. W konsekwencji, obliczenia przekrojów na DEA dla cząsteczek wieloatomowych wykonuje się obecnie stosując dość radykalne przybliżenia [Fabrikant et al. 2017; Ptasinska et al. 2022]. Stąd też liczba dostępnych publikacji z wynikami

tego typu obliczeń jest niewielka. Wiadomo jednak, że DEA jest jednym z procesów przebiegających poprzez rezonansowe utworzenie jonu tymczasowego (ang. temporary negative ions, TNI). Zjawisko to zostało zapostulowane w 1957 roku przez Barangera i Gerjuoy'a [Baranger and Gerjuoy 1957, 1958] jako wyjaśnienie nietypowego przebiegu funkcji przekroju na wzbudzenie atomu helu od energii padającego elektronu, a następnie zaobserwowane po raz pierwszy przez Schulza w przypadku rozpraszania elektronów na atomach helu 0,4 eV poniżej progu wzbudzenia [Schulz 1963]. Ze względu na ścisłe powiązanie z DEA i innymi procesami oraz zasadnicze znaczenie dla rozwijania teoretycznych podstaw fizyki molekularnej, wiele badań teoretycznych obejmuje charakterystykę stanów rezonansowych (na przykład [Ragesh Kumar et al. 2022; Loupas and Gorfinkiel 2017; Winstead and McKoy 2007; Gianturco and Lucchese 1998]), z wykorzystaniem wyżej wymienionych metod oraz tradycyjnych procedur chemii kwantowej (na przykład technika skalowania [Modelli 2003] i metoda stabilizacji [Hazi and Taylor 1970]).

W przełomowej pracy, mającej znaczący wpływ na rozumienie wpływu promieniowania jonizującego na organizmy, Boudaïffa i współprac. w 2000 roku wykazali [Boudaïffa et al. 2000], że niskoenergetyczne elektrony mogą powodować pojedyncze i podwójne przerwania łańcucha DNA w rezonansowym procesie wychwytu dysocjacyjnego. W konsekwencji tego odkrycia dotychczas pomijane elektronowe zjawiska rozproszeniowe (rozpraszanie sprężyste, wzbudzenia elektronowe i wibracyjne, jonizacja i wychwyt elektronowy) zostały uwzględnione na przykład w oprogramowaniu GEANT4-DNA, modelującym uszkodzenia DNA wywołane promieniowaniem [Incerti et al. 2018], a związki wykazujące duże przekroje czynne na wychwyt dysocjacyjny są obiecującymi kandydatami na radiosensybilizatory w leczeniu nowotworów [Kopyra et al. 2014; Chen et al. 2014; Lozano et al. 2023; Meißner et al. 2019b,a].

Innym obszarem zastosowań własności zderzeń elektronów z materią jest tworzenie struktur w nanoskali. Dwie rozwijającymi się metodami nanolitografii, w niedalekiej perspektywie być może powszechnie stosowanymi w przemyśle, są (1) depozycja indukowana wiązką elektronową (FEBID, Focused Electron Beam Induced Deposition) [Thorman et al. 2015], proces w którym bezpośrednio zderza się wysokoenergetyczną skupioną wiązkę elektronową z cząsteczkami substratu a następnie uwolnione z substratu, niskoenergetyczne elektrony wtórne wywołują fragmentację prekursora oraz (2) Litografia EUV (EUVL, Extreme Ultraviolet Litography) [Dieleman et al. 2020], w której, kluczowe dla chemii zachodzącej w

wartwie fotorezystu, fotoelektrony i następnie elektrony wtórne to produkty naświetlania warstwy fotorezystu.

Jedne z pierwszych zastosowań teorii zderzeń elektronowych dotyczyły modelowania ziemskiej jonosfery i opisu zjawiska zorzy polarnej [Bates and Massey 1946, 1947]. Prawdopodobnym źródłem jonów O^- w atmosferze jest dysocjacyjny wychwyt elektronu przez cząsteczki tlenu. Wiele innych ciał niebieskich w Układzie Słonecznym i poza nim również posiada jonosfery o zróżnicowanych składach chemicznych, w tym księżyc Saturna, Tytan, jedyny do tej pory obiekt poza Ziemią w którego atmosferze wykryto aniony [Vuitton et al. 2009]. Inną gałęzią astrochemii w której elektrony mogą odgrywać kluczową rolę jest synteza cząsteczek w przestrzeni międzygwiazdowej. Badania laboratoryjne procesów rozpraszania elektronów, w tym te dotyczące DEA, oraz wyniki obserwacji i badań astrofizycznych są zatem kluczowe dla zrozumienia podstawowych procesów astrochemicznych i biologicznych. Należy nadmienić, że ten obszar w nauce rozwija się dynamicznie i obejmuje wiele procesów zderzeniowych - w tym atom-atom, atom-cząsteczka, jon-atom, jon-cząsteczka, a wynikiem ich badań może być zrozumienie pochodzenia, występowania i składu materii międzygwiazdowej [Mehnen et al. 2024].

1.1 Rola elektronów w astrochemii i astrobiologii

Przypisanie w 1937 roku linii w widmie absorpcyjnym fotonów z zakresu widzialnego przejściu elektronowemu rodnika metinowego (CH) [Dunham Jr 1937] skierowało uwagę naukowców ku przestrzeni międzygwiazdowej i wraz z rozwojem radioteleskopu zapoczątkowało erę odkryć cząsteczek organicznych i nieorganicznych w kosmosie. Od tamtej pory zidentyfikowano w przestrzeni międzygwiazdowej ponad dwieście związków chemicznych, być może włączając w to aminokwasy [Iglesias-Groth 2023], co jest tym bardziej zdumiewające biorąc pod uwagę fakt, iż panują tam warunki ekstremalne i skrajnie różne od ziemskich.

Wyróżnia się trzy środowiska syntezy cząsteczek w przestrzeni międzygwiazdowej [Aru-mainayagam et al. 2019; Herbst 2017]: fazę gazową, ziarna pyłu i "lodowe płaszcze" (ang. icy mantles). Ostatnie z wymienionych, ze względu na mnogość zachodzących procesów stanowią fabryki cząsteczek organicznych w kosmosie. Lód międzygwiazdowy składa się głównie z wody, tlenków węgla, metanolu i amoniaku (na przykład [Öberg 2016]), a wiodącymi mechanizmami prowadzącymi do powstawania bardziej złożonych cząsteczek są fotochemia i

chemia radiacyjna [Herbst 2017].

Szacuje się, że na 1 MeV zdeponowanej w ośrodku energii promieniowania jonizującego przypada około $3 \cdot 10^4 - 4 \cdot 10^4$ elektronów wtórnych o niskiej (< 20 eV) energii [Arumainayagam et al. 2010; Zheng and Sanche 2018; Pimblott and LaVerne 2007], które następnie pośredniczą w chemii radiacyjnej. W chemicznej różnorodności ośrodka międzygwiazdowego niezwiązane niskoenergetyczne elektrony mogą zatem odgrywać niebagatelną rolę. W odróżnieniu od oddziaływania z fotonami, jonizacja i wzbudzenie materii elektronami może mieć charakter ciągły, obowiązują także inne reguły wyboru. Ponadto, rozpraszane elektrony mogą uczestniczyć w rezonansowym procesie specyficznym dla tych cząstek, czyli wychwycie dysocjacyjnym. Chemia indukowana elektronami różni się więc od fotochemii, a niekiedy jest także bardziej efektywna [Boyer et al. 2016].

Istnieje już kilka baz danych obejmujących dane fizykochemiczne cząsteczek, kierunki ich detekcji i możliwe ścieżki syntezy. Wśród nich wymienić należy KIDA (Kinetic Database for Astrochemistry [Wakelam et al. 2012]), UMIST Database for Astrochemistry [Millar et al. 2024] oraz CDMS (Cologne Database for Molecular Spectroscopy) [Endres et al. 2016]. Analiza sygnałów odbieranych przez radioteleskopy ALMA, IRAM, NRAO czy NOEMA każdego roku dostarcza nowych odkryć molekuł w przestrzeni międzygwiazdowej, a ścieżki ich syntezy w wielu przypadkach pozostają nieznane. Najbardziej owocne pod względem liczby odkrytych cząsteczek są obłoki molekularne Sgr 2 i TMC-1, gwiazda węglowa IRC+10216 i konstelacja Oriona [McGuire 2018]. Znamiennym przykładem występowania w Układzie Słonecznym molekuł, których procesy syntezy nie są dokładnie znane, jest atmosfera Tytana, w której w szczególności dokonano detekcji karboanionów [Coates et al. 2007] podczas misji Cassini-Huygens. Jednym z prawdopodobnych źródeł anionów w jonosferze tego największego księżyca Saturna jest wychwyt dysocjacyjny przez cząsteczki HCN i CH_3NC i następujący transfer ładunku poprzez zderzenia [Vuitton et al. 2009].

Znajomość przekrojów czynnych i zakresów energetycznych procesów rozproszonych umożliwia dokładną interpretację obserwowanych ilości oraz modelowanie trwałości złożonych związków chemicznych w kosmosie. Yuen i współprac. [Yuen et al. 2019] wykazali na przykład, że produkcja jonu CN^- jest 10 razy mniej efektywna przebiegając poprzez wychwyt dysocjacyjny cząsteczki H_2CN niż poprzez wychwyt radiacyjny, zatem DEA tej molekuly prawdopodobnie nie jest głównym źródłem występowania jonu CN^- w otoczce gwiazdy węglowej IRC+10216. Spektrometr masowy ROSINA, będący jednym

z instrumentów naukowych orbitera Rosetta sondy kosmicznej o tej samej nazwie, dokonał detekcji glicyny, metylaminy i etylaminy w komie komety 67P/Churyumov-Gerasimenko, a względne ilości tych cząsteczek zostały określone [Altwegg et al. 2016] za pomocą znanych przekrojów czynnych na jonizację elektronami [Scheer et al. 2007; Vinodkumar et al. 2008; Goesmann et al. 2015]. Ponieważ lodowe płaszcze wokół ziaren pyłu stanowią jedno z najważniejszych środowisk syntezy molekuł w przestrzeni międzygwiazdowej, wiele uwagi poświęca się eksperymentom mającym symulować panujące tam warunki, w których cienkie warstwy zestalonych prostych związków chemicznych takich jak woda, amoniak, czy metanol bombarduje się wysokoenergetycznymi cząstkami. W jednym z takich eksperymentów [Esmaili et al. 2018], nieco przywołującym na myśl eksperyment Stanleya Millera [Miller 1953], w którym mieszaninę gazów zastąpiono warstwami dwutlenku węgla, metanu i amoniaku, a wyładowania elektryczne działem elektronowym, zarejestrowano powstanie glicyny, potwierdzając tym samym, że zderzenia elektronowe mogą mieć znaczny wkład w powstawanie złożonych związków chemicznych w kosmosie. Glicynę otrzymano również przy bombardowaniu niskoenergetycznymi elektronami skondensowanej, w kriogenicznej temperaturze, mieszaniny amoniaku i kwasu octowego [Lafosse et al. 2006]. Inne eksperymenty [Shulenberger et al. 2019; Jamieson et al. 2006; Materese et al. 2015], ugruntowały przekonanie o roli niskoenergetycznych elektronów w astrochemii, wskazując również, że ważne reakcje fragmentacji zachodzą także poniżej progu jonizacji [Esmaili et al.; Kundu et al. 2017]. Warto zwrócić uwagę na fakt, że dane dotyczące przekrojów czynnych na rozpraszanie elektronów nie są kompletne nawet dla prostych związków wchodzących w skład ziemskiej atmosfery, a wiele z nich wymaga uaktualnienia [Marinković et al. 2017; Joshipura and Mason 2019].

1.2 Cel pracy

Celem pracy jest przeanalizowanie efektywności rozpraszania elektronów przez wybrane związki o znaczeniu astrochemicznym i astrobiologicznym. Cele szczegółowe obejmują wyznaczenie przekrojów czynnych na rozpraszanie dla małych cząsteczek odkrytych lub potencjalnie występujących w przestrzeni kosmicznej i ich pochodnych oraz interpretacja uzyskanych wyników w oparciu o dane doświadczalne oraz wykonane obliczenia teoretyczne. W wyniku przeprowadzonych badań otrzymano następujący zbiór danych:

- całkowite przekroje czynne na rozpraszanie elektronów w zakresie energii od około 0,5 eV do 300 eV dla cząsteczek mrówczanu metylu (HCOOCH_3), aldehydu propionowego ($\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$) i kwasu octowego (CH_3COOH) wyznaczone przy wykorzystaniu liniowej metody transmisyjnej.
- obliczone metodą R-macierzy, w zakresie energii od 0,01 eV do 15 eV, przekroje czynne na rozproszenie sprężyste elektronów na cząsteczkach mrówczanu metylu (HCOOCH_3), aldehydu octowego (CH_3CHO), aldehydu propionowego ($\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$), kwasu octowego (CH_3COOH), kwasu mrówkowego (HCOOH), pirydyny ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$) i jej wybranych pochodnych halogenowych (2-chloropirydyny, 3-chloropirydyny, 4-chloropirydyny, 2-bromopirydyny, 3-bromopirydyny oraz 4-bromopirydyny), benzonitrylu ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$) oraz czterochlorku tytanu (TiCl_4).

Cele szczegółowe analizy otrzymanych wyników podzielono według grup badanych cząsteczek:

1. Dla czterochlorku tytanu (TiCl_4):

- Przeprowadzono test przydatności zastosowanej metodologii analizy zmierzonych TCS i występujących w nich struktur przy wykorzystaniu wyników obliczonych metodą R-macierzy dla kanału sprężystego.

2. Dla pochodnych węglowodorów zawierających tlen: mrówczanu metylu (HCOOCH_3), aldehydu octowego (CH_3CHO), aldehydu propionowego ($\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$), kwasu octowego (CH_3COOH) i kwasu mrówkowego (HCOOH):

- zbadano wpływ izomerii strukturalnej na przekrój czynny na rozpraszanie elektronów z zakresu niskich energii (<15 eV) na przykładzie CH_3COOH i HCOOCH_3 ,
- porównano przekroje czynne związków izoelektronowych o liczbie elektronów $n_e = 32$ (HCOOCH_3 , CH_3COOH i $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$),
- podjęto próbę analizy wpływu położenia grup funkcyjnych na przekrój czynny i parametry rezonansów, ponieważ wymienione cząsteczki są przedstawicielami różnych grup związków chemicznych (estrów, kwasów karboksylowych i aldehydów).

3. Dla związków aromatycznych: pirydyny ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$) i jej pochodnych halogenowych i nitrylowych ($\text{C}_5\text{H}_4\text{X}$, $\text{X}=\text{Cl}$, Br , CN), benzonitryl ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$):

- Zbadano wpływ różnych podstawień w strukturze cząsteczki na przekrój czynny na rozproszenie sprężyste i parametry rezonansów typu *shape*.
4. Dla pirydyny, pirazyny i ich pochodnych halogenowych metodą funkcjonału gęstości (DFT) wyznaczono ponadto powinowactwo elektronowe oraz krzywe energii potencjalnych wzdłuż wiązania C-X (X=H, Cl, Br)

Wyniki i ich analiza uzyskane, zaprezentowane i dyskutowane w tej rozprawie mogą okazać się pomocne w rozwijaniu zrozumienia oddziaływań elektron-cząsteczka i dostarczyć wartościowych informacji mających potencjalne zastosowanie w modelowaniu procesów chemicznych i fizycznych w przestrzeni kosmicznej. Warto podkreślić, że znaczna część wyników została już opublikowana w międzynarodowych periodykach naukowych. Obliczenia powinowactwa elektronowego oraz krzywych energii potencjalnych dla pirydyny, pirazyny i ich halogenowych pochodnych opisano w [Tańska 2021]. Obliczone przekroje czynne na rozpraszanie elektronów na czterochloru tytanu (TiCl_4), wyznaczone metodą R-macierzy, przedstawiono w [Tańska et al. 2022], natomiast wyniki pomiarów całkowitych przekrojów czynnych oraz obliczeń przekrojów na rozproszenie sprężyste dla mrówczanu metylu (HCOOCH_3) i kwasu octowego (CH_3COOH) omówiono odpowiednio w [Tańska et al. 2023] oraz [Tańska et al. 2025].

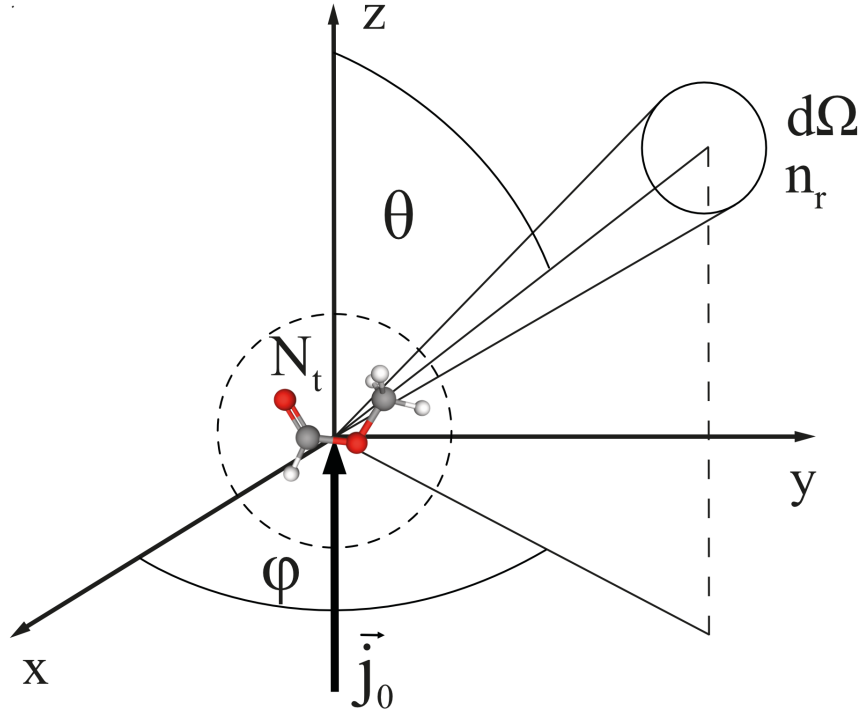
Rozdział 2

Wprowadzenie do opisu teoretycznego procesu rozpraszania elektronów na cząsteczkach

Metoda "patrzenia" na materię za pomocą bombardowania jej różnymi cząstkami (sub- i ponadatomowymi) w historii fizyki doprowadziła do wielu istotnych przełomów, włączając w to odkrycia dotyczące budowy jądra atomowego, dowód na istnienie kwarków czy też potwierdzenie istnienia bozonu Higgsa. Badanie zderzeń elektronów z cząsteczkami obejmuje wiele różnych oddziaływań, których zrozumienie jest niezbędne do interpretacji danych eksperymentalnych i opracowania wydajnych i wiarygodnych modeli obliczeniowych. W niniejszym rozdziale przedstawiono krótkie omówienie głównych pojęć stosowanych w rozprawie, obejmujące procesy zderzeniowe i parametry służące do ich opisu.

2.1 Przekrój czynny

Kluczową wielkością fizyczną, zarówno w rozpraszaniu elektronów na cząsteczkach, jak i w wielu innych gałęziach fizyki stosujących zderzenia jako metodę badania materii, jest przekrój czynny na oddziaływanie. W celu wprowadzenia pojęcia różniczkowego przekroju czynnego, posłużymy się schematem eksperymentu zderzeniowego przedstawionym na Rys. 2.1.1. Równoległa wiązka elektronów o gęstości strumienia $\vec{j}_0$ pada na obszar, w którym znajduje się N_t cząsteczek-tarcz. Na skutek oddziaływania, w jednostce czasu do elementu kąta



Rysunek 2.1.1: Schemat procesu zderzeniowego.

bryłowego $d\Omega$ zostaje rozproszonych $n_r(\phi, \theta)$ elektronów. W tak zdefiniowanym układzie, różniczkowy przekrój czynny $d\sigma/d\Omega$ można przedstawić wzorem:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{n_r(\phi, \theta)}{N_t |\vec{j}_0|}, \quad (2.1.1)$$

gdzie $d\Omega = d\phi \sin \theta d\theta$. Po scałkowaniu powyższego równania po pełnym kącie bryłowym otrzymujemy niezależny od kąta pomiaru przekrój czynny na oddziaływanie:

$$\sigma = \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi d\theta \sin \theta \frac{d\sigma}{d\Omega}. \quad (2.1.2)$$

Dla każdego poszczególnego procesu można wprowadzić powyższy różniczkowy i scałkowany przekrój czynny σ_i na dany proces. W wyniku zsumowania przekrojów cząstkowych σ_i otrzymujemy wówczas całkowity przekrój czynny na rozpraszanie, σ_T :

$$\sigma_T = \sum_i \sigma_i. \quad (2.1.3)$$

W opisywanej w niniejszej rozprawie liniowej metodzie transmisyjnej wykorzystanej w pomiarach całkowitego przekroju czynnego użyteczne jest odwrotne sformułowanie problemu.

Zgodnie z prawem Bougera-Lamberta-Beera, osłabienie dI wiązki o ustalonej energii E jest wprost proporcjonalne do drogi L przebytej wewnątrz obszaru zawierającego cząsteczki-tarcze o koncentracji n :

$$dI(E) = -\sigma_T(E)I(E)n dx. \quad (2.1.4)$$

Po scałkowaniu:

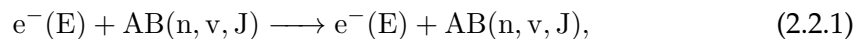
$$\sigma_T(E) = \ln \left(\frac{I_0(E)}{I(E)} \right) \left(\int_0^L n(x) dx \right)^{-1}. \quad (2.1.5)$$

Przekrój czynny ma wymiar powierzchni, co w przypadku zderzenia dwóch sztywnych kul ma prostą interpretację geometryczną: lecące naprzeciwko siebie kule o promieniach r_1 i r_2 zderzą się, gdy trajektorie ich lotu przecinają obszar $\sigma = \pi(r_1 + r_2)^2$ (o środku leżącym na trajektorii jednej z kul). Uogólniając pojęcie przekroju czynnego na dowolny typ zderzenia między strumieniem cząstek padających a cząstkami-tarczami, można mówić o tzw. efektywnym przekroju czynnym, zależnym od względnej prędkości zderzających się cząstek, ale mającym podobny sens fizyczny.

2.2 Rezonansowe i nierezonansowe procesy rozproszeniowe

W wyniku zderzenia elektronu z cząsteczką może zajść wiele procesów, prowadzących do różnych stanów końcowych układu. Ich najbardziej podstawowy podział odróżnia zderzenia sprężyste, tj. z zachowaniem całkowitej energii kinetycznej układu, od niesprężystych, czyli takich, w których część energii elektronu została zużyta na zmianę energii wewnętrznej cząsteczki. Wśród zjawisk niesprężystych należy wymienić wzbudzenia elektrowe, oscylacyjne i rotacyjne, jonizację, dysocjację i wychwyt dysocjacyjny, oraz inne, bardziej złożone procesy. Stosując konwencję zapisu reakcji chemicznej, wymienione zjawiska rozproszeniowe można przedstawić za pomocą następujących schematów:

1. Zderzenie sprężyste



gdzie przez AB oznaczono cząsteczkę złożoną z fragmentów A i B , w stanie elektrowym, oscylacyjnym i rotacyjnym (n, v, J) . Zarówno ze względu na charakterystykę metod eksperymentalnych jak i teoretyczne sformułowanie problemu, warto zwrócić

uwagę na fakt, że zmiana energii elektronu (E) przy rozpraszaniu sprężystym jest bardzo niewielka. W ujęciu klasycznym względna zmiana energii kinetycznej przy zderzeniu dwóch cząstek wynosi

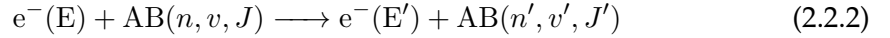
$$\Delta E = \frac{2M_1M_2}{(M_1 + M_2)^2}(1 - \cos \theta)$$

gdzie θ to kąt między kierunkiem początkowej i końcowej prędkości względnej. Przyjmując za M_1 masę elektronu m_e oraz za M_2 masę cząsteczki M i uwzględniając że $m_e \ll M$ okazuje się, że względny ubytek energii jest równy

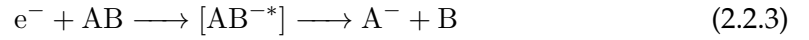
$$\Delta E = \frac{2m_e}{M}(1 - \cos \theta).$$

W przypadku cząsteczki kwasu mrówkowego i innych molekuł o zbliżonym rozmiarze górna granica powyższego wyrażenia jest rzędu 10^{-5} , zatem w eksperymencie zastosowanym w rozprawie ubytek energii wynikający ze zderzenia sprężystego nie jest mierzalny.

2. Wzbudzenie elektronowe ($n \rightarrow n'$), oscylacyjne ($v \rightarrow v'$), lub rotacyjne ($J \rightarrow J'$):

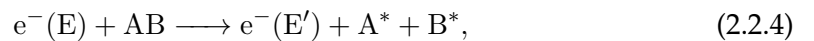


3. Wychwyt dysocjacyjny

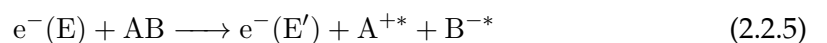


Symbolem $[AB^{-*}]$ oznaczono tymczasowy jon ujemny (ang. *temporary negative ion*, TNI) w stanie podstawowym lub wzbudzonym, co oznaczono gwiazdką (*). TNI często nazywany jest także stanem rezonansowym i jest on zawsze procesem pośrednim w wychwycie dysocjacyjnym. Należy jednak nadmienić, że wszystkie procesy (1-5) mogą przebiegać poprzez utworzenie jonu tymczasowego. Klasyfikacja stanów rezonansowych została przedstawiona w podrozdziale 2.2.1.

4. Zderzenie dysocjacyjne



w tym dysocjacja dipolarna



5. Jonizacja n -krotna

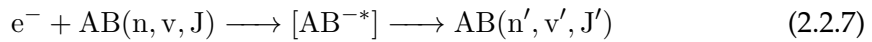


Każde zjawisko rozproszeniowe zachodzi z pewnym prawdopodobieństwem, które jest wprost proporcjonalne do przekroju czynnego na dany proces. Dla ustalonej energii elektronu na przekrój czynny istotny wpływ mają geometria, moment dipolowy, struktura energetyczna i inne parametry cząsteczki.

2.2.1 Zjawisko rezonansowego wychwytu elektronu

Jeśli energia elektronu znajduje się w pewnym wąskim przedziale energii dla którego możliwe jest utworzenie stanu quasi-stacjonarnego, może on wówczas pozostać w otoczeniu cząsteczki przez pewien czas, zwykle znacząco dłuższy niż czas potrzebny na pokonanie odległości rzędu rozmiarów cząsteczki. Proces ten cechuje dość duże prawdopodobieństwo w stosunku do rozpraszania bezpośredniego i ostry przebieg zależności przekroju czynnego od energii. Ze względu na powyższe, taki stan pośredni w rozpraszaniu nazywany jest tymczasowym jonom ujemnym (ang. *temporary negative ion*, TNI), lub stanem rezonansowym, potocznie rezonansem. Można wyróżnić trzy najczęściej konkurujące ze sobą kanały rozpadu stanu rezonansowego $[AB^{-*}]$:

- (a) Samoodłączenie, w którym elektron może pozostawić cząsteczkę w stanie podstawowym lub wzbudzonym elektronowo, oscylacyjnie, lub rotacyjnie:



- (b) Dysocjacyjny wychwyt elektronu (ang. *dissociative electron attachment*, DEA):



- (c) Stabilizacja anionu poprzez zderzenie lub emisję fotonu:



gdzie E oznacza nadwyżkę energii która została przekazana w zderzeniu z trzecim ciałem lub wyemitowana w postaci fotonu. W tym drugim przypadku cały proces nazywany jest

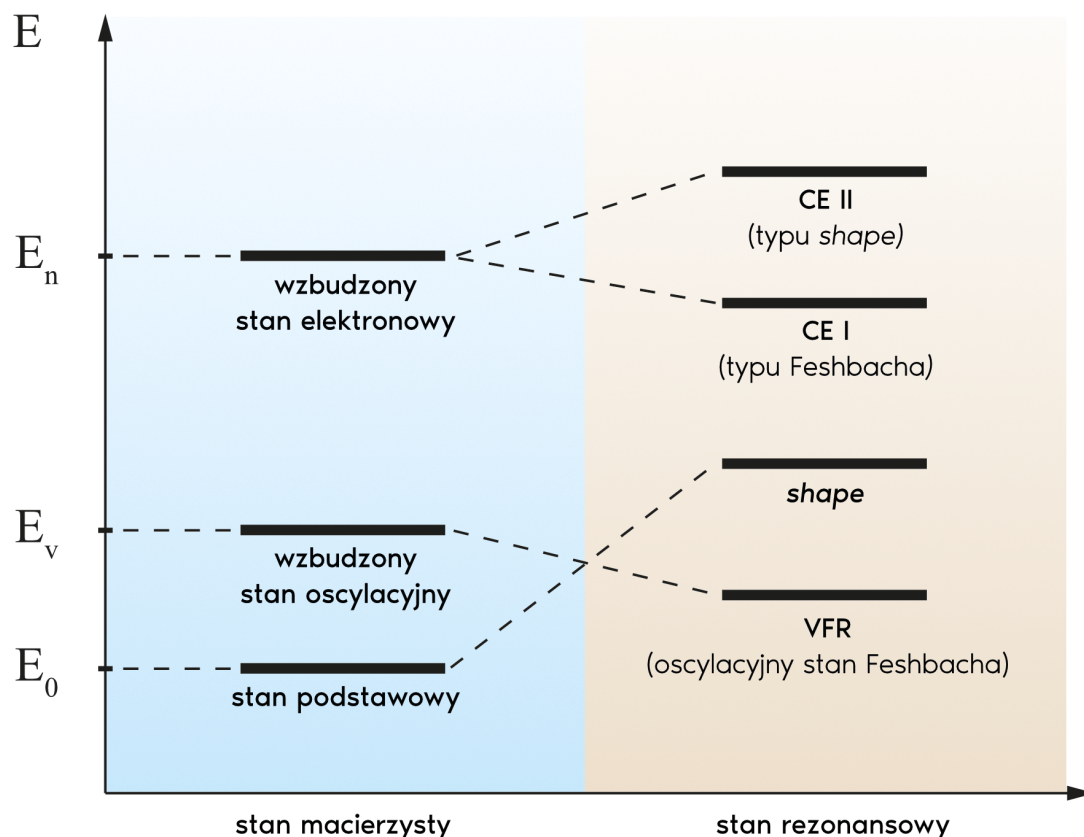
wychwytem radiacyjnym. Z reguły jest on znacznie mniej prawdopodobny niż samoodłączenie elektronu i występuje dla cząsteczek z dużym powinowactwem elektronowym.

Prawdopodobieństwo wychwytu dysocjacyjnego zależy od kształtu krzywych energii potencjalnych cząsteczki neutralnej i stanu rezonansowego. Jego wartości w maksimum przekroju czynnego na skali energii dla cząsteczek kilkuatomowych wahają się w zakresie kilku rzędów wielkości [Fabrikant et al. 2017].

Mechanizmy powstawania stanów rezonansowych scharakteryzować można na gruncie tzw. "genealogii" rezonansów [Schulz 1973a,b]. W modelu tym funkcjonują dwa pojęcia: stan macierzysty (z ang. *parent state*) oraz stan *grandparent*. Stanem macierzystym jest konfiguracja elektronowa neutralnej cząsteczki dominująca w rozwinięciu funkcji falowej, odpowiadającej stanowi rezonansowemu. Stanem *grandparent* nazywa się konfigurację jonu dodatniego. Po dodaniu elektronu na orbital rydbergowski lub walencyjny stanu *grandparent* otrzymuje się stan macierzysty. Ze względu na położenie stanu rezonansowego względem stanu macierzystego na skali energii rozróżnia się stany rezonansowe typu *shape* i Feschbacha (Rys. 2.2.2).

Stany rezonansowe Feschbacha Stan rezonansowy Feschbacha powstaje poprzez wzbudzenie cząsteczki do stanu wykazującego dodatnie powinowactwo elektronowe i utworzenie tymczasowego anionu stabilnego względem tego stanu wzbudzonego cząsteczki, będącego stanem macierzystym rezonansu. Energia potrzebna do utworzenia jonu jest wówczas w przybliżeniu równa energii wzbudzenia pomniejszonej o powinowactwo elektronowe, zatem stany rezonansowe typu Feschbacha obserwuje się nieco poniżej progu wzbudzenia cząsteczki do danego stanu elektronowego lub oscylacyjnego.

Jeśli wzbudzenie następuje do wyższego stanu elektronowego, to taki rezonans nazywany jest także rezonansem typu wzbudzenia rdzeniowego (ang. *core-excited*) I rodzaju (CE I). Ponieważ rozpad do stanu macierzystego jest energetycznie wzbroniony, przed samoodłączeniem konfiguracja elektronowa cząsteczki musi ulec zmianie, co wiąże się z długim czasem życia stanów CE I. Choć w ogólności czasy życia stanów rezonansowych obu typów znajdują się w bardzo szerokim zakresie (10^{-15} s - 10^{-2} s, [Hasted and Mathur 1984]), rezonanse typu Feschbacha z reguły plasują się w górnej części tego przedziału. Zgodnie z zasadą nieoznaczoności Heisenberga, w przekroju czynnym dają się one obserwować jako bardzo wąskie struktury (zwykle o szerokości poniżej 20 meV). Dodatkowo, ze względu na



Rysunek 2.2.2: Rozróżnienie stanów rezonansowych ze względu na ich położenie na skali energii w stosunku do stanu macierzystego.

czas życia dłuższy niż typowy okres drgań cząsteczki (10^{-14} s), stany Feshbacha często posiadają strukturę vibracyjną. Dla tego typu rezonansów szczególne znaczenie mają stany Rydbergowskie – anion tymczasowy można wówczas opisać jako dwa elektrony związane w polu jonu dodatniego (stanu *grandparent*). W przypadku cząsteczek, dla których długozaśęgowe oddziaływanie elektron-cząsteczka jest wystarczająco silne aby utworzył się słabo związany anion, obserwuje się także oscylacyjne stany Feshbacha (z ang. *vibrational Feshbach resonance*, VFR), w literaturze określane dawniej jako stany typu *nuclear-excited*. Taki jon tymczasowy powstaje przez wychwycenie elektronu na orbital dyfuzyjny i wzbudzenie do stanu oscylacyjnego leżącego poniżej odpowiedniego stanu oscylacyjnego obojętnej cząsteczki. Rezonanse VFR obserwowane są głównie w kanale sprężystym i w przekrojach czynnych na

wzbudzenie oscylacyjne oraz wychwyt dysocjacyjny. Prawdopodobieństwo dysocjacji poprzez DEA w rezonansach VFR jest tym większe, im poziom energii oscylacji leży bliżej przecięcia się krzywych energii potencjalnej stanu podstawowego i krzywej diabatycznej anionu.

Stany rezonansowe typu *shape* Jeśli w oddziaływaniu elektron-cząsteczka utworzy się bariera potencjalna, to rozpraszany elektron może zostać przez nią wychwycony. Dopiero po pewnym czasie nastąpi tunelowanie elektronu, czyli autoemisja, lub inny konkurencyjny proces. Ponieważ utworzenie takiego wirtualnego anionu jest możliwe ze względu na kształt potencjału oddziaływania, ten stan rezonansowy nazywa się rezonansem typu *shape*. Stany tego typu są obserwowane dla energii wyższej niż energia stanu macierzystego. Bariera potencjału powstaje w wyniku współwystępowania indukowanego przyciągającego oddziaływania polaryzacyjnego i oddziaływania wymiennego oraz odpychającej siły odśrodkowej ($\hbar l(l+1)/(2\mu r^2)$), zatem w ujęciu metody fal parcjalnych nie obserwuje się tego typu stanów rezonansowych o zależności kątowej przekroju czynnego typu s , a wraz ze wzrostem orbitalnej liczby kwantowej l maleje szerokość bariery i czas życia jonu tymczasowego. W przeciwieństwie do stanów Feshbacha, rezonanse typu *shape* mogą rozpaść się do stanu macierzystego i z reguły są one krótko żyjące (10^{-10} - 10^{-15} s, [Hasted and Mathur 1984]). Związane z nimi struktury w przekroju czynnym na rozpraszanie mają zatem większą szerokość półkową. Stanem macierzystym rezonansu typu *shape* może być zarówno stan podstawowy, jak i wzbudzony stan elektronowy. W tym drugim przypadku taki rezonans nazywany jest także rezonansem core excited II typu (CE II, lub core-excited shape resonance). Wzbudzenie oscylacyjne i rotacyjne w znacznym stopniu odbywa się za pośrednictwem stanów *shape*. Są one widoczne także w przekrojach czynnych na rozproszenie sprężyste, wychwyt dysocjacyjny oraz, w przypadku CE II, na wzbudzenie elektronowe.

2.3 Metody obliczeniowe fizyki rozpraszania elektronów na cząsteczkach

Przegląd metod i ich zastosowań zawarty został w monografiach takich jak [Huo and Gianturco 1995; Shimamura and Takayanagi 2013; Ingólfsson 2019; Hasted and Mathur 1984; Gianturco and Jain 1986] oraz w licznych artykułach przeglądowych dotyczących zderzeń

niskoenergetycznych elektronów z cząsteczkami [Tennyson 2024; Zammit et al. 2017]. Obliczenia przekrojów czynnych na rozpraszanie elektronów na cząsteczkach, oraz związanych z nimi wielkości, stanowią istotne dopełnienie technik eksperymentalnych. Przykłady tej komplementarności zostaną przedstawione w kolejnych rozdziałach. Istniejące metody obliczeniowe, wspomniane już w rozdziale 3, obejmują zarówno podejścia *ab initio*, użyteczne szczególnie w zakresie energii poniżej progu jonizacji jak i modele semi-empiryczne. W odniesieniu do cząsteczek wieloatomowych w metodach *ab initio* najczęściej stosuje się przybliżenie nieruchomych jąder [Huo and Gianturco 1995; Burke 2011]. Warto podkreślić, że z przekrojów czynnych otrzymanych w zakresie tego przybliżenia daje się otrzymać przekroje na wzbudzenia rotacyjne i oscylacyjne [Huo and Gianturco 1995; Sanna and Gianturco 1998; da Costa et al. 2015], lecz zagadnienie sprzężenia ruchu elektronów i jąder, istotne na przykład w opisie stanów rezonansowych, w ogólności wymaga bardziej skomplikowanych procedur [Zammit et al. 2017; Burke 2011; Huo and Gianturco 1995].

2.3.1 Metody *ab initio*

Wśród najczęściej stosowanych metod *ab initio* w obliczeniach przekrojów czynnych na rozpraszanie na cząsteczkach należy wymienić metodę R-macierzy [Burke 2011; Mařín et al. 2020], metodę wielokanałową Schwingera [Takatsuka and McKoy 1981; Winstead and McKoy 2000] i metodę wielokanałową Schwingera z pseudopotencjałami [Santos et al. 2012; da Costa et al. 2015; Bettega et al. 2004], oraz nieco mniej popularną metodę Kohna [Schneider and Rescigno 1988; Huo and Gianturco 1995; Varela et al. 2015]. Cechą wspólną tych trzech metod jest rozwinięcie *close coupling* [Seaton 1953] dla funkcji próbnych (patrz rozdział 3.2.2 i równanie 3.2.22). Dlatego też wszystkie one mogą być charakteryzowane za pomocą modeli opisanych w rozdziale 3.3 i borykają się z podobnymi problemami, w szczególności z obecnością stanów pseudorezonansowych i trudnościami z uwzględnieniem procesu jonizacji. Wielokanałowa metoda Schwingera (ang. *Schwinger multichannel method*, SMC) została oparta na zasadzie wariacyjnej Schwingera dla amplitudy rozpraszania, otrzymanej z równań Lippmanna-Schwingera [Lippmann and Schwinger 1950] i Schrödingera [da Costa et al. 2015; Huo and Gianturco 1995]. W wersji implementacji z UNICAMP w Brazylii [Santos et al. 2012; da Costa et al. 2015] możliwe jest modelowanie oddziaływania z elektronami rdzeni atomowych oraz jąder za pomocą pseudopotencjałów BHS [Bachelet et al. 1982]. W literaturze można znaleźć wiele wyników obliczeń rozproszeniowych wykonanych metodą

SMC dla cząsteczek organicznych podobnych do tych stanowiących przedmiot badań w niniejszej pracy (na przykład [Randi et al. 2021; Freitas and Bettega 2009; Pastega et al. 2016; Silva et al. 2024; Falkowski et al. 2023]).

Zespolona metoda Kohna [Schneider and Rescigno 1988] wykorzystuje zasadę wariacyjną Kohna [Kohn 1948] dla T-macierzy lub S-macierzy. Wskazywano, że to metoda ta jest wolniej zbieżna, niż metoda Schwingera przy użyciu takich samych funkcji próbných [Huo and Gianturco 1995]. Należy nadmienić, że wariant metody Kohna z pochodną logarytmiczną jest ostatecznie (co do wyniku) równoważny z metodą R-macierzy, jak pokazano w [Meyer 1994]. Pomimo pokrewieństwa tych dwóch metod, jedynie nieliczne prace (na przykład [Schneider et al. 1991; McCurdy and Rescigno 1989; Trevisan et al. 2006; Varela et al. 2015; Hargreaves et al. 2016]) wykorzystujące metodę Kohna koncentrowały się na obliczeniach dla kilkuatomowych cząsteczek organicznych.

Metoda R-macierzy [Burke et al. 1977] jest oparta na podziale przestrzeni trójwymiarowej na obszar wewnętrzny, w którym rozpraszany elektron jest nieodróżnialny od elektronów cząsteczki i w którym uwzględnia się korelację elektronów i oddziaływania wymienne, oraz obszar zewnętrzny, gdzie rozwiązuje się równania falowe dla rozpraszanego elektronu w polu elektrostatycznym cząsteczki. Metoda ta została zaimplementowana w oprogramowaniach o otwartym dostępie UKRMol [Carr et al. 2012], UKRMol+ [Mašín et al. 2020], oraz w opierającym się na metodzie elementów skończonych programie FERM3D [Tonzani 2007], a także w komercyjnej wersji UKRMol+ – Quantenmol-EC [Cooper et al. 2019]. Była ona wielokrotnie stosowana w obliczeniach dla cząsteczek organicznych [Loupas et al. 2018; Fujimoto et al. 2015; Bhavsar et al. 2024b,a], w tym wieloatomowych kompleksów z cząsteczkami wody [Sieradzka and Gorfinkiel 2017a,b; Wang et al. 2021]. Metoda R-macierzy oraz jej implementacja UKRMol+ zostaną szczegółowo omówione w rozdziale 3.5.

2.3.2 Metody semi-empiryczne

Obliczenia *ab initio* z reguły stają się niewykonalne bądź bardzo wymagające pod względem zasobów obliczeniowych dla średnich (>15 eV) energii, ze względu na mnogość otwartych kanałów rozproszeniowych, a także brak uwzględnienia procesów jonizacji w modelach. Z tego powodu, w zakresie średnich i wysokich energii problem rozproszeniowy przybliża się jako problem oddziaływania elektronu z modelowym potencjałem jedno- lub wielocentrowym. W kontekście rozpraszania elektronów na cząsteczkach organicznych najpo-

pularniejszymi metodami jest metoda atomów niezależnych [Massey et al. 1969] (ang. *Independent Atom Model*, IAM) i metoda sferycznego zespolonego potencjału optycznego [Jain 1987] (ang. *Spherical Complex Optical Potential*, SCOP). Ponadto, do obliczania przekrojów na jonizację wykorzystuje się wiele metod semiempirycznych w tym modele BEB (ang. *Binary-Encounter-Bethe*), BED (ang. *Binary-Encounter-Dipole*) oraz formalizm Deutscha-Märka (DM) [Hwang et al. 1996; Märk and Dunn 2013].

Podstawę metody atomów niezależnych stanowi zasada addytywności, mówiąca że przekrój czynny na rozpraszanie dla cząsteczki można przybliżyć sumą przekrojów dla poszczególnych atomów,

$$\sigma^T = \sum_{\text{atomy}} \sigma_i. \quad (2.3.1)$$

Przybliżenie to ma szansę być spełnione gdy energie rozpraszania są rzędu kilkudziesięciu elektronowoltów (50-100 eV) i wyższych. Dla niższych energii przekroje atomowe są rzędu długości wiązania w cząsteczce, zatem w ogólności interferują ze sobą. Aby rozszerzyć stosowalność metody IAM na zakres niższych energii (od 10-20 eV), zaproponowano poprawkę uwzględniającą geometrię cząsteczki [Blanco and Garcia 2003], zwaną korekcją ekranowania (ang. *Screening Correction Additivity Rule*, SCAR). Metoda ta wprowadza współczynniki ekranowania w sumie 2.3.1, włączając do modelu IAM efekty interferencji między atomami w cząsteczce. Przekroje czynne na rozpraszanie dla poszczególnych atomów obliczane są z równania Schrödingera dla rozpraszania na potencjale punktowym w przybliżeniu fal parcjalnych (patrz rozdz. 3.1.1), w którym lokalny potencjał modelowy stanowi sumę oddziaływania statycznego, wymiennego, polaryzacyjnego i, w przypadku rozpraszania niesprężystego, absorpcyjnego [Murai et al. 2013]. W metodzie SCOP cząsteczkę opisuje się za pomocą jednego zespolonego potencjału sferycznego, również stanowiącego sumę potencjałów modelowych.

Suma przekrojów na rozproszenie sprężyste (otrzymane na przykład metodą IAM) i na jonizację często stanowi dostateczne przybliżenie przekroju całkowitego [Szymtkowski et al. 2019], ponieważ jonizacja jest zwykle dominującym procesem w rozpraszaniu niesprężystym przy energiach ≈ 30 eV i wyższych dla małych cząsteczek organicznych [Vinodkumar et al. 2006]. Jedną z powszechnie stosowanych metod obliczania przekrojów czynnych na jonizację jest przybliżenie BEB (ang. *Binary-Encounter-Bethe*). Podstawowe, semi-empiryczne wyrażenie na przekrój czynny w metodzie BEB zawiera wyłącznie parametry, które można wyznaczyć za pomocą pakietów chemii kwantowej, a rozbieżności pomiędzy otrzymywa-

nymi wynikami a wartościami eksperymentalnymi różnią się z reguły o nie więcej niż 10% [Hwang et al. 1996].

Rozdział 3

Teoria R-macierzy

W niniejszym rozdziale przedstawiona zostanie metodologia przeprowadzonych obliczeń przekrojów czynnych na rozpraszanie elektronów metodą R-macierzy [Burke 2011; Szmytkowski 1999; Tennyson 2010]. Punktem wyjścia dla dalszych rozważań będzie wprowadzenie podstawowych pojęć i idei na przykładzie rozpraszania na potencjale punktowym w ujęciu fal parcjalnych. Następnie w sposób skrócony zaprezentowana zostanie teoria R-macierzy w odniesieniu do rozpraszania elektronów na cząsteczkach wraz z najważniejszymi wielkościami rozproszeniowymi. W podrozdziale 3.3 podano modele rozproszeniowe, w szczególności zastosowany w obliczeniach prezentowanych w tej rozprawie model statyczno-wymienny (SE, ang. *static-exchange*) oraz statyczno-wymienny z polaryzacją (SEP, ang. *static-exchange with polarization*). Krótko omówiony zostanie także wykorzystany w obliczeniach program UKRMol+ [Mašín et al. 2020], w którym zaimplementowano metodę R-macierzy, a także metodologia analizy stanów rezonansowych.

3.1 Wstęp do teorii rozpraszania na potencjale punktowym

W celu przedstawienia podstawowych koncepcji teorii rozpraszania elektronów na cząsteczkach, dogodnie jest zacząć rozważania od zagadnienia sprężystego rozpraszania strumienia cząstek na potencjale o symetrii sferycznej i ograniczonym obszarze działania. Równanie Schrödingera opisujące problem w ujęciu stacjonarnym przyjmuje postać:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) \right] \Psi(\vec{r}) = E \Psi(\vec{r}), \quad (3.1.1)$$

lub równoważnie

$$[\nabla^2 + k^2] \Psi(\vec{r}) = \frac{2mV(\vec{r})}{\hbar^2} \Psi(\vec{r}), \quad (3.1.2)$$

gdzie $E = \frac{\hbar k^2}{2m} > 0$, m to masa rozpraszanej cząstki, zaś potencjał $V(\vec{r})$ spełnia warunki:

$$V(\vec{r}) = \begin{cases} 0 & \text{gdy } r \geq d, \\ V(r) & \text{gdy } r < d. \end{cases} \quad (3.1.3)$$

W dużych odległościach od centrum rozpraszania, rozwiązania równania 3.1.2 można poszukiwać w postaci superpozycji fali płaskiej $\psi_i(\vec{r})$, spełniającej równanie dla cząstki swobodnej (3.1.2) w obszarze $r > d$, oraz kulistej fali rozproszonej ψ_s [Dawydow 1967]. Wybierając układ odniesienia w taki sposób aby oś z biegła wzdłuż kierunku fali padającej:

$$\Psi(\vec{r}) \underset{r \gg d}{=} \psi_i(\vec{r}) + \psi_s(\vec{r}) = e^{ikz} + f(\theta, k) \frac{e^{ikr}}{r}. \quad (3.1.4)$$

Wielkość $f(\theta, k)$ w powyższym wyrażeniu nazywana jest amplitudą rozpraszania i zależy od potencjału oddziaływania, energii cząstki oraz, w przypadku kulistej symetrii zagadnienia, od kąta zenitalnego θ (rys. 2.1.1) między kierunkiem pomiaru i fali padającej (nierozproszonej).

3.1.1 Metoda fal parcjalnych

Jeżeli cząstka porusza się w polu kulistosymetrycznym, to moment pędu jest całką ruchu, zatem rozwiązania równania 3.1.1 można szukać w postaci sumy iloczynów części radialnej $u_l(r)$ i funkcji własnych bezwymiarowych operatorów momentu pędu Λ_z i Λ^2 , harmonik sferycznych $Y_{lm}(\hat{r})$:

$$\Psi(\vec{r}) = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{u_l(r)}{r} Y_{lm}(\hat{r}) \quad (3.1.5)$$

Zanim dokonamy właściwego rozwinięcia rozwiązania ogólnego $\Psi(\vec{r})$, przypomnijmy rozwinięcie padającej fali płaskiej $\psi_i(\vec{r})$ w postaci superpozycji fal parcjalnych [Mehrem 2011]:

$$\psi_i(\vec{r}) = e^{ikz} = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) i^l j_l(kr) P_l(\cos \theta), \quad (3.1.6)$$

gdzie $j_l(kr)$ są kulistymi funkcjami Bessela, które w granicy $r \rightarrow \infty$ można przybliżyć następującą funkcją

$$j_l(kr) \approx \frac{\sin(kr - l\frac{\pi}{2})}{kr} = (kr)^{-1} \frac{i}{2} \left(e^{-i(kr - \frac{1}{2}l\pi)} - e^{i(kr - \frac{1}{2}l\pi)} \right). \quad (3.1.7)$$

Pojawiające się w równaniu 3.1.7 funkcje $P_l(\cos \theta)$ to wielomiany Legendre'a [Abramowitz and Stegun 1968] spełniające relację ortogonalności:

$$\int_{-1}^1 P_l(x) P_{l'}(x) dx = \frac{2}{2l+1} \delta_{ll'}. \quad (3.1.8)$$

Składniki po prawej stronie równania 3.1.7 $\frac{e^{-ikr}}{r}$ oraz $\frac{e^{ikr}}{r}$ reprezentują odpowiednio fale kuliste schodzące się i rozchodzące się z centrum rozpraszania. Od funkcji $\Psi(\vec{r})$ również oczekujemy braku zależności od kąta ϕ , ze względu na symetrię azymutalną problemu 3.1.1. Wobec tego harmoniki sferyczne $Y_{lm}(\hat{r})$ redukują się do wielomianów Legendre'a $P_l(\cos \theta)$ i możemy szukać rozwiązań $\Psi(\vec{r})$ w postaci:

$$\Psi(\vec{r}) = (kr)^{-1} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) i^l u_l(r) P_l(\cos \theta). \quad (3.1.9)$$

Składnik radialny $u_l(r)$ jest rozwiązaniem następującego radialnego równania Schrödingera:

$$\left(\frac{d}{dr^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} + k^2 \right) u_l(r) = \frac{2mV(\vec{r})}{\hbar^2} u_l(r). \quad (3.1.10)$$

Tak jak w równaniu 3.1.4, w dużych odległościach od centrum spodziewamy się, że na skutek oddziaływania z polem potencjalnym zmieni się amplituda fali rozchodzącej się z centrum rozpraszania i funkcję $u_l(r)$ możemy przybliżyć jako:

$$\begin{aligned} u_l(r) &\underset{r \gg d}{=} \frac{i}{2} \left(e^{-i(kr - l\frac{\pi}{2})} - S_l e^{i(kr - l\frac{\pi}{2})} \right) \\ &= \sin(kr - l\frac{\pi}{2}) + \frac{i}{2} \left(e^{ikr} (-i)^l - S_l e^{ikr} (-i)^l \right) \\ &= \sin(kr - l\frac{\pi}{2}) + \frac{i}{2} (-i)^l (1 - S_l) e^{ikr}. \end{aligned} \quad (3.1.11)$$

Czynnik S_l nazywamy elementem macierzy rozpraszania (S-macierzy), zależącym od energii rozpraszanej cząstki, który można wyrazić za pomocą przesunięcia fazowego δ_l , zdefiniowanego w przedziale $[-\frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{2}]$ w sposób:

$$S_l = e^{2i\delta_l}. \quad (3.1.12)$$

Dla potencjałów kulistosymetrycznych macierz S jest diagonalna, tzn. poszczególne fale parcjalne nie oddziałują ze sobą. W celu określenia interpretacji fizycznej wielkości δ_l a także w kontekście przyszłych rozważań, wyrażenie 3.1.11 można podać także w innej formie:

$$\frac{i}{2} \left(e^{-i(kr - l\frac{\pi}{2})} - S_l e^{i(kr - l\frac{\pi}{2})} \right) \propto \sin\left(kr - l\frac{\pi}{2}\right) + K_l \cos\left(kr - l\frac{\pi}{2}\right), \quad (3.1.13)$$

gdzie

$$K_l = i \frac{1 - S_l}{1 + S_l} = \operatorname{tg} \delta_l. \quad (3.1.14)$$

Wykorzystując proste związki trygonometryczne otrzymujemy:

$$u_l(r) \propto \sin\left(kr - l\frac{\pi}{2} + \delta_l\right), \quad (3.1.15)$$

zatem efektem rozpraszania jest przesunięcie w fazie padającej fali cząstkowej. Podstawiając wyrażenie asymptotyczne na $u_l(r)$ (3.1.11) do rozwinięcia 3.1.9 otrzymujemy:

$$\begin{aligned} \Psi(\vec{r}) &=_{r \gg d} (kr)^{-1} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) i^l \left[\sin\left(kr - l\frac{\pi}{2}\right) + \frac{i}{2} (-i)^l (1 - S_l) e^{ikr} \right] P_l(\cos \theta) \\ &= \phi_i(\vec{r}) + f(\theta) \frac{e^{ikr}}{r} \end{aligned} \quad (3.1.16)$$

gdzie

$$f(\theta) = \frac{i}{2k} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) (1 - S_l) P_l(\cos \theta). \quad (3.1.17)$$

W wyrażeniu 3.1.16 wykorzystano rozwinięcie fali płaskiej 3.1.6 i postać asymptotyczną funkcji $j_l(kr)$ 3.1.7. Różniczkowy przekrój czynny można wyrazić bezpośrednio za pomocą kwadratu amplitudy rozpraszania [Dawydow 1967]:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f(\theta)|^2. \quad (3.1.18)$$

Podstawiając do 3.1.18 wyrażenie 3.1.17, stosując zależność 3.1.12 i korzystając z relacji ortogonalności wielomianów Legendre'a 3.1.8 otrzymujemy wyrażenie na całkowity przekrój czynny w rozpraszaniu sprężystym:

$$\sigma = \frac{4\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \sin^2 \delta_l. \quad (3.1.19)$$

Zatem wyznaczenie przekroju czynnego na rozpraszanie oraz, jak zobaczymy w kolejnych paragrafach, innych wielkości rozproszeniowych sprowadza się do wyznaczenia przesunięć fazowych δ_l .

W przypadku rozważanego potencjału krótkozasięgowego, rozwiązaniem radialnego równania Schrödingera (3.1.10) w obszarze $r \geq d$, tzn. dla $V(\vec{r}) = 0$, jest kombinacja liniowa funkcji Riccatiego-Bessela i Riccatiego-Neumanna:

$$u_l(r) =_{r > d} A_l \hat{j}_l(kr) + B_l \hat{n}_l(kr). \quad (3.1.20)$$

Parametryzując stałe $A_l = a_l \cos \delta_l$ i $B_l = b_l \sin \delta_l$ otrzymujemy:

$$u_l(r) \propto \hat{j}_l(kr) + K_l \hat{n}_l. \quad (3.1.21)$$

Współczynniki K_l i związane z nimi zależnością (3.1.14) przesunięcia fazowe δ_l można znaleźć rozwiązując (numerycznie lub analitycznie) równanie (3.1.10) w obszarze $r < d$ i narzucając warunek zszycia tego rozwiązania z funkcją 3.1.21 w $r = d$:

$$\left(\frac{1}{u_l(r)} \frac{du_l(r)}{dr} \right)_{r=d} = \left(\frac{1}{\hat{j}_l(kr) + K_l \hat{n}_l} \frac{d(\hat{j}_l(kr) + K_l \hat{n}_l)}{dr} \right)_{r=d}. \quad (3.1.22)$$

Dokonując przekształceń algebraicznych otrzymujemy:

$$K_l = \left(\frac{u_l \frac{d\hat{j}_l}{dr} - \frac{du_l}{dr} \hat{j}_l}{\hat{n}_l \frac{du_l}{dr} - \frac{d\hat{n}_l}{dr} u_l} \right)_{r=d} \quad (3.1.23)$$

Wyznaczenie współczynników K_l wymaga zatem rozwiązania równania różniczkowego 3.1.10 i znalezienia funkcji u_l w punkcie $r = d$. Poniżej omówiono metodę R-macierzy, która wykorzystuje diagonalizację macierzy i omija trudności związane z numerycznym rozwiązywaniem równań różniczkowych.

3.2 Metoda R-macierzy

U podstaw metody R-macierzy leży podział przestrzeni fizycznej na trzy obszary:

- obszar wewnętrzny, w którym charakter oddziaływania jest najbardziej skomplikowany,
- obszar zewnętrzny, w którym można dokonać przybliżeń znacznie ułatwiających obliczenia,
- obszar asymptotyczny $r \rightarrow \infty$, w którym rozwiązanie radialne jest falą scharakteryzowaną przez pewne stałe przesunięcie fazowe δ względem fali padającej.

W zastosowaniach praktycznych, włączając w to implementację R-macierzy w programie UKRmol+ [Mašín et al. 2020], wprowadza się czwarty, pośredni obszar, w którym $r \ll \infty$ ale rozwiązanie analityczne zagadnienia rozproszeniowego również jest znane. Obszary wewnętrzny i zewnętrzny są rozdzielone fikcyjną sferą o promieniu $r = a_0$, nazywaną sferą R-macierzy. W podrozdziale 3.1.1 podano sposób postępowania w przypadku rozpraszania

na krótkozasięgowym potencjale centralnym obejmujący rozwiązanie równania różniczkowego 3.1.1 i znalezienie funkcji radialnych na powierzchni zanikania potencjału. Metoda R-macierzy wykorzystuje diagonalizację macierzy, omijając ewentualne trudności związane z numerycznym rozwiązywaniem równań różniczkowych.

3.2.1 Metoda R-macierzy w zastosowaniu do sprężystego rozpraszania na potencjale centralnym

Naturalnym wyborem promienia sfery R-macierzy dla oddziaływania opisanego potencjałem 3.1.3 jest $r = d$. Jak wspomniano wyżej, w tym przypadku rozwiązanie analityczne jest znane dla każdego $r > d$. Przepiszmy równanie 3.1.1 w postaci:

$$(H_r - E)u_l = 0, \quad (3.2.1)$$

gdzie

$$H_r = -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + \frac{2mV(\vec{r})}{\hbar^2}. \quad (3.2.2)$$

Wyrażenie

$$\begin{aligned} \int_0^d (w_i(r)H_r w_j(r) - w_j(r)H_r w_i(r)) dr &= \int_0^d \left(w_j(r) \frac{d^2 w_i}{dr^2} - w_i(r) \frac{d^2 w_j}{dr^2} \right) dr = \\ &= w_j(r) \frac{dw_i}{dr} \Big|_0^d - w_i(r) \frac{dw_j}{dr} \Big|_0^d + \int_0^d \left(\frac{dw_i}{dr} \frac{dw_j}{dr} - \frac{dw_j}{dr} \frac{dw_i}{dr} \right) dr = w_j(r) \frac{dw_i}{dr} \Big|_0^d - w_i(r) \frac{dw_j}{dr} \Big|_0^d, \end{aligned} \quad (3.2.3)$$

dla dowolnych różniczkowalnych i całkowalnych funkcji $w_i(r)$ i $w_j(r)$ znikających w $r = 0$, w ogólności może przyjmować wartości różne od zera. Zatem, w tak zdefiniowanej przestrzeni funkcyjnej, operator H_r nie jest hermitowski na skończonym obszarze $[0, d]$ w tak zdefiniowanej przestrzeni funkcyjnej. W jednym z wariantów metody R-macierzy, zaimplementowanym w programie UKRmol+, zapewnia się hermitowskość hamiltonianu H_r poprzez dodanie operatora Blocha L o następującej postaci:

$$L = \frac{1}{2} \delta(r - d) \left(\frac{d}{dr} - \frac{b}{r} \right). \quad (3.2.4)$$

W ogólności b jest pewną stałą wybieraną w zależności od typu pożądanego warunku brzegowego (na przykład [Tennyson 2010]). Często przyjmuje się $b = 0$, co jest równoznaczne

z uwzględnieniem warunku zszywania pochodnych logarytmicznych na brzegu sfery (w $r = d$). Równanie 3.2.1 można przepisać w postaci:

$$(H_r - E + L)u_l(r) = Lu_l(r), \quad (3.2.5)$$

$$u_l(r) = (H_r - E + L)^{-1} Lu_l(r), \quad (3.2.6)$$

zakładając, że operator $(H_r - E + L)$ jest odwracalny. Następnie korzystając z reprezentacji spektralnej operatora $(H_r - E + L)^{-1}$:

$$(H_r - E + L)^{-1} = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{w_k(r)w_k(r')}{E_k - E}, \quad (3.2.7)$$

oraz wyrażenia 3.2.4 znajdujemy zależność:

$$u_l(r) = \frac{1}{2d} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{w_k(r)w_k(d)}{E_k - E} \left(a \frac{du_l(r)}{dr} \Big|_{r=d} - \frac{b}{d} u_l(d) \right), \quad (3.2.8)$$

gdzie $w_k(r)$ i E_k są odpowiednio funkcjami i wartościami własnymi operatora $H_r + L$, zdefiniowanymi w obszarze $r \leq d$:

$$(H_r + L)w_k(r) = E_k w_k(r), \quad (3.2.9)$$

nazywanymi funkcjami bazowymi i biegunami R-macierzy. Kładąc $b = 0$ w wyrażeniu (3.2.8) i obliczając je w $r = d$ otrzymujemy:

$$u_l(d) = \frac{1}{2d} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{|w_k(d)|^2}{E_k - E} \left(\frac{du_l(r)}{dr} \Big|_{r=d} \right). \quad (3.2.10)$$

Następnie wprowadzając oznaczenie:

$$R_l(E) = \frac{1}{2a} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{|w_k(d)|^2}{E_k - E} \quad (3.2.11)$$

równanie (3.2.10) można przepisać w formie:

$$u_l(d) = R_l(E) \frac{du_l(r)}{dr} \Big|_{r=d}. \quad (3.2.12)$$

Ponownie przyrównując pochodne logarytmiczne, tym razem wykorzystując związek (3.2.12), otrzymujemy wyrażenie na współczynniki K_l w funkcji $R_l(E)$:

$$\frac{1}{dR_l(E)} = \frac{\hat{j}' + K_l \hat{n}'}{\hat{j} + K_l \hat{n}} \quad (3.2.13)$$

$$K_l = \frac{\hat{j}(kd) - dR_l(E) \frac{d\hat{j}}{dr} \big|_{r=d}}{dR_l(E) \frac{d\hat{n}}{dr} \big|_{r=d} - \hat{n}(kd)}. \quad (3.2.14)$$

Ostatnim krokiem jest wyznaczenie funkcji $w_k(r)$, które zostaną wykorzystane do skonstruowania $R_l(E)$. Rozwińmy te funkcje w dowolnej ortonormalnej bazie $\{\chi_i\}$:

$$w_k(r) = \sum_{i=0}^{\infty} \chi_i(r) \beta_{ik}. \quad (3.2.15)$$

Współczynniki β_{ik} wyznacza się następnie wstawiając rozwinięcie do równania (3.2.9) i rozwiązując zagadnienie własne operatora $H_r + L$ w obszarze $r \leq d$.

Otrzymane funkcje $w_k(r)$ rozwinięte w arbitralnej bazie $\{\chi_i\}$ i wartości własne E_k , są niezależne od energii rozpraszanej cząstki E . Współczynnik $R_l(E)$, konstruowany dla każdej energii rozpraszania przez zwykłe podstawienie, wyznacza warunek zszycia funkcji $u_l(r)$ w punkcie $r = d$. Znając rozwiązanie asymptotyczne równania 3.2.1 w postaci 3.1.21 możliwe jest wyznaczenia przesunięć fazowych $\delta_l = \arctg(K_l)$, zatem cała złożoność obliczeniowa jest ulokowana w diagonalizacji operatora $H_r + L$. Z tego powodu wybór odpowiedniej bazy $\{\chi_i\}$ oraz metod diagonalizacji mogą być kluczowe dla metody.

3.2.2 Rozpraszanie elektronów na cząsteczkach

W implementacji metody R-macierzy UKRMol+ [Mašín et al. 2020], podobnie jak w wielu innych implementacjach metod poświęconych problemom rozproszeniowym [Huo and Gianturco 1995], przyjęto założenie, że jądra atomowe nie zmieniają położenia podczas rozpraszania (przybliżenie nieruchomych jąder, ang. *fixed nuclei approximation*, FN). Należy zaznaczyć, że sprzężenie ruchu jąder i elektronów jest istotne szczególnie w opisie procesów rezonansowych, a jego pominięcie może wprowadzać znaczące niedokładności. Mimo to, metody FN zwykle stanowią bardzo użyteczny punkt odniesienia dla bardziej szczegółowych analiz.

Potencjał oddziaływania elektronu z cząsteczką jest różny od zera w każdym punkcie przestrzeni, jednak jego charakter zmienia się w miarę oddalania od molekuly. W bliskim sąsiedztwie cząsteczki rozpraszany elektron jest nieodróżnialny od elektronów tarczy. Wówczas oprócz potencjału statycznego istotne jest oddziaływanie wymienne i polaryzacyjne, których siła jednak szybko maleje wraz ze wzrostem odległości. Sfera R-macierzy oddzieli obszar, w którym występują wszystkie trzy oddziaływania, od obszaru, w którym gęstości

elektronowe orbitali cząsteczkowych są bliskie zeru i przyjmuje się, że działa jedynie potencjał statyczny.

Rozważmy niezależne od czasu równanie Schrödingera $N + 1$ -elektronowego układu:

$$H\Psi_j(\vec{\mathbf{X}}, x_{N+1}) = E\Psi_j(\vec{\mathbf{X}}, x_{N+1}), \quad (3.2.16)$$

$$H = \sum_{p=1}^{N+1} -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_p + \sum_{p>q}^{N+1} k \frac{e^2}{|\vec{r}_p - \vec{r}_q|} + \sum_{p=1}^{N+1} \sum_{I=1}^M k \frac{Z_I e^2}{|\vec{R}_I - \vec{r}_p|} + \sum_{I>J}^n k \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|}, \quad (3.2.17)$$

gdzie M - liczba atomów tworzących cząsteczkę, $\vec{r}_i$ i $\vec{R}_I$ - odpowiednio położenia elektronów i jąder względem środka masy (lub ładunku [Tennyson 2010]). Indeks j w równaniu 3.2.16 oznacza jedno z jego liniowo niezależnych rozwiązań. Na skończonym obszarze wewnętrznym $r < a_0$, gdzie r jest współrzędną radialną, powyższy hamiltonian nie jest hermitowski. Tak jak w przypadku wyrażenia 3.2.1, problem ten można rozwiązać włączając do równania 3.2.16 operator Blocha:

$$\bar{H} = H + L, \quad (3.2.18)$$

$$L = \sum_{i=1}^{N+1} \frac{1}{2} \delta(r_i - a_0) \frac{d}{dr_i}. \quad (3.2.19)$$

Równanie 3.2.16 przyjmuje teraz postać

$$(H + L - E)\Psi_j(\vec{\mathbf{X}}, x_{N+1}) = L\Psi_j(\vec{\mathbf{X}}, x_{N+1}) \quad (3.2.20)$$

Sformułujmy następujące zagadnienie własne:

$$\bar{H}\psi_k(\vec{\mathbf{X}}, x_{N+1}) = E_k\psi_k(\vec{\mathbf{X}}, x_{N+1}). \quad (3.2.21)$$

Jego funkcji bazowych będziemy szukać w postaci:

$$\psi_k(\vec{\mathbf{X}}, x_{N+1}) = \mathcal{A} \sum_{\alpha\beta} \zeta_{\alpha\beta k} \Phi_\alpha(\vec{\mathbf{X}}) \eta_{\alpha\beta}(x_{N+1}) + \sum_{\gamma} \xi_{\gamma k} \chi_\gamma(\vec{\mathbf{X}}, x_{N+1}), \quad (3.2.22)$$

gdzie $\vec{\mathbf{X}} = (\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N)$, $\vec{x}_i$ - zestaw współrzędnych opisujących położenie k -tego elektronu, Φ_α - funkcja falowa jednego z uwzględnionych w rozwinięciu stanu związanego cząsteczki-tarczy, $\eta_{\alpha\beta}$ - orbitale *continuum* reprezentujące rozpraszany elektron, o takiej symetrii, by wraz z funkcją Φ_α reprezentować odpowiednią symetrię rozpraszania, χ_γ - całkowalne z kwadratem funkcje konstruowane z orbitali tarczy, $\mathcal{A}$ - operator antysymetryzacji oraz $\zeta_{\alpha\beta k}$, $\xi_{\gamma k}$ - współczynniki otrzymywane z diagonalizacji operatora $\bar{H}$. Wewnątrz sfery

R-macierzy ($r < a$) na funkcje $\eta_{\alpha\beta}$ składają się orbitale cząsteczki oraz funkcje rozwinięcia parcjalego $v_{\alpha\beta}$ dane wyrażeniem:

$$v_{\alpha\beta}(\vec{x}_{N+1}) = u_{\alpha\beta}(r_{N+1})Y_l^m(x_{N+1}), \quad (3.2.23)$$

gdzie Y_l^m jest harmoniką sferyczną lub bryłową odpowiednio w przypadku wyrażenia części radialnej $u_{\alpha\beta}$ za pomocą krzywych B-sklejanych lub orbitali typu Gaussa [Mašín et al. 2020]. Na sferze (w $r = a$), zgodnie z założeniami metody, gęstości elektronowe orbitali cząsteczki są równe zero i funkcje $v_{\alpha\beta}$ są postaci 3.2.23. Możemy teraz zdefiniować funkcje opisujące kanały rozproszeniowe p jako iloczyn funkcji falowej cząsteczki i części kątowej funkcji rozpraszanego elektronu,

$$\Theta_i(\vec{X}, x_{N+1}) = \Phi_{\alpha_i}(\vec{X})Y_{l_i}^{m_i}(x_{N+1}). \quad (3.2.24)$$

Przedstawiona w równaniu 3.2.22 postać funkcji ψ_k jest znana w literaturze jako rozwinięcie *close-coupling* [Seaton 1953], szeroko stosowane również w innych metodach *ab initio* fizyki zderzeń. Rzutując obie strony równania

$$\Psi_j = (H_{N+1} + L - E)^{-1}L\Psi_j \quad (3.2.25)$$

na funkcje 3.2.24 i obliczając wartość otrzymanego wyrażenia w $r_{N+1} = a$, dostajemy związek pomiędzy zredukowaną radialną funkcją falową $F(r)$ i jej pochodną na brzegu sfery:

$$F_{ij}(a_0) = \sum_{i'} R_{ii'}(E, a_0) \frac{dF_{i'j}}{dr} \Big|_{r=a_0}, \quad (3.2.26)$$

gdzie

$$F_{ij}(r_{N+1}) = \langle \Theta_i \frac{1}{r_{N+1}} | \Psi_j \rangle = \langle \Phi_{\alpha_i} Y_{l_i}^{m_i} \frac{1}{r_{N+1}} | \Psi_j \rangle \quad (3.2.27)$$

Elementy R-macierzy wyrażone są poprzez amplitudy w_{ik} :

$$R_{ij}(E, a) = \frac{1}{2a} \sum_k \frac{w_{ik}(a)w_{jk}(a)}{E_k - E}, \quad (3.2.28)$$

$$w_{ik}(a) = \langle \Theta_i \frac{1}{r_{N+1}} | \psi_k \rangle \Big|_{r_{N+1}=a}. \quad (3.2.29)$$

Równania 3.2.26 i 3.2.28 wygodnie jest zapisać w postaci macierzowej, odpowiednio jako:

$$\mathbf{F}(a) = \mathbf{R}(E, a)\mathbf{F}'(a) \quad (3.2.30)$$

oraz

$$\mathbf{R}(E, a) = \frac{1}{2a} \mathbf{w}(a)(\mathbf{E}_k - \mathbf{E})^{-1} \mathbf{w}^T(a). \quad (3.2.31)$$

Ponieważ zwykle nie znamy rozwiązania analitycznego w $r = a$, macierz $R(E, a)$ nie jest bezpośrednio wykorzystywana do znalezienia K-macierzy tak jak w równaniu 3.2.14, lecz posłuży jako punkt początkowy propagacji R-macierzy.

W obszarze zewnętrznym $r > a$ oddziaływania wymienne i korelacja elektronowa jest zaniedbywalna, stąd w rozwinięciu 3.2.22 pomija się operator antysymetryzacji i funkcje całkowalne z kwadratem χ (które znikają dla $r > a_0$). Funkcja falowa układu upraszcza się zatem do:

$$\Psi_j(\vec{X}, x_{N+1}) = \sum_i \Phi_{\alpha_i}(\vec{X}) \frac{F_{ij}(x_{N+1})}{r_{N+1}} Y_{l_i}^{m_i}(x_{N+1}) \quad (3.2.32)$$

Podstawiając rozwinięcie 3.2.32 do równania Schrödingera 3.2.16 i rzutując otrzymane wyrażenie na kanały rozproszeniowe 3.2.24 dostaje się następujący układ sprzężonych równań różniczkowych:

$$\left(\frac{d^2}{dr^2} - \frac{l_i(l_i + 1)}{r^2} + k_i^2 \right) F_{ij}(r) = 2 \sum_{i'} V_{ii'}(r) F_{i'j}(r) \quad (3.2.33)$$

gdzie $k_i^2 = 2(E - E_i)$ oraz E_i to energia cząstki-tarczy związana z i -tym kanałem rozproszeniowym. Dokładna postać elementów $V_{ij}(r)$ wyraża się za pomocą całek

$$V_{ij} = \langle \Phi_{\alpha_i} Y_{l_i}^{m_i} \frac{1}{r_{N+1}} | \sum_{p=1}^N k \frac{e^2}{|\vec{r}_p - \vec{r}_{N+1}|} + \sum_{I=1}^M k \frac{Z_I e^2}{|\vec{R}_I - \vec{r}_{N+1}|} | \Phi_{\alpha_j} Y_{l_j}^{m_j} \frac{1}{r_{N+1}} \rangle, \quad (3.2.34)$$

które można przedstawić z wykorzystaniem rozwinięcia multipolowego dla pola kulombowskiego:

$$V_{ij} = \sum_{\lambda=0}^{\infty} \frac{\alpha_{ij}^{\lambda}}{r^{\lambda+1}} \quad (3.2.35)$$

gdzie α_{ij} - współczynniki zależne od momentów elektrycznych cząsteczki. Wstawiając rozwinięcie 3.2.35 do równania 3.2.33 otrzymujemy:

$$\left(\frac{d^2}{dr^2} - \frac{l_i(l_i + 1)}{r^2} + k_i^2 \right) F_{ij}(r) = 2 \sum_{i'} \sum_{\lambda=0}^{\infty} \frac{\alpha_{ii'}^{\lambda}}{r^{\lambda+1}} F_{i'j}(r) \quad (3.2.36)$$

Funkcje F_{ij} wybiera się tak aby spełniały następujące warunki brzegowe:

$$F_{ij}(r) \underset{r \rightarrow 0}{=} 0 \quad (3.2.37)$$

$$F_{ij}(r) \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} \frac{1}{\sqrt{k_i}} (\sin \theta_i(r) \delta_{ij} + \cos \theta_i(r) K_{ij}(E)) \quad \text{gd}y \quad k_i^2 > 0 \quad (3.2.38)$$

$$F_{ij}(r) \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} 0 \quad \text{gd}y \quad k_i^2 < 0 \quad (3.2.39)$$

W przypadku cząsteczek nieobdarzonych ładunkiem elektrycznym argument θ_i przyjmuje wartości

$$\theta_i(r) = k_i r - l_i \frac{\pi}{2}. \quad (3.2.40)$$

Warunki 3.2.38 oraz 3.2.39 stosują się odpowiednio do energetycznie dozwolonych ($k_i^2 > 0$) i niedozwolonych ($k_i^2 < 0$) kanałów rozproszeniowych. Współczynniki K_{ij} tworzą K-macierz, która jest rzeczywista i symetryczna o wymiarze $n_o \times n_o$, gdzie n_o - liczba dozwolonych kanałów.

Konwencjonalne metody rozwiązywania równań 3.2.36 w programie UKRmol+ zostały zastąpione metodą propagacji R-macierzy [Morgan 1984], polegającą na wyznaczaniu R-macierzy w odległości a_{k+1} od centrum rozpraszania wykorzystując już znaną macierz znaną dla punktu a_k , $a_k < a_{k+1}$. Skorzystanie z warunku 3.2.38 do znalezienia K-macierzy wymagałoby całkowania 3.2.36 na bardzo dużych odległościach od centrum rozpraszania, tzn. propagacji R-macierzy do $r \rightarrow \infty$. Z tego powodu, w praktyce wykorzystuje się rozwinięcia asymptotyczne dla członów w funkcji F_{ij} odpowiadających fali wychodzącej i zbiegającej się w centrum, prawdziwe w $r \ll \infty$. W implementacji UKRmol+ macierz R jest propagowana wzdłuż współrzędnej radialnej na odcinku $[a_0, a_g]$. W punkcie $r = a_g$, odpowiednio oddalonym od centrum rozpraszania, konstruowany jest warunek 3.2.30 z wykorzystaniem rozwinięcia asymptotycznego Gailitisa [Gailitis 1976], z którego następnie wyznacza się K-macierz. Macierz rozpraszania (S-macierz) oraz macierz przejścia (T-macierz) można wyrazić za pomocą K-macierzy korzystając z następujących związków:

$$S = \frac{\mathbb{I} + iK}{\mathbb{I} - iK} \quad (3.2.41)$$

$$T = S - \mathbb{I} = \frac{2iK}{\mathbb{I} - iK} \quad (3.2.42)$$

Przekrój czynny na rozpraszanie otrzymuje się wykonując sumowanie kwadratów elementów T-macierzy z odpowiednimi wagami statystycznymi [Burke 2011]:

$$\sigma(E) = \frac{\pi}{2k_i^2} \sum_{S_i} \sum_S \sum_{l_i m_i, l_j m_j} \frac{2S+1}{2S_i+1} |T_{ij}|^2 \quad (3.2.43)$$

gdzie S_i - spin i -tego (początkowego) stanu cząsteczki-tarczy, S - całkowity spin układu elektron-cząsteczka, l_i, l_j, m_i, m_j - orbitalne l i magnetyczne m liczby kwantowe rozpraszającego elektronu w kanałach rozproszeniowych i i j .

3.3 Modele zjawisk rozproszeniowych

W przedstawionym sformułowaniu teorii R-macierzy, o modelu rozproszeniowym prawie całkowicie decyduje rozwinięcie funkcji bazowych R-macierzy, przedstawionych w równaniu 3.2.22. Konstrukcja tych funkcji pozostawia pewną dowolność w zależności od cząsteczki-tarczy i zjawisk, które mają zostać uwzględnione [Tennyson 2010]. W tym podrozdziale omówione zostaną trzy modele powszechnie stosowane w obliczeniach w zakresie niskich (<10 eV) energii, które zostały wykorzystane w niniejszej pracy.

W obliczeniach przekrojów czynnych na rozpraszanie sprężyste w pierwszej części rozwinięcia 3.2.22 wygodnie jest pozostawić jedynie stan podstawowy cząsteczki-tarczy. Wówczas oddziaływania wymienne, korelacja elektronowa i polaryzacja wywołana zderzeniem są modelowane poprzez uwzględnienie odpowiednich konfiguracji w funkcjach χ_i . W tym przypadku najprostszym przybliżeniem jest model statyczno-wymienny (ang. *static-exchange*), dalej określany skrótem SE, w którym konfiguracje χ_i są generowane przez umieszczenie dodatkowego elektronu na jednym z niezajętych spinorbitali cząsteczki, zgodnie ze schematem:

$$(\text{orbitale zajęte})^N (\text{orbitale wirtualne})^1. \quad (3.3.1)$$

Orbitale molekularne z reguły są otrzymywane metodą Hartree’ego-Foka. W obrębie tego modelu możliwe jest opisanie stanów rezonansowych typu *shape*, lecz z uwagi na pominięcie oddziaływań polaryzacyjnych są one szersze i położone wyżej na skali energii w porównaniu do struktur otrzymanych za pomocą bardziej złożonych modeli. Mimo tych ograniczeń, model SE stanowi dobry punkt odniesienia dla innych metod i modeli, ponieważ jedynym parametrem jest liczba uwzględnionych orbitali wirtualnych. Ponadto uzyskane przekroje czynne są wolne od tak zwanych struktur pseudorezonansowych, pojawiających się w innych przybliżeniach powyżej progu energii na wzbudzenie elektronowe.

W modelu statyczno-wymiennym z polaryzacją (*static-exchange plus polarization*, w skrócie SEP), oprócz konfiguracji typu 3.3.1, dodatkowo włącza się konfiguracje, w których jeden z elektronów walencyjnych cząsteczki został przeniesiony na niezajęty orbital (wzbudzenia pojedyncze):

$$(\text{rdzeń})^{N-W} (\text{orbitale walencyjne})^{W-1} (\text{orbitale wirtualne})^2, \quad (3.3.2)$$

gdzie W to liczba elektronów walencyjnych. Przybliżenie SEP w ogólności dobrze przewidywa właściwości stanów rezonansowych typu *shape*, uwzględniając efekty polaryzacji cza-

steczki wywołane oddziaływaniem z nadlatującym elektronem, lecz wykazuje silną wrażliwość na parametry (liczbę orbitali traktowanych jako walencyjne W oraz liczbę orbitali wirtualnych). Istotną wadą tego modelu jest brak zbieżności wraz ze wzrastającą liczbą uwzględnionych orbitali [Tennyson 2010]. W prezentowanych obliczeniach za kryterium wyboru tej liczby opierało się głównie na porównaniu z danymi eksperymentalnymi. Dodatkowo, powyżej progu wzbudzenia elektronowego w przekroju czynnym na rozpraszanie, bardzo często obserwuje się liczne struktury pozbawione fizycznego znaczenia, zwane pseudorezonansami. Pseudorezonanse powstają w wyniku uwzględnienia konfiguracji 3.3.2, które dominują w opisie danego stanu wzbudzonego cząsteczki, a następnie pominięcia kanału rozproszeniowego odpowiadającego temu wzbudzeniu w obliczeniach dla obszaru zewnętrznego. Stanowią one nieodłączną cechę modelu i ujawniają się także w pochodnych wielkościach, takich jak suma przesunięć fazowych i wartości własne macierzy opóźnień, wykorzystywanych do analizy stanów rezonansowych. Z tego powodu pseudorezonanse są trudne do odróżnienia od rzeczywistych struktur.

Ostatni model uwzględnia w pierwszej części rozwinięcia 3.2.22 niskoleżące stany wzbudzone cząsteczki i jest w literaturze nazywany przybliżeniem *close-coupling* (CC). W tym przypadku do opisu cząsteczki-tarczy stosuje się metody wielokonfiguracyjne, takie jak CASSCF (Complete Active Space Self-Consistent Field) i pokrewne [Brigg et al. 2014; Little and Tennyson 2013; Tennyson 2010]. W metodzie CASSCF funkcja falowa jest kombinacją liniową wyznaczników opisujących różne konfiguracje elektronowe cząsteczki:

$$\Psi^{CASSCF} = \sum_k C_k \Phi_k, \quad (3.3.3)$$

gdzie Φ_k to wyznacznik Slatera funkcji jednoelektronowych odpowiadający k -tej konfiguracji. Optymalizowane są zarówno współczynniki C_k jak i spinorbitale tworzące wyznaczniki Φ_k , metoda stanowi więc połączenie metody oddziaływania konfiguracji [Head-Gordon et al. 1994] na podzbiorze orbitali między którymi są dopuszczane przejścia elektronowe i metody pola samouzgodnionego. W implementacjach tej metody typowo wskazuje się orbitale zamrożone, które nie są optymalizowane, przestrzeń nieaktywną (tzn. orbitale niezamrożone, podwójnie obsadzone z których nie dopuszcza się przejść elektronowych) oraz przestrzeń aktywną. Przestrzeń aktywną (CAS) stanowią wybrane obsadzone i nieobsadzone (wirtualne) orbitale, które zostały otrzymane metodą HF. Dopuszczalne są przy tym wszystkie możliwe kombinacje ich obsadzeń. W standardowej notacji CASSCF(n,m) oznacza roz-

lokowanie n elektronów walencyjnych na m orbitalach przestrzeni aktywnej. Liczba konfiguracji uwzględnionych w równaniu 3.3.3 zależy zatem od wybranej przestrzeni aktywnej.

W obrębie metody CASSCF można optymalizować stany podstawowe i wzbudzone. Wariantem szczególnym jest szukanie minimum średniej ważonej energii stanu podstawowego i kilku stanów wzbudzonych za pomocą wspólnego zbioru spinorbitali - jest to tzw. State-Averaged CASSCF (SA-CASSCF). Przestrzeń aktywną wybiera się w taki sposób aby otrzymane energie stanów Φ_i , które mają zostać uwzględnione w rozwinięciu 3.2.22, były jak najbliższe energiom wzorcowym (tzn. wyznaczonym doświadczalnie, lub za pomocą bardziej zaawansowanych metod).

W drugiej części rozwinięcia 3.2.22 funkcje χ_i konstruuje się za pomocą następujących konfiguracji [Mašín et al. 2020; Dora et al. 2012]:

$$(\text{orbitale nieaktywne})^{N-N_a} (\text{CAS})^{N_a+1}, \quad (3.3.4)$$

$$(\text{orbitale nieaktywne})^{N-N_a} (\text{CAS})^{N_a} (\text{orbitale wirtualne})^1, \quad (3.3.5)$$

$$(\text{orbitale nieaktywne})^{N-N_a} (\text{CAS})^{N_a-1} (\text{orbitale wirtualne})^2. \quad (3.3.6)$$

przy czym konfiguracje typu 3.3.5 i 3.3.6 zwykle są używane jedynie dla cząsteczek o dużej polaryzowalności [Mašín et al. 2020]. Podczas gdy modele SE i SEP wymagają stosunkowo niewielkich zasobów obliczeniowych, model CC jest pod tym względem kosztowny. Wynika to głównie z dużej liczby konfiguracji i kanałów rozproszeniowych przy diagonalizacji hamiltonianu w obszarze wewnętrznym i zewnętrznym.

3.4 Program UKRmol+

Pakiet UKRMol+ [Mašín et al. 2020] został napisany przez międzynarodowy zespół naukowców i opublikowany jako oprogramowanie o otwartym kodzie źródłowym, dostępnym na platformie Zenodo [Mašín et al. 2021; UK R-matrix community 2020]. Stanowi on rozwinięcie i udoskonalenie pakietu UKRmol [Carr et al. 2012], będącego kontynuacją wieloletnich prac nad implementacją metody R-macierzy zapoczątkowanych przez grupę CCP2 [Morgan 1984]. Oprogramowanie jest ukierunkowane na modelowanie procesów fotojonizacji oraz rozpraszania elektronów i pozytonów na cząsteczkach wieloatomowych, w szczególności na obliczenia przekrojów czynnych na sprężyste i niesprężyste procesy zderzeniowe.

Oprogramowanie UKRmol+ [Mašín et al. 2020] zostało podzielone na dwa mniejsze pakiety przeznaczone do obliczeń dla obszaru wewnętrznego (UKRMol-in) i obszaru zewnętrznego (UKRMol-out). Każdy z nich zawiera kilka modułów napisanych w różnych wersjach języka Fortran (głównie Fortran 95 i Fortran 2003 [Mašín et al. 2020]), obsługiwanych za pomocą wsadowych plików tekstowych. Schemat przeprowadzania kompletnych obliczeń rozproszeniowych przedstawiono na Rys. 3.4.1, natomiast poniżej opisano kolejne etapy obliczeń oraz parametry, które mają kluczowe znaczenie dla otrzymanych wyników.

Generowanie orbitali molekularnych za pomocą pakietu Molpro

Uruchomienie pakietu UKRMol+ wymaga pliku wsadowego w formacie MOLDEN, który zawierają orbitale atomowe i molekularne oraz geometrię cząsteczki. Obliczenia przeprowadzono za pomocą programu Molpro [Werner et al. 2012, 2020b,a]. W przypadku modeli SE oraz SEP orbitale zostały otrzymane metodą HF. Sposób otrzymania geometrii cząsteczki oraz parametry modeli zostały wyszczególnione w Tab. 6.1.1, 7.1.1 i 7.2.13 oraz odpowiednich podrozdziałach.

3.5 Analiza stanów rezonansowych

Istotnym aspektem analizy wyników obliczeń rozproszeniowych jest identyfikacja stanów rezonansowych, w szczególności charakterystyka ze względu na jego położenie na skali energii, czas życia oraz stan macierzysty. Jedną z użytecznych, w tym kontekście, wielkości jest suma własnych przesunięć fazowych w funkcji energii rozpraszającego elektronu

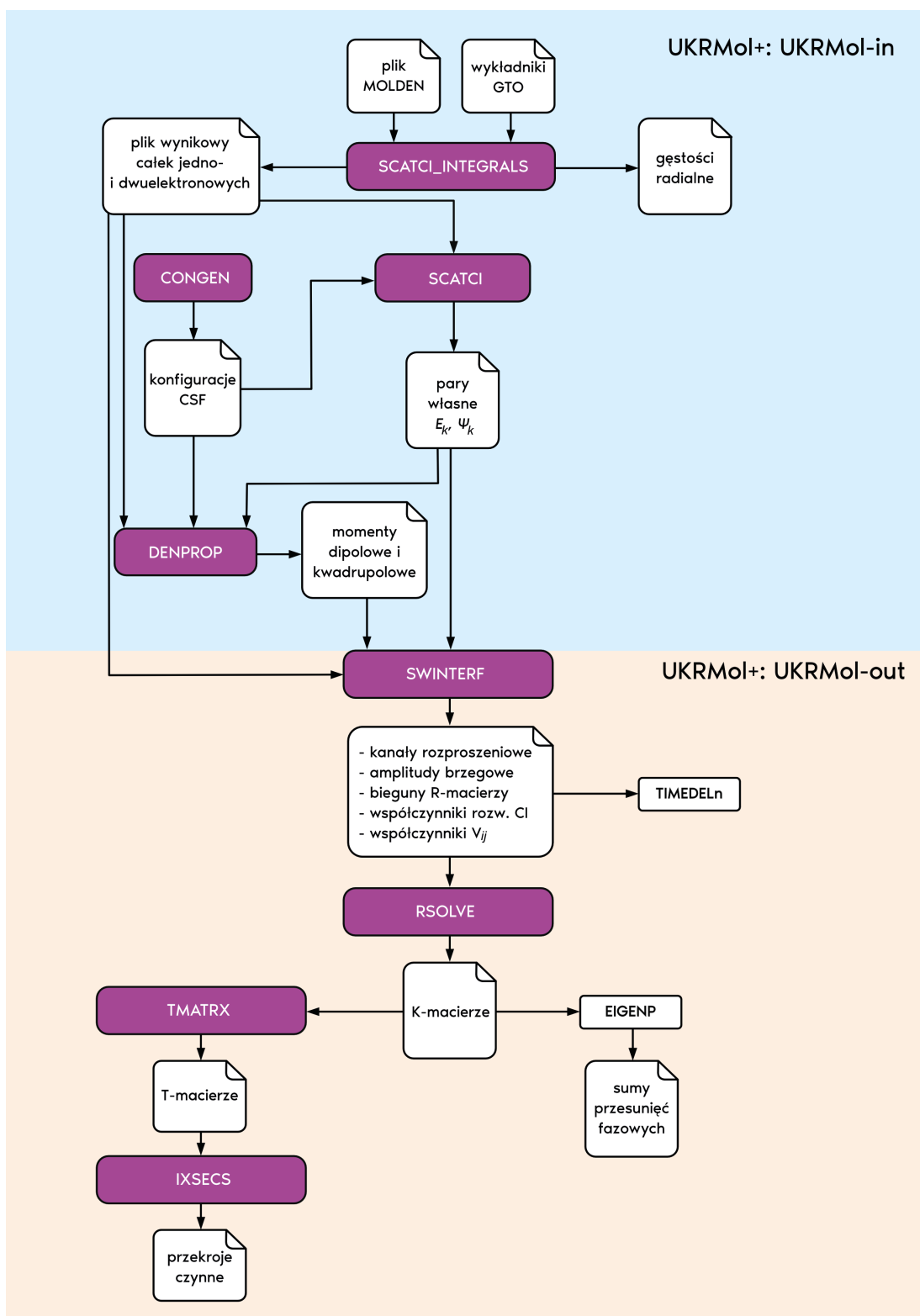
$$\Delta(E) = \sum_i \delta_i. \quad (3.5.1)$$

Składniki sumy δ_i spełniają zależność

$$K_{D,i} = \text{tg}(\delta_i), \quad (3.5.2)$$

gdzie $K_{D,i}$ są elementami zdiagonalizowanej K-macierzy. Znajac przebieg sumy 3.5.1 w pobliżu struktury rezonansowej możliwe jest znalezienie położenia rezonansu E_r i jego szerokości Γ , poprzez dopasowanie funkcji Breita-Wignera [Breit and Wigner 1936; Hazi 1979]:

$$\Delta(E) = \Delta^0 + \arctg \frac{\frac{1}{2}\Gamma}{E_r - E}. \quad (3.5.3)$$



Rysunek 3.4.1: Schemat obliczeń wykonywanych za pomocą programu UKRMol+. Bloki z fioletowym tłem oznaczają programy cząstkowe niezbędne do wykonania pełnych obliczeń przekrojów czynnych.

Ze wzoru 3.5.3 wynika, że przechodząc na skali energii od wartości poniżej E_r do wartości powyżej E_r , suma przesunięć fazowych wzrasta o π . Charakterystyka rezonansów na podstawie dopasowywania funkcji 3.5.3 została zaimplementowana w programie RESON [Tennyson and Noble 1984] wchodzącym w skład pakietu UKRMol+. Metoda ta jest szczególnie dogodna do badania stanów rezonansowych, gdy poszczególne stany są od siebie odpowiednio odseparowane oraz składnik Δ^0 pochodzący od rozpraszania bezpośredniego wykazuje słabą zależność od energii. Alternatywna metoda zaproponowana przez Smitha [Smith 1960a,b] bazuje na macierzy opóźnień (ang. *time-delay matrix*) będącej iloczynem operatora $-i\hbar \frac{d}{dt}$ i S-macierzy

$$Q(E) = -i\hbar S^* \frac{dS}{dE}. \quad (3.5.4)$$

Największa wartość własna q macierzy Q w funkcji energii w pobliżu stanu rezonansowego przyjmuje kształt lorentzianu

$$q(E) = \frac{\Gamma}{(E - E_r^2) + (\Gamma/2)^2} \quad (3.5.5)$$

Dopasowując funkcję 3.5.5 do zależności wartości własnej od energii $q(E)$ otrzymuje się parametry rezonansu. Każdej wartości własnej q_k odpowiada wektor własny ψ_k o wymiarze $1 \times n_o$. Prawdopodobieństwo β_i rozpadu stanu rezonansowego do danego kanału rozproszeniowego jest równe modułowi składnika wektora własnego odpowiadającego temu kanałowi α_j , $j = 0, 1, \dots, n_o$

$$\beta_i = |\alpha_i|^2. \quad (3.5.6)$$

Dokonując analizy za pomocą macierzy opóźnień można zatem określić również stan macierzysty rezonansów typu CE I. Metoda macierzy opóźnień została zaimplementowana w programach TIMEDEL [Stibbe and Tennyson 1998] i jego reimplementacji TIMEDELn [Little et al. 2017]. Jeśli stany rezonansowe nie są całkowicie rozseparowane na skali energii, odpowiadające im lorentziany mogą być rozłożone w obrębie wielu wartości własnych i w przebiegu największej wartości własnej q_1 pojawiają się nieciągłości. Wówczas dopasowanie funkcji 3.5.5 dla każdego rezonansu jest trudne, a w przypadku całkowitego przekrywania się rezonansów wręcz niemożliwe [Little et al. 2017]. Z tego powodu w implementacji programu TIMEDELn dopasowywanie lorentzianów odbywa się z uwzględnieniem kilku pierwszych wartości własnych jednocześnie.

Rozdział 4

Układ doświadczalny oraz metody wykorzystane w pomiarach całkowitych przekrojów czynnych

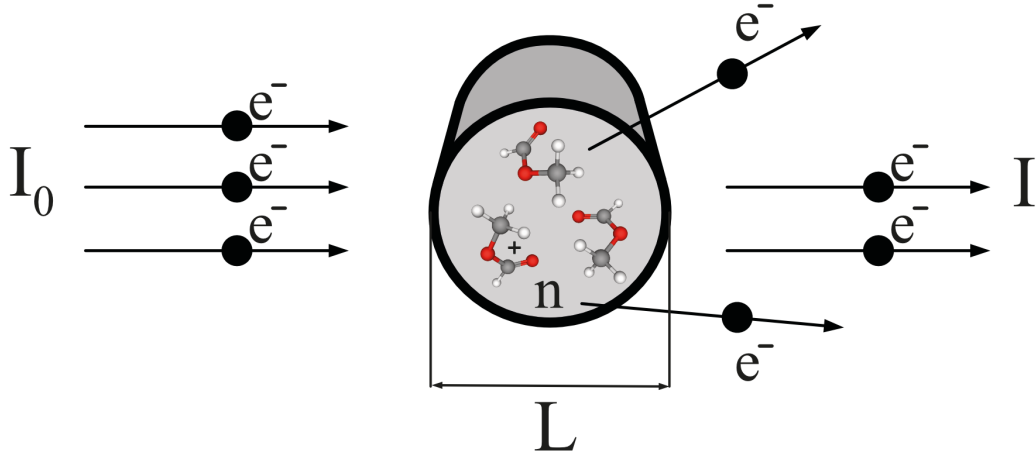
Pomiary całkowitych przekrojów czynnych dla mrówczamu metylu (HCOOCH_3), kwasu octowego (CH_3COOH) oraz aldehydu propionowego ($\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$) zostały wykonane przy pomocy elektrostatycznego spektrometru elektronów [Szmytkowski and Możejko 2001] pracującego w oparciu o liniową metodę transmisyjną [Blaauw et al. 1977]. W metodzie tej monoenergetyczna wiązka elektronów przepuszczana jest przez komorę zderzeń wypełnioną badaną substancją w fazie gazowej. Po przejściu przez komorę dokonuje się pomiaru natężenia wiązki, która nie uległa rozproszeniu (Rys. 4.0.1). Zgodnie z prawem Bougera-Lamberta-Beera, osłabienie dI wiązki przez rozpraszające medium na drodze dx jest proporcjonalne do koncentracji cząsteczek n

$$dI(E) = -\sigma_T I(E) n dx \quad (4.0.1)$$

gdzie σ_T - całkowity przekrój czynny na rozpraszanie. Po scałkowaniu równania (4.0.1) otrzymuje się zależność

$$\sigma_T(E) = \ln \left(\frac{I_0(E)}{I(E)} \right) \left(\int_a^b n(x) dx \right)^{-1} \quad (4.0.2)$$

gdzie E to energia monoenergetycznej wiązki elektronowej, a $I_0(E)$ oznacza natężenie wiązki przy wejściu do komory zderzeń. W powyższym wzorze uwzględniono niejednorodność



Rysunek 4.0.1: Idea liniowej metody transmisyjnej.

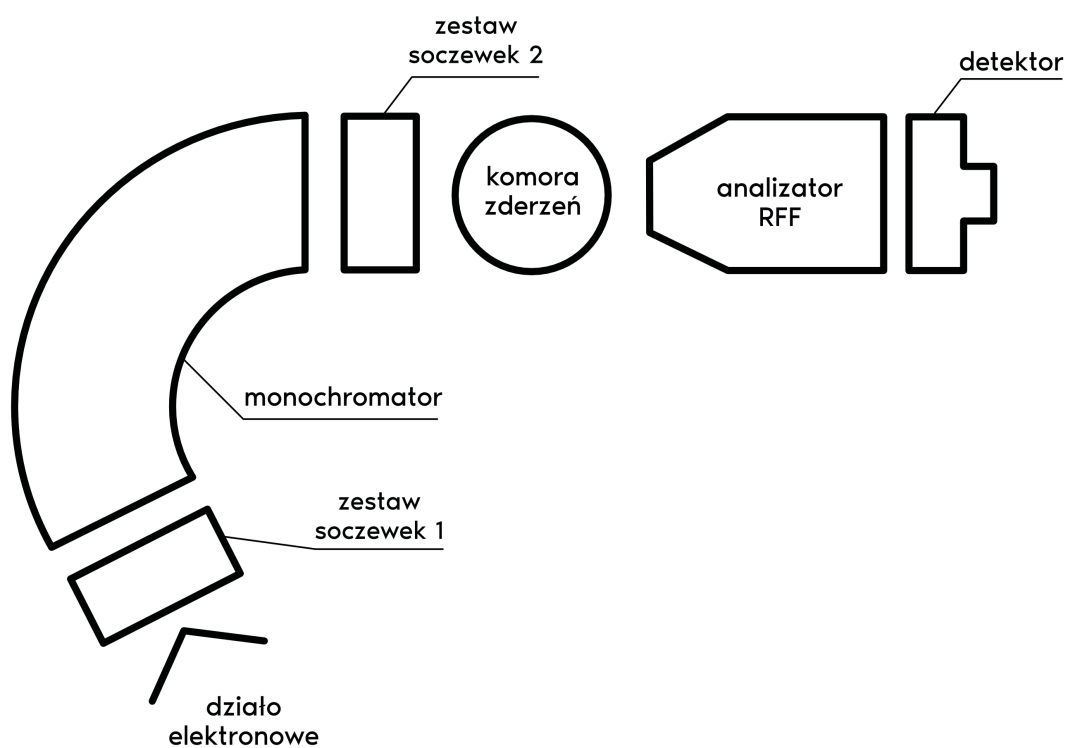
rozkładu gęstości cząstek-tarczy w komorze $n(x)$, ponieważ w rzeczywistym eksperymencie cząsteczki gazu opuszczają komorę zderzeń przez otwór wlotowy i wylotowy wiązki elektronowej, co powoduje spadki koncentracji przy tych otworach oraz wydłużenie drogi rozpraszania $[a,b]$ względem wymiaru komory zderzeń, L , wzdłuż drogi wiązki. Stosując metodologię przedstawioną w [Nelson and Colgate 1973], sprawdzono [Szmytkowski et al. 2019], że te dwa efekty (spadek koncentracji drobin przy otworach wlotowych komory zderzeń oraz wydłużanie drogi na jakiej zachodzi rozpraszanie), w stosowanym spektrometrze, niwelują się i wyrażenie podcałkowe we wzorze 4.0.2 zastąpić można iloczynem nL , z niepewnością rzędu 2%. Wzór 4.0.2 można zatem przepisać w postaci:

$$\sigma_T = \frac{1}{nL} \ln \left(\frac{I_0(E)}{I(E)} \right), \quad (4.0.3)$$

gdzie n to koncentracja wyznaczona na podstawie pomiaru ciśnienia w komorze zderzeń. Zależność 4.0.3 jest poprawna przy założeniu, że (1) nie występują zderzenia wielokrotne, (2) wiązka elektronowa jest skolimowana oraz na tyle monochromatyczna, że w zakresie energii $E \pm \Delta E$ przekrój czynny $\sigma(E)$ jest stały, oraz (3) w rejestrowanej wiązce $I(E)$ znajdują się tylko elektrony, które nie uległy rozproszeniu. Sposób wyznaczenia koncentracji n w doświadczeniu omówiono w rozdziale 4.1.

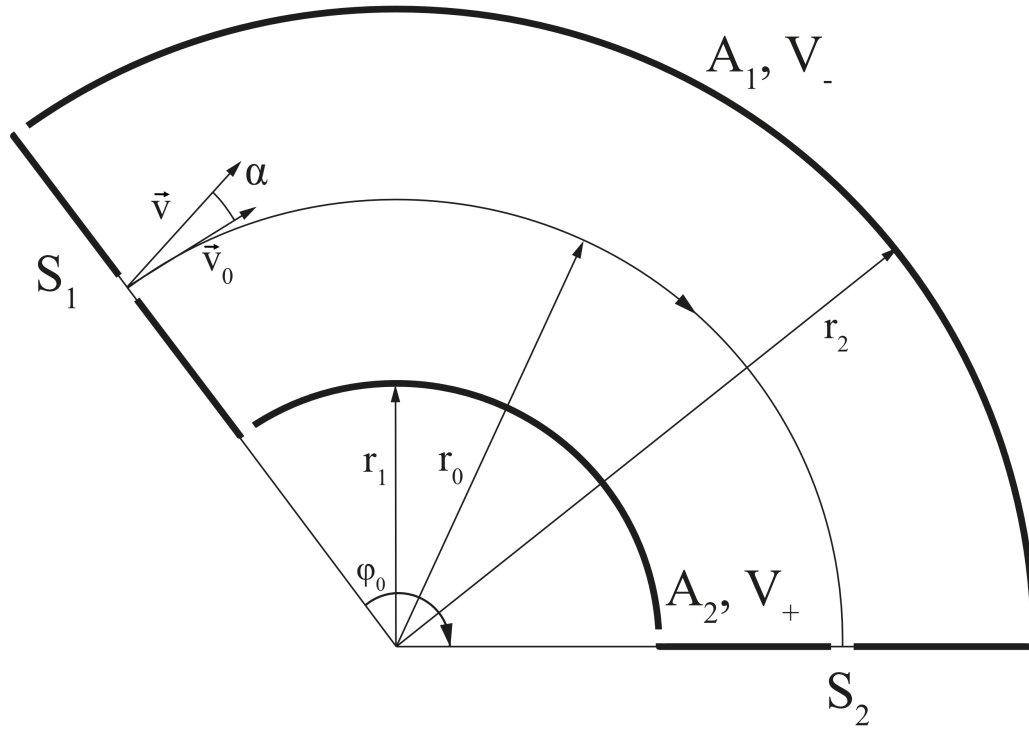
4.1 Aparatura

Na Rys. 4.1.2 przedstawiono schemat aparatury zastosowanej do przeprowadzenia pomiarów. Działo elektronowe składa się z torowanej wolframowej katody o kształcie litery V, z której emitowane są elektrony w wyniku zjawiska termoemisji. Prąd żarzenia katody wynosił od 1 do 1,5 A. Wiązka jest wstępnie formowana przez reflektor (elektroda Pierce'a) i przyspieszana w polu anody do pierwszego zespołu elektrod, który następnie kieruje wiązkę do monochromatora [Szymtkowski and Możejko 2001]. Zasadę działania cylindrycznego



Rysunek 4.1.2: Schemat spektrometru elektronowego z monochromatorem 127° zastosowany w doświadczeniu.

127° selektora energii przedstawiono na Rys. 4.1.3. Są to dwie współosiowe powierzchnie walcowe A_1 i A_2 , o promieniach odpowiednio r_1 i r_2 i kącie rozwarcia 127° , między którymi zadana jest różnica potencjałów U . Szczeliny wlotowa S_1 i wylotowa S_2 umieszczone są w promieniu $r_0 = (r_1 + r_2)/2$ od osi symetrii cylindrów. Elektron o prędkości v , wpadający do monochromatora pod kątem α przez szczelinę S_1 , będzie poruszał się po torze spełniającym



Rysunek 4.1.3: Zasada działania 127° selektora energii.

układ równań [Szmytkowski and Zubek 1974]:

$$\frac{m_e}{2} \left[\left(\frac{dr}{dt} \right)^2 + \left(r \frac{d\varphi}{dt} \right)^2 \right] + eA \ln \frac{r}{r_0} = \frac{m_e v^2}{2} \quad (4.1.1)$$

$$m_e r^2 \frac{d\varphi}{dt} = m_e r v_0 \cos \alpha, \quad (4.1.2)$$

gdzie $A = \frac{U}{\ln \frac{r_1}{r_2}}$. W szczególnym przypadku, gdy kąt $\alpha = 0$ oraz prędkość v_0 spełnia warunek

$$\frac{m_e v_0^2}{r_0} = \frac{eU}{r_0 \ln \frac{r_1}{r_2}} \rightarrow v_0^2 = \frac{eU}{m_e \ln \frac{r_1}{r_2}}, \quad (4.1.3)$$

torem ruchu elektronu jest okrąg o promieniu r_0 i środka na osi symetrii walców, elektron przedostaje się zatem przez szczelinę S_2 z energią kinetyczną

$$E_k = \frac{eU}{2 \ln \frac{r_1}{r_2}}. \quad (4.1.4)$$

Z równania (4.1.4) wynika, że energia wiązki na wyjściu z monochromatora jest sterowana za pomocą różnicy potencjałów U . W ogólnym przypadku przybliżone rozwiązanie układu (4.1.1-4.1.2) przyjmuje postać [Hughes and Rojansky 1929]:

$$\frac{r_0}{r} = c + (1 - c) \cos \sqrt{2}\varphi - \frac{\sqrt{2}}{2} \tan \alpha \sin \sqrt{2}\varphi, \quad (4.1.5)$$

gdzie $c = v/(v_0 \cos \alpha)$. Tory elektronów o prędkości v wpadających do monochromatora pod kątami α i $-\alpha$ przetną się w punktach, w których znika drugi człon wyrażenia 4.1.5, zatem dla $\alpha \neq 0$ musi być spełniony warunek

$$\sqrt{2}\varphi = \pi \rightarrow \varphi_0 = \frac{\pi}{\sqrt{2}} = 127^\circ 17'. \quad (4.1.6)$$

Jest to kąt, w którym, w tak zadanym układzie, uzyskuje się najlepsze ogniskowanie i rozmycie energetyczne wiązki [Hughes and Rojansky 1929]. W rzeczywistym układzie o zastosowanej geometrii, ograniczenie monochromatora dodatkowymi elektrodami, wejściową i wyjściową, powoduje zmniejszenie kąta ogniskowania do około 120° [Jost 1979].

Po wyjściu z monochromatora wiązka kierowana jest do układu elektrod, umożliwiającą odchylenie wiązki góra-dół i lewo-prawo oraz skuteczne skierowanie tak przygotowanej wiązki do komory zderzeń. Podczas prowadzonego doświadczenia natężenie prądu elektronów osiągało, typowo, wartości z zakresu od około 0,01 pA do ponad 10 pA, natomiast szerokość połówkowa rozmycia energetycznego wiązki wynosiła, w zależności od warunków eksperymentalnych, od około 50 do 100 meV. Komora zderzeń ma kształt walca o osi prostopadłej do kierunku ruchu elektronów i średnicy równej $L = 30,5$ mm [Szmytkowski and Możejko 2001].

Rolę analizatora pełni układ elektrod wytwarzający pole hamujące (RFF, z ang. retarding field filter [Fox et al. 1955]) efektywnie niższe od napięcia wyjściowego układu (zestaw soczewek 2) o ułamek elektronowolta. Dzięki temu elektrony które utraciły część energii są niemal całkowicie zatrzymywane i nie podlegają detekcji, natomiast elektrony nierozproszone docierają do kolektora.

Spektrometr umieszczony jest w komorze próżniowej. Próżnię wstępną (rzędu 10^{-3} Pa) zapewnia pompa rotacyjna, natomiast ciśnienie docelowe rzędu $40 \mu\text{Pa}$ uzyskiwane jest przy użyciu pompy dyfuzyjnej z odrzutnikiem par wymrażanym freonem [Szmytkowski and Możejko 2001]. Badany gaz doprowadzany jest do komory próżniowej przez ręczny zawór precyzyjny i następnie kierowany w odpowiedni sposób do komory zderzeń przez zautomatyzowany układ zaworów kierunkowych. Pomiar polega na naprzemiennym rejestrowaniu natężenia wiązki przechodzącej przez pustą komorę (I_0 , tryb “bez gazu”) oraz komorę wypełnioną gazem (I , tryb “z gazem”). W trybie “z gazem” ciśnienie w komorze zderzeń osiągało wartości z zakresu 80 – 200 mPa. W czasie obecności badanego gazu w komorze, cząsteczki wydostają się z komory zderzeń przez otwory wlotowe i wylotowe wiązki elek-

tronowej i mogą wpływać na termoemisję katody. Z tego względu układ dozujący pracuje w taki sposób, aby w obszarze, w którym znajduje się optyka elektronowa panowało stałe ciśnienie (poniżej 0,6 mPa) i obecne stałe były drobiny badanego związku. Wokół komory próżniowej znajduje się układ cewek Helmholtza, redukujący ziemskie pole magnetyczne w obrębie toru wiązki elektronowej do wartości poniżej $0,1\mu\text{T}$.

Wszystkie substancje badane w tej pracy znajdują się w temperaturze pokojowej w fazie ciekłej i musiały zostać przelane z opakowania producenta do metalowego zbiornika podłączonego do aparatury próżniowej. Przed rozpoczęciem pomiarów należało usunąć gazy, które ewentualnie mogły w czasie tej procedury zanieczyścić próbkę. W tym celu kilkakrotnie naprzemiennie zamrażano substancję za pomocą ciekłego azotu, odpompowywano niezamrożone zanieczyszczenia i rozmrażano badaną ciecz.

Ciśnienie w komorze zderzeń jest monitorowane za pomocą próżniomierza MKS Baratron, którego głowica pracowała w stałej temperaturze 322 K. Ze względu na efekt transpiracji termicznej [Knudsen 1909] ciśnienie wskazywane przez próżniomierz musi zostać skorygowane zgodnie ze wzorem

$$\frac{p_g}{\sqrt{T_g}} = \frac{p_k}{\sqrt{T_k}}, \quad (4.1.7)$$

gdzie p_g, T_g - rzeczywiste ciśnienie i temperatura panujące w komorze zderzeń, p_k - ciśnienie wskazywane przez próżniomierz oraz $T_k = 322\text{K}$. Biorąc pod uwagę powyższe, oraz fakt że w warunkach próżni wysokiej badane gazy można opisywać z dobrym przybliżeniem równaniem stanu gazu doskonałego, koncentrację centrów rozpraszania w wyrażeniu 4.0.3 można opisać wzorem

$$n = \frac{p_k}{k\sqrt{T_g T_k}}. \quad (4.1.8)$$

Temperatura komory zderzeń T_g osiągała wartości z przedziału 30 – 50 °C. Ostatecznie całkowite przekroje czynne, prezentowane w tej pracy, wyznaczone zostały ze zmierzonych w sposób bezpośredni wielkości fizycznych, zgodnie z następującą zależnością:

$$\sigma_T = \frac{k\sqrt{T_g T_k}}{L p_k} \ln \left(\frac{I_0}{I} \right). \quad (4.1.9)$$

4.2 Kalibracja energii wiązki

Ze względu na złożoność układu optyki elektronowej, oraz występujących w takich przypadkach potencjałach kontaktowych, konieczna jest kalibracja energii wiązki. Z reguły

energia rzeczywista elektronów różni się o nie więcej niż ułamki dziesiątne elektronowolta od energii zadanej na elektrodzie, lecz dokładna wartość przesunięcia skali energii jest niezwykle ważna przy ustalaniu pozycji stanów rezonansowych. W opisywanym eksperymencie kalibracji dokonywano na podstawie rezonansowej struktury oscylacyjnej rezonansu $^2\Pi_g N_2^-$ cząsteczki azotu, występującej przy energii 2,3 eV i dobrze opisanej w literaturze [Szymtowski et al. 1996; Kitajima et al. 2017; Itikawa 2006].

4.3 Procedura pomiarowa

Pojedynczy wynik pomiaru przekroju czynnego był otrzymywany ze wzoru (4.1.9), gdzie T_g odczytywano na początku trwającej 20 minut serii pomiarowej i ze względu na niewielkie wahania traktowano jako parametr stały, natomiast p_k , I_0 oraz I obliczano jako średnią ze stukrotnego pomiaru tych parametrów. Na jedną serię pomiarową dla danej energii składało się od sześciu do dziesięciu pojedynczych wyników, z których obliczano średnią i odchylenie standardowe średniej:

$$\bar{\sigma}_T^j(E) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sigma_T^i(E) \quad (4.3.1)$$

$$s_{\bar{\sigma}_T^j} = \sqrt{\frac{1}{N(N-1)} \sum_{i=1}^N (\sigma_T^i - \bar{\sigma}_T^j)^2} \quad (4.3.2)$$

Prezentowane przekroje czynne zostały otrzymane na podstawie wielu serii pomiarowych (między 6-14) dla każdej energii rozpraszania. Za wynik końcowy pomiaru przekroju czynnego przyjęto średnią przekrojów czynnych otrzymanych w poszczególnych seriach ważoną odwrotnością wariancji:

$$\sigma_T(E) = \frac{\sum_{i=1}^M \bar{\sigma}_T^i(E) \cdot w_i(E)}{\sum_{k=1}^M w_k(E)}, \quad (4.3.3)$$

gdzie M to liczba serii dla danej energii E . Wagi statystyczne $w_j(E)$ są dane wyrażeniem

$$w_j(E) = \left(\frac{1}{s_{\bar{\sigma}_T^j}} \right)^2. \quad (4.3.4)$$

4.4 Ocena niepewności pomiarowej

Głównym potencjalnym źródłem niepewności jest niepewność systematyczna. Przy jej ocenie wzięto pod uwagę następujące czynniki:

1. Niepewność oszacowania iloczynu nL we wzorze (4.0.3), na którą składa się również niepewność pomiaru ciśnienia p_k i temperatur T_k i T_g .
2. Rozmycie energetyczne wiązki elektronów i tzw. płynięcie skali energii czyli zmianę rzeczywistej energii rozpraszania względem zadanych potencjałów, na przykład w wyniku pojawiania się potencjałów kontaktowych na elementach optyki elektronowej.
3. Niepewność pomiaru natężenia prądu elektronów I_0 i I .
4. Detekcja w wiązce osłabionej również elektronów rozproszonych sprężystości w mały kąt bryłowy, w wyniku czego przekroje czynne mogą być zaniżone o wartość wynikającą z rozpraszania w kąt widzenia detektora, wynoszący około 1 msr. Dodatkowo, nie wszystkie elektrony, które straciły niewielką część energii ($< 0,1$ eV) są eliminowane z wiązki na detektorze. Przekrój czynny na wzbudzenie rotacyjne cząsteczek tarczy o stałym momencie dipolowym, który wiąże się z małymi zmianami energii elektronów, może przyjmować wysokie wartości dla małych kątów rozpraszania [Lozano et al. 2018], co również prowadzi do niedoszacowania wyników. Bardzo trudno określić skalę tego efektu w przypadku gdy brak jest dostępnych i wiarygodnych danych dotyczących sprężystych i rotacyjnie rozdzielonych różniczkowych przekrojów czynnych dla badanych związków. Jak opisano w podrozdziale 6.1.1, jednym z możliwych sposobów wyznaczenia przybliżonej poprawki na rozpraszanie do przodu jest wykorzystanie danych teoretycznych. Podejście to zastosowano dla kwasu octowego w pracy [Tańska et al. 2025], uzyskując bardzo dobrą zgodność pomiędzy teoretycznymi i doświadczalnymi przekrojami czynnymi.

Deklarowana całkowita potencjalna niepewność systematyczna to niepewność maksymalna - podczas sumowania poszczególnych wkładów nie uwzględniono możliwości znoszenia się niepewności pomiarowych. Za niepewność statystyczną otrzymanych przekrojów czynnych

Tabela 4.4.1: Zestawienie niepewności systematycznych i statystycznych dla trzech badanych związków: mrówczanu metylu, kwasu octowego i aldehydu propionowego.

zakres energii	niepewność systematyczna	niepewność statystyczna
< 1.5 eV	15%	1%
1.5 eV - 5 eV	9%	1%
5 eV - 20 eV	7%	1%
20 eV - 100 eV	6%	1%
> 100 eV	8%	2%

na rozpraszanie przyjęto odchylenie standardowe średniej ważonej

$$s_{\bar{\sigma}_T}(E) = \sqrt{\frac{1}{\sum_{i=1}^M w_i(E)}}. \quad (4.4.1)$$

W przypadku badanych związków niepewność statystyczna nie przekracza 1% poniżej 100 eV i wzrasta do 2% powyżej tej energii.

Niepewności statystyczne i systematyczne dla trzech badanych związków z podziałem na zakresy energii rozpraszania zestawiono w Tab. 4.4.1.

Rozdział 5

Weryfikacja obranej metodologii na przykładzie cząsteczki TiCl_4

Jednym z celów badań prezentowanych w tej pracy jest sprawdzenie zgodności interpretacji jakościowej i ilościowej danych uzyskanych na drodze obliczeń za pomocą metody R-macierzy oraz pomiarów doświadczalnych. Ponieważ w chwili rozpoczęcia badań zespół dysponował już kompletnym zestawem wyników eksperymentalnych pomiarów całkowitego przekroju czynnego dla cząsteczki TiCl_4 [Stefanowska-Tur 2020], związek ten wybrano jako modelowy, by zweryfikować komplementarność tych dwóch podejść. Warto również podkreślić, że opracowanie wyników dla czterochlorku tytanu zapoczątkowało współpracę z zespołem prof. Márcio H. F. Bettegi z Uniwersytetu Federalnego stanu Parana w Kurytybie w Brazylii, który przeprowadził niezależne obliczenia wielokanałową metodą Schwingera dla TiCl_4 . Zespół prof. Bettegi następnie rozszerzył te badania na związki, dla których, w ramach niniejszej pracy, wykonano pomiary całkowitych przekrojów czynnych oraz obliczenia metodą R-macierzy: mrówczanu metylu (HCOOCH_3), kwasu octowego (CH_3COOH) oraz aldehydu propionowego ($\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$), omawiane w kolejnych rozdziałach tej rozprawy.

Choć cząsteczka TiCl_4 nie odgrywa istotnej roli w astrochemii, stanowi wartościowy obiekt dla teoretycznych badań procesów rozpraszania. Rolę atomu centralnego pełni metal przejściowy, ma relatywnie dużą liczbę elektronów i rozmiary geometryczne, a jednocześnie cechuje się wysokim stopniem symetrii i nie posiada stałego momentu dipolowego. Ponadto związki tytanu posiadają wiele różnych zastosowań przemysłowych na przykład w powłokach samoczyszczących [Nagaraj et al. 2025], powłokach biozgodnych [Hussein et al. 2020],

czy w selektywnych powłokach solarnych [Escobar-Galindo et al. 2018]. Czterochlorek tytanu jest również obiecującym prekursorem w metodzie depozycji indukowanej skupioną wiązką elektronów (ang. *Focus Electron Beam Induced Deposition*, FEBID) [Kim and Somorjai 2002].

Wcześniejsze prace doświadczalne dotyczące zderzeń elektronów z TiCl_4 koncentrowały się głównie na formowaniu jonów ujemnych. Proces DEA dla tej cząsteczki był badany za pomocą spektrometru typu czasu przelotu *time-of-flight* [Kiser et al. 1968; Bennett et al. 1974], oraz trochoidalnego spektrometru elektronowego i kwadrupolowego spektrometru mas [Bjarnason et al. 2014]. Rezonansowy charakter procesów indukowanych zderzeniami elektronów z TiCl_4 potwierdzono w eksperymencie transmisyjnym dla energii elektronów w zakresie od 0 eV do 10 eV [Tossell et al. 1987]. Metodami doświadczalnymi [Basner et al. 2000] i obliczeniowymi [Azevedo et al. 2000] badano również jonizację indukowaną elektronami. Pozostałe dostępne prace teoretyczne obejmują przekroje na rozpraszanie sprężyste wyznaczone metodą $\text{MS-X}\alpha$ [Tossell et al. 1987] oraz przekroje czynne obliczone wielokanałową metodą Schwingera w przybliżeniu SE [Azevedo et al. 2000].

5.0.1 Opis cząsteczki i przyjętych parametrów modeli rozpraszania w metodzie R-macierzy

Orbitale cząsteczki, dla geometrycznie zoptymalizowanego układu, otrzymano metodą Hartree’ego-Foka w bazie funkcyjnej cc-pVDZ [Pritchard et al. 2019; Balabanov and Peterson] za pomocą programu MOLPRO [Werner et al. 2020a]. Geometrię cząsteczki zoptymalizowano na tym samym poziomie teorii, HF/cc-pVDZ, otrzymując otrzymano długość wiązania $r_{\text{Ti-Cl}} = 2,177 \text{ \AA}$, w dość dobrej zgodności z wartością wyznaczoną doświadczalnie $2,170 \pm 0,002 \text{ \AA}$ [Morino and Uehara 1966; NIS 2022]. Otrzymano następującą konfigurację orbitali niezajętych: $(2e)(4t_2)(3a_1)(5t_2)(6t_2)(3e)(4a_1)(7t_2)(5a_1)$. W przypadku modelu SEP zamrożono następujące orbitale, które nie brały udziału w opisie oddziaływań polaryzacyjnych: $(1-13a_1)(1-7b_1)(1-7b_2)(1-2a_2)$. W obliczeniach w modelu SE oraz SEP uwzględniono 51 orbitali wirtualnych. Do opisu *continuum* wykorzystano wykładniki wyznaczone w pracy [Tarana and Tennyson 2008b] (dla $l \leq 4$) oraz [Loupas and Gorfinkiel 2019] (dla $l = 5$), dopasowane dla promienia R-macierzy równego $18 a_0$.

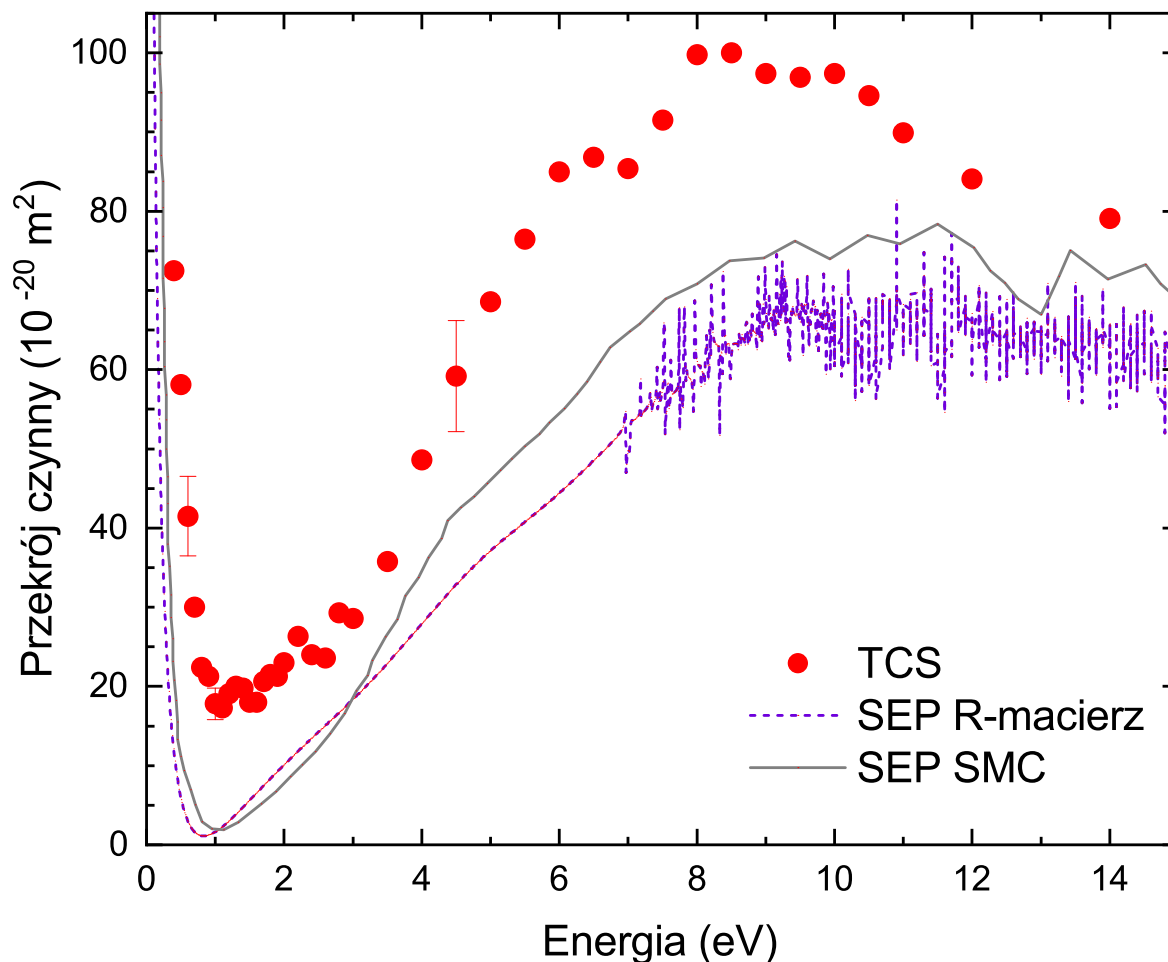
5.0.2 Teoretyczne przekroje czynne na rozproszenie sprężyste na cząsteczce TiCl_4

Przekroje czynne na rozproszenie sprężyste wyznaczone za pomocą metody R-macierzy przedstawiono na Rys. 5.0.1 wraz z porównaniem z doświadczalnymi TCS oraz teoretycznymi ECS otrzymanymi z wykorzystaniem metody SMC, oraz w Tab. 5.0.1. Rozkład ECS na symetrie rozpraszania zamieszczono na Rys. 5.0.2. Poniżej omówiono wybrane aspekty szczegółowej analizy przedstawionej w pracy [Tańska et al. 2022].

Tabela 5.0.1: Przekroje czynne na sprężyste rozpraszanie elektronów (ECS) na cząsteczce TiCl_4 [Tańska et al. 2022].

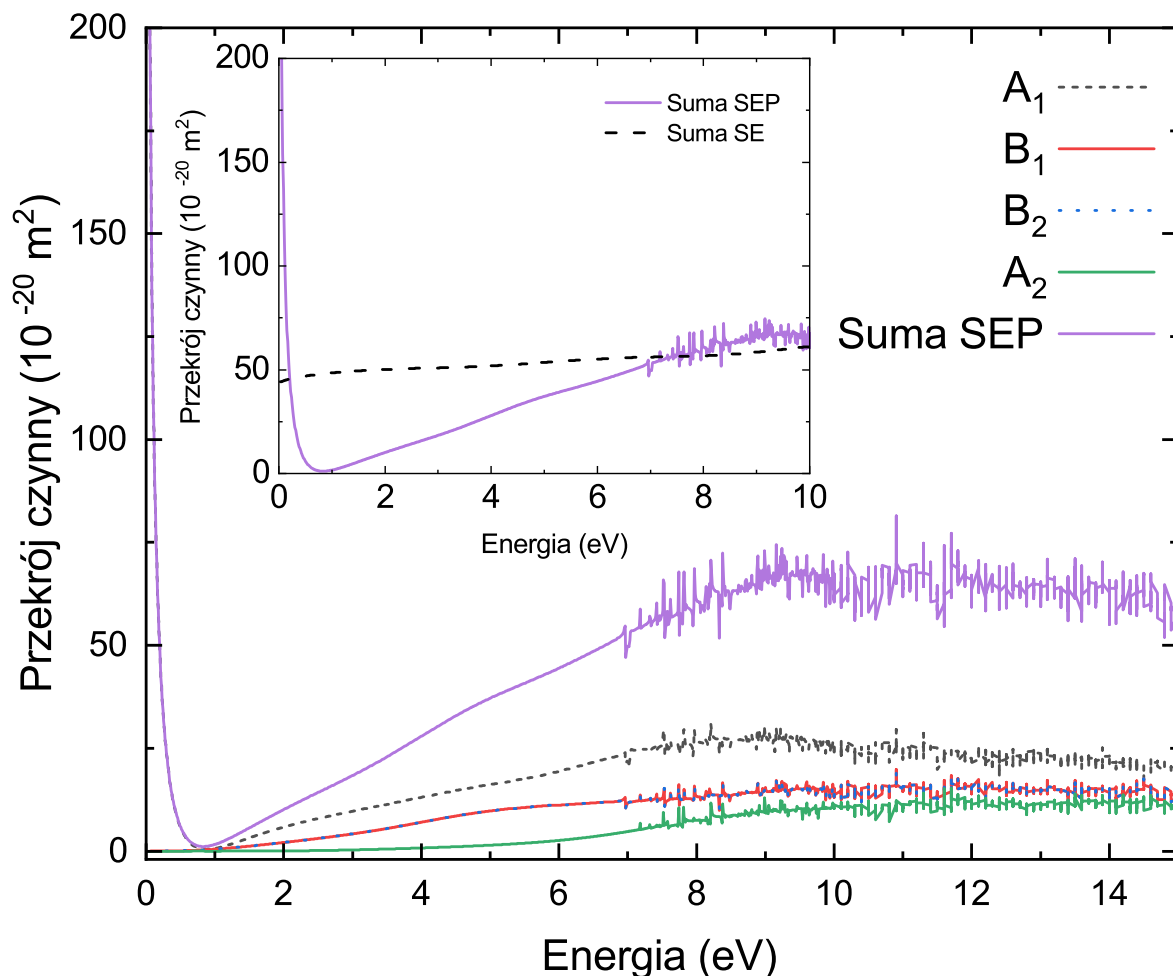
E (eV)	ECS (10^{-20} m^2)	E (eV)	ECS (10^{-20} m^2)	E (eV)	ECS (10^{-20} m^2)	E (eV)	ECS (10^{-20} m^2)
0,025	322,0	2,630	15,3	5,230	38,9	7,830	60,4
0,225	39,5	2,830	17,0	5,430	40,3	8,030	60,5
0,425	9,9	3,030	18,6	5,630	41,7	8,230	64,7
0,625	2,5	3,230	20,4	5,830	43,1	8,430	63,1
0,825	1,1	3,430	22,2	6,030	44,7	8,630	63,8
1,030	1,8	3,630	24,2	6,230	46,3	8,830	64,8
1,230	3,3	3,830	26,2	6,430	47,9	9,030	65,5
1,430	5,0	4,030	28,2	6,630	49,6	9,230	66,9
1,630	6,8	4,230	30,2	6,830	51,4	9,430	66,8
1,830	8,6	4,430	32,2	7,030	51,3	9,630	63,0
2,030	10,4	4,630	34,1	7,230	54,7	9,830	65,2
2,230	12,1	4,830	35,8	7,430	55,0	10,000	65,3
2,430	13,7	5,030	37,4	7,630	57,3		

Zarówno obliczone przekroje czynne jak i doświadczalny TCS wykazują wyraźne minimum przy energii rozpraszania bliskiej 1 eV. Na Rys. 5.0.3 przedstawiono wkład do przekroju czynnego pochodzący od fali s oraz odpowiadające mu przesunięcie fazowe. Przekrój czynny posiada ostre minimum przy energii równej 0.91 eV, zaś przesunięcie fazowe przy tej energii zmienia znak, co oznacza zmianę efektywnego oddziaływania z przyciągającego na odpychające. Zachowanie tego minimum jest zatem spójne z charakterystyką minimum Ramsauera-Townsenda. Analogiczny wynik otrzymała grupa prof. Bettegi przy użyciu metody SMC, co zostało opublikowane we wspólnej pracy [Tańska et al. 2022]. Ponadto przekroje czynne na Rys. 5.0.1 charakteryzują się silnym wzrostem w kierunku energii równej 0 eV, co jest spowodowane istnieniem stanu wirtualnego [Tańska et al. 2022]. W doświadczal-



Rysunek 5.0.1: Porównanie wyników doświadczalnych TCS i teoretycznych ECS wyznaczonych metodą R-macierzy i SMC dla cząsteczki TiCl_4 . [Tańska et al. 2022]

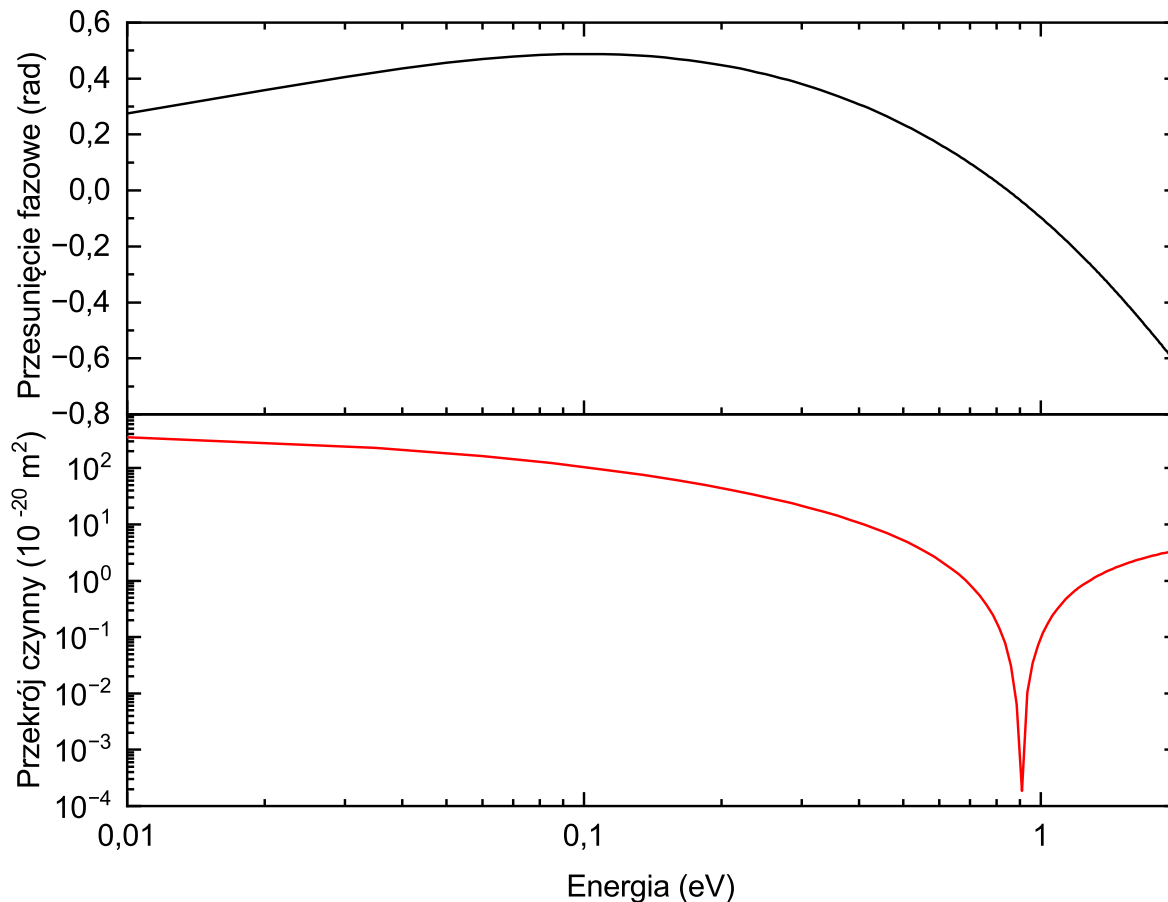
nym TCS powyżej energii występowania minimum zaobserwowano kilka struktur, które mogą być przejawem tworzenia się stanów rezonansowych: niewielki pik przy około 2,5 eV oraz szerokie maksimum w zakresie od około 3 eV do 12 eV. W tym przedziale energii można ponadto wyodrębnić trzy maksima lokalne przy 6,5 eV, 8 eV i 10 eV, natomiast rozkład tej struktury na funkcje typu Gaussa, po odjęciu oszacowanego wkładu od rozpraszania bezpośredniego, pozwala przypuszczać, że wskazane maksimum 3-12 eV może składać się z czterech szerokich struktur, zlokalizowanych przy 4,8 eV, 6,5 eV, 8 eV i 9,9 eV [Tańska et al. 2022]. Obie krzywe ECS (otrzymane metodą R-macierzy i SMC) wykazują niemal gładki przebieg w zakresie 1-7 eV, z niewielkimi zmianami nachylenia przy około 5 eV (w symetriach rozpraszania 2A_1 , 2B_1 i 2B_2 , co odpowiada symetrii 2T_2 w grupie T_d) oraz 6,5 eV (w symetrii 2A_1). Analiza macierzy opóźnień wskazuje na możliwość tworzenia się dwóch bar-



Rysunek 5.0.2: Rozkład przekroju czynnego otrzymanego metodą R-macierzy dla cząsteczki TiCl_4 na symetrię rozpraszania w grupie C_{2v} [Tańska et al. 2022].

dzo krótko żyjących stanów rezonansowych przy energiach 5,06 eV i 6,3 eV o szerokościach odpowiednio 4,49 eV i 3 eV. Odpowiadające stany rezonansowe zaobserwowano również przy 4,8 eV i 6,3 eV w teoretycznych wynikach otrzymanych metodą SMC przez zespół prof. Bettegi [Tańska et al. 2022].

Biorąc pod uwagę powyższe, zaproponowano, iż widoczna w otrzymanym metodą R-macierzy ECS szeroka struktura przy 5,06 eV odpowiada maksimum przy 4,5 eV w TCS, powstałym w dekompozycji krzywej na rozkłady Gaussa i powstaje przez przyłączenie elektronu na orbital $6t_2$. Zasugerowano również [Tańska et al. 2022], że odpowiada ona strukturze widocznej w ETS przy 3,6 eV oraz maksimum zaobserwowanych w widmach DEA przy 3,6 eV [Bjarnason et al. 2014] i 3,8 eV [Bennett et al. 1974]. Kolejny możliwy stan rezonansowy zlokalizowany przy 6,3 eV w ECS (zarówno w wynikach R-macierzy jak i SMC) przy-



Rysunek 5.0.3: Składowa przekroju czynnego odpowiadająca rozpraszaniu $s \rightarrow s$ oraz suma przesunięć fazowych w symetrii rozpraszania 2A_1 dla cząsteczki TiCl_4 .

porządkowano maksimum w całkowitym przekroju czynnym przy 6,5 eV, przy czym należy podkreślić że struktura w TCS jest znacznie bardziej wyraźna, niż w ECS, co może wskazywać na typ rezonansu o wzbudzeniu rdzeniowym [Tańska et al. 2022]. Ponadto analiza biegunów R-macierzy wykazała, że bieguny odpowiadające konfiguracjom $s.p.^1 \otimes 2e$ (LUMO) oraz $s.p. \otimes 4t_2$ (LUMO+1) są ujemne, co pozostaje w zgodności z wnioskami podanymi w pracy [Tossell et al. 1987] o stabilności pierwszych dwóch stanów anionu TiCl_4 .

Obliczone przekroje czynne na rozpraszanie sprężyste są, co do wartości, niższe niż doświadczalne TCS, przy czym różnica jest największa w minimum RT oraz powyżej 4 eV. Jak dyskutowano w [Tańska et al. 2022], rozbieżność ta może wynikać ze znaczącego wkładu do całkowitego przekroju czynnego pochodzącego od wzbudzeń wibracyjnych oraz elektronowych (powyżej progu wzbudzenia elektronowego wynoszącego 4,4 eV [Nakatsuji et al.

¹Symbolem $s.p.$ oznaczono konfigurację stanu podstawowego.

1992]), nie uwzględnionego w obliczeniach, a także z faktu znajdowania się na granicy stosowności metody R-macierzy. W celu poprawy zgodności należałoby podjąć eksperyment obliczeniowy, w którym (1) uwzględnia się procesy niesprężyste, oraz (2) dokonuje się opisu tarczy z wykorzystaniem bazy funkcyjnej zawierającej funkcje dyfuzyjne, ponieważ niektóre orbitale elektronowe TiCl_4 mają charakter Rydbergowski [Nakatsuji et al. 1992]. Nie zastosowano tych modyfikacji ze względu na brak odpowiednich zasobów obliczeniowych. Pomimo tych ograniczeń, prezentowane przekroje czynne dość dobrze odwzorowują wyniki doświadczalne pod względem jakościowym i ilościowym i znacznie ułatwiły ich interpretację. Tym samym potwierdzono użyteczność tak uzyskanych wyników teoretycznych w analizie struktur TCS.

Rozdział 6

Przekroje czynne na rozpraszanie elektronów na wybranych pochodnych węglowodorów zawierających grupę karbonylową

W tej części rozprawy przedstawiono całkowite przekroje czynne na rozpraszanie (TCS) wyznaczone doświadczalnie liniową metodą transmisyjną, oraz przekroje czynne na rozpraszanie sprężyste (ECS) obliczone za pomocą metody R-macierzy zaimplementowanej w programie UKRMol+ [Mašín et al. 2020]. Przedmiotem badań były wybrane cząsteczki o znaczeniu astrochemicznym z grupy alifatycznych pochodnych węglowodorów zawierających grupę C=O, oraz związki aromatyczne z podstawnikami o dużym powinowactwie elektronowym. W wyniku przeprowadzonych badań otrzymano całkowite przekroje czynne na rozpraszanie w zakresie energii od ułamkowych wartości elektronowolta do 300 eV dla trzech związków: mrówczanu metylu (HCOOCH_3) [Tańska et al. 2023], kwasu octowego (CH_3COOH) [Tańska et al. 2025] i aldehydu propionowego ($\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$). Wszystkie pomiary przeprowadzono w Laboratorium Fizyki Zderzeń Elektronowych działającym na Wydziale Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej na Politechnice Gdańskiej. Obliczenia przekroju czynnego na rozpraszanie sprężyste w zakresie niskich energii (< 15 eV) wykonano dla wspomnianych trzech węglowodorów a także dla acetaldehydu (CH_3CHO) i kwasu mrówkowego (HCOOH). Większość obliczeń wykonano na superkomputerze Tryton w Centrum

wadzano szczegółową analizę przekrojów czynnych, a w szczególności zaobserwowanych stanów rezonansowych, z wykorzystaniem metody R-macierzy i powiązanych technik obliczeniowych. Zestawienie badanych związków wraz z zakresami energii dla których wyznaczono doświadczalne i teoretyczne przekroje czynne zamieszczono w Tab. 6.1.3.

6.1 Doświadczalne i obliczone przekroje czynne na rozpraszanie na mrówczanie mtylu (HCOOCH_3), kwasie octowym (CH_3COOH) i aldehydzie propionowym ($\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$)

Niniejszy podrozdział poświęcony jest omówieniu wyników obliczeń i pomiarów przekrojów czynnych na rozpraszanie elektronów dla wybranych cząsteczek organicznych zawierających atom tlenu. Tlen, zgodnie z krzywą rozpowszechnienia pierwiastków we Wszechświecie jest po wodorze i helu trzeci w kolejności częstości występowania w przestrzeni międzygwiazdowej [Asplund et al. 2009]. Związki zawierające tlen (na przykład H_2O , CO , CH_3OH , CO_2 , H_2CO , HCOOH) obok metanu i amoniaku należą do głównych cząsteczek będących składnikami lodu pyłu międzygwiazdowego oraz pyłu kometarnego [Kabziński 2023].

Przedmiotem badań eksperymentalnych i obliczeniowych były wybrane cząsteczki zawierające grupę karbonylową: mrówczan metylu (HCOOCH_3), kwas octowy (CH_3COOH) oraz aldehydu propionowego ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$). Ponadto wykonano obliczenia dla dwóch małych związków, w kontekście rozpraszania elektronów już częściowo przebadanych i dość obszernie opisanych w literaturze, tj. dla kwasu mrówkowego (HCOOH) i acetaldehydu (CH_3CHO). W przypadku wymienionych powyżej cząsteczek obserwuje się wychwyt dysocjacyjny pod wpływem niskoenergetycznych elektronów [Feketeová et al. 2018; Pelc et al. 2002b,a; Szymańska et al. 2013; Sailer et al. 2003; Pelc et al. 2003, 2005], dlatego stanowią one interesujący obiekt badań astrochemicznych. Wybrane związki cechuje obecność wiązania $\text{C}=\text{O}$, izomeria strukturalna (CH_3COOH i HCOOCH_3), izomeria elektronowa (HCOOCH_3 , CH_3COOH , i $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$ oraz HCOOH i CH_3CHO) oraz wspólne grupy funkcyjne ($\text{C}=\text{O}$, $-\text{COOH}$, $-\text{CHO}$). Ponadto cząsteczki te posiadają stały moment dipolowy i charakteryzują się niskim stopniem symetrii. Z tego powodu wydają się istotnym obiektem badań możliwości oraz ograniczeń stosowanych metod obliczeniowych i doświadczalnych.

cząsteczka	zoptymalizowana geometria				parametry cząsteczki	parametry modelu
HCOOCH ₃ (mrówczan metylu)	C	1,3496	0,3927	0,0000	baza: 6-311G** d _{HF} = 1,90 D d = 1,77 D ^a n _e = 32	n _{VO} = 37
	O	0,0000	0,8839	0,0000		rdzeń: [1-4a']
	C	-0,9272	-0,0835	0,0000		l _{max} = 5
	O	-0,7073	-1,2689	0,0000		a = 18a ₀
	H	1,9796	1,2735	0,0000		a _g = 100a ₀
	H	1,5323	-0,2107	0,8847		
	H	1,5323	-0,2107	-0,8847		
	H	-1,9204	0,3731	0,0000		
	MP2/cc-pVTZ ^a					
CH ₃ COOH (kwas octowy)	C	1,0567	-0,9185	0,0000	baza: 6-311G** d _{HF} = 1,87 D d = 1,74 D ^a n _e = 32	n _{VO} = 42
	C	0,0000	0,1578	0,0000		rdzeń: [1-4a']
	O	0,1952	1,3561	0,0000		l _{max} = 5
	H	2,0518	-0,4572	0,0000		a = 18a ₀
	H	0,9335	-1,5579	0,8878		a _g = 100a ₀
	H	0,9335	-1,5579	-0,8878		
	O	-1,2466	-0,3865	0,0000		
	H	-1,8476	0,3803	0,0000		
	MP2/cc-pVDZ ^a					
C ₂ H ₅ CHO (aldehyd propionowy)	C	1,4426	0,4461	0,0000	baza: 6-311G** d _{HF} = 3,05 D d = 2,52 D ^a n _e = 32	n _{VO} = 30
	C	0,0000	0,9168	0,0000		rdzeń: [1-4a']
	C	-0,9954	-0,2078	0,0000		l _{max} = 5
	O	-0,6998	-1,3851	0,0000		a = 18a ₀
	H	2,1255	1,2924	0,0000		a _g = 100a ₀
	H	1,6471	-0,1648	0,8758		
	H	1,6471	-0,1648	-0,8758		
	H	-0,2237	1,5430	0,8683		
	H	-0,2237	1,5430	-0,8683		
	H	-2,0569	0,1013	0,0000		
MP2/cc-pVTZ ^a						

Kontynuacja Tabeli 6.1.1						
cząsteczka	zoptymalizowana geometria				parametry cząsteczki	parametry modelu
HCOOH (kwas mrówkowy)	H	0,0000	0,4211	0,0000	baza: 6-311G** $d_{HF} = 1,61 \text{ D}$ $d = 1,41 \text{ D}^a$ $n_e = 24$	$n_{\text{VO}} = 23$
	C	-1,0343	-0,4392	0,0000		rdzeń: [1-3a']
	O	1,1620	0,1084	0,0000		$l_{\text{max}} = 5$
	O	-0,3778	1,4459	0,0000		$a = 18a_0$
	H	-0,6433	-1,3264	0,0000		$a_g = 100a_0$
	MP2/cc-pVTZ ^a					
CH ₃ CHO (acetaldehyd)	C	0,0000	0,4643	0,0000	baza: 6-311G** $d_{HF} = 3,18 \text{ D}$ $d = 2,75 \text{ D}^a$ $n_e = 24$	$n_{\text{VO}} = 25$
	C	-0,9422	-0,7150	0,0000		rdzeń: [1-3a']
	O	1,2154	0,3782	0,0000		$l_{\text{max}} = 5$
	H	-0,5040	1,4660	0,0000		$a = 18a_0$
	H	-0,3737	-1,6561	0,0000		$a_g = 100a_0$
	H	-1,5963	-0,6660	0,8876		
	H	-1,5963	-0,6660	-0,8876		
	MP2/cc-pVDZ ^a					

^a[NIS 2022]

6.1.1 Mrówczan metylu (HCOOCH_3), kwas octowy (CH_3COOH) i aldehyd propionowy ($\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$)

Mrówczan metylu (HCOOCH_3), jako najprostszy ester i pochodna kwasu mrówkowego, ma istotne znaczenie w badaniach podstawowych oddziaływania elektronów z cząsteczkami. Cząsteczka mrówczanu metylu została po raz pierwszy odkryta w przestrzeni międzygwiazdowej już w 1975 roku w obłoku molekularnym Sgr B2 [Brown et al. 1975; Churchwell and Winnewisser 1975]. Od tamtej pory został on zidentyfikowany również w wielu innych ciałach niebieskich różnego rodzaju, takich jak gorące zagęszczone obłoki (Orion-KL [Favre et al. 2011]) i ich mało masywne odpowiedniki (NGC1333-IRAS4B oraz NGC1333-IRAS2A [Bottinelli et al. 2007], obszary formowania gwiazd (L1689B [Bacmann et al. 2012], TMC-1 CP [Soma et al. 2018]), lodowe ziarna NGC 1333-IRAS 2A [Rocha et al. 2024], oraz w wypływie molekularnym wokół protogwiazdy L1157 [Arce et al. 2008]. Mrówczan metylu wykryto również w kometach, takich jak Hale-Bopp [Bockelée-Morvan et al. 2000] oraz Lovejoy [Biver et al. 2015]. Przewiduje się, że występuje on powszechnie także na innych ciałach tego typu, choć jego detekcja jest utrudniona [Modica et al. 2012].

Wśród możliwych ścieżek syntezy mrówczanu metylu wskazuje się przede wszystkim

reakcje addycji na powierzchni cząstek pyłu [Ishibashi et al. 2021]. Proponuje się także modele obejmujące reakcje w fazie gazowej [Taquet et al. 2016]. Większość eksperymentów symulujących syntezę HCOOCH_3 na powierzchni ziaren lodu międzygwiazdowego polega na napromieniowaniu cienkich zestalonych warstw metanolu (CH_3OH), lub mieszanin tlenku węgla (II) i metanolu ($\text{CO}:\text{CH}_3\text{OH}$). W badaniach tych jako źródła energii wykorzystywano fotony z zakresu UV i VUV [Gerakines et al. 1996; Paardekooper et al. 2016], ciężkie jony [De Barros et al. 2011], wysokoenergetyczne elektrony [Bennett and Kaiser 2007], protony [Modica and Palumbo 2010] i niskoenergetyczne elektrony [Schmidt et al. 2021; Boyer et al. 2016]. Motywację przy wyborze substratu stanowiła powszechność metanolu jako jednego z głównych składników lodowych płaszczy wokół pyłu oraz obserwowana korelacja między występowaniem metanolu a mrówczanem metylu [Ishibashi et al. 2021; Yang et al. 2021]. Wykazano jednak, że w przypadku fotolizy dodatek lodu wodnego znacząco zwiększa efektywność syntezy HCOOCH_3 i lepiej odwzorowuje koncentrację tego związku w obszarach międzygwiazdowych [Ishibashi et al. 2021]. W gorącym rdzeniu Sgr B2(N)-LMH odkryto trzy izomery strukturalne $\text{C}_2\text{O}_2\text{H}_4$: mrówczan metylu (HCOOCH_3), kwas octowy (CH_3COOH) i aldehyd glikolowy (HOCH_2CHO), przy czym koncentracja mrówczanu znacznie przewyższała pozostałe dwa związki. Ponadto związki te znacząco różniły się rozkładem przestrzennym w źródle [Hollis et al. 2001; Bennett and Kaiser 2007]. Z przeprowadzonej analizy na dziesięciu grupach izomerów [Etim et al. 2018] wynikało, że związki zawierające szkielet C–C–O są bardziej trwałe i powszechne w kosmosie niż związki z układem atomów C–O–C. Izomery $\text{C}-2\text{H}_4\text{O}_2$ łamią tę regułę, stąd prawdopodobnie decydującym aspektem w ich syntezie jest kinetyka zachodzących reakcji, a nie termodynamika. W eksperymencie przeprowadzonym przez Chuang i współprac. [Chuang et al. 2017] wykazano zależność względnej koncentracji izomerów od typu procesu (napromieniowanie UV lub addycja), któremu poddawana jest mieszanina $\text{CO}:\text{CH}_3\text{OH}$, wskazując, że względna koncentracja może zostać wykorzystana do oznaczania historii lodu międzygwiazdowego. Inną możliwą przyczyną różnic w występowaniu izomerów jest odmienny charakter ich oddziaływania z materią międzygwiazdową, z uwzględnieniem niskoenergetycznych elektronów [Feketeová et al. 2018].

Kwas octowy (CH_3COOH), obok wspomnianego już Sgr B2(N)-LMH [Mehringer et al. 1997], został odkryty w kilku innych gorących rdzeniach, na przykład $G34.3 + 0.2$ [Remijan et al. 2003] oraz $W51e2$ [Remijan et al. 2002], a także w regionie małomasywnej pro-

togwiazdy IRAS 16293-2422 [Cazaux et al. 2003]. Częsteczkę wykryto również w komecie 67P/Churyumov–Gerasimenko [Altwegg et al. 2017] oraz wskazano na prawdopodobne występowanie w lodowych ziarnach NGC 1333-IRAS 2A [Rocha et al. 2024]. Podobnie jak w Sgr B2(N)-LMH, w niektórych z wymienionych obiektów koncentracja CH_3COOH jest znacznie niższa niż HCOOCH_3 [Remijan et al. 2003, 2002; Cazaux et al. 2003]. Choć na początku proponowano reakcje w fazie gazowej jako ścieżki syntezy kwasu octowego, Mehringer i in. [Mehringer et al. 1997] i Ramijan [Remijan et al. 2002] pokazali, że w fazie gazowej nie jest nie są one wystarczająco efektywne. Następnie Bergantini i współprac. [Bergantini et al. 2018] zasugerowali syntezę w lodzie niepolarnym ($\text{CH}_4:\text{CO}_2$) przy bombardowaniu elektronami o energii 5 keV. Kleimeier i in. [Kleimeier et al. 2020], również napromieniowując warstwę elektronami 5 keV, zaobserwowali formowanie się kwasu octowego w lodzie $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{CHO}$, wskazując, że nie wykryto innych izomerów $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$. Zasugerowano więc, że ta mieszanina polarna powoduje selektywność syntezy ze względu na izomerię strukturalną.

Aldehyd propionowy ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$) zaobserwowano, podobnie jak kwas octowy i mrówczan metylu, w obłoku Sgr B2(N)-LMH [Hollis et al. 2004], w protogwieździe IRAS 16293-2422B [Lykke et al. 2017], a także stosunkowo niedawno w zimnym obłoku molekularnym TMC-1 [Agúndez et al. 2023]. W widmie fragmentacji próbki z komety 67P/Churyumov–Gerasimenko zidentyfikowano rozkład intensywności charakterystyczny dla propanalu, choć jednoznaczne odróżnienie od acetonu nie było możliwe i wskazano na prawdopodobne występowanie obu tych związków [Schuhmann et al. 2019]. Ponieważ obok propanalu w tych samych źródłach obserwowane są jego nienasycone analogi - propenal ($\text{CH}_2=\text{CHCHO}$) [Hollis et al. 2004; Manigand et al. 2021; Agúndez et al. 2021] i propynal ($\text{HC}\equiv\text{CCHO}$) [Irvine et al. 1988] - interesujące są ścieżki syntezy tych związków poprzez reakcje addycji atomu wodoru [Zasimov et al. 2025]. Częsteczka $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$ została także zaobserwowana w eksperymencie astrochemicznym polegającym na bombardowaniu elektronami lodu $\text{CO}:\text{CH}_4$ i $\text{CO}:\text{C}_2\text{H}_6$ [Abplanalp et al. 2016] oraz lodu $\text{CH}_4:\text{CH}_3\text{CHO}$ [Singh et al. 2022]. W ramach programu CoCCoA (ang. *Complex Chemistry in hot Cores with ALMA*) wykazano, że w kilkunastu przebadanych źródłach liczebności aldehydów, w tym propanalu, są niższe niż liczebności węglowodorów zawierających tlen i takie same liczby atomów węgla [Chen et al. 2025], jako możliwą przyczynę wskazując efektywniejsze ścieżki rozpadu aldehydów.

Oddziaływania elektronów z HCOOCH_3 , CH_3COOH i $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$ były badane zarówno

eksperymentalnie, jak i teoretycznie. Feketeová i współprac. [Feketeová et al. 2018], za pomocą monochromatora elektronowego wysokiej rozdzielczości i kwadrupolowego spektrometru masowego, zbadali procesy DEA zachodzące dla cząsteczki mrówczanu metylu. W literaturze dostępne są także widma EEL (ang. *electron energy-loss*) w zakresie wzbudzeń wibracyjnych zmierzone za pomocą spektrometru elektrostatycznego z hemisferycznym monochromatorem oraz absolutne przekroje czynne na DEA wraz z analizą teoretyczną stanu rezonansowego [TP et al. 2020] dla HCOOCH_3 . W pracy de Souza i współprac. [de Souza et al. 2016] przedstawiono wyniki pomiarów przekrojów czynnych na rozpraszanie elektronów na HCOOCH_3 , uzyskane techniką względnego przepływu, dla zderzeń sprężystych w zakresie średnich i wysokich energii (30-1000 eV), a także teoretyczne przekroje na rozpraszanie sprężyste i niesprężyste obliczone przy użyciu metody molekularnego zespolonego potencjału optycznego (MCOP) w połączeniu z przybliżeniem Padé [Gianturco et al. 1995], dla zakresu energii 1–500 eV. Po opublikowaniu naszej pracy [Tańska et al. 2023] ukazały się również obliczenia przekrojów na rozpraszanie sprężyste i wzbudzenie elektronowe metodą R-macierzy za pomocą programu Quantemol [Cooper et al. 2019] w zakresie 0,1-20 eV [Bhavsar et al. 2024b]. Poza wynikami pomiarów przedstawionymi w niniejszej pracy [Tańska et al. 2023], jedynymi dostępnymi badaniami dotyczącymi całkowitych przekrojów czynnych są teoretyczne obliczenia wykonane przez de Souza i współpracowników [de Souza et al. 2016].

Wśród dostępnych w literaturze badań dla cząsteczki kwasu octowego należy wymienić widma wychwyty dysocjacyjnego [Sailer et al. 2003; Pelc et al. 2003, 2005; Prabhudesai et al. 2008; Chakraborty et al. 2024], a także widma EEL w zakresie wzbudzeń elektronowych [Limão-Vieira et al. 2006; Ari and Güven 2000]. Ponadto Ono i współprac. [Ono et al. 1968] oraz Kambara [Kambara 1950] opublikowali widma spektroskopii mas fragmentów powstałych w zderzeniach elektronów z cząsteczkami CH_3COOH . Widma masowe dla elektronów 100 eV zostały opublikowane także w pracy [Rahman and Krishnakumar 2012] wraz z absolutnymi przekrojami czynnymi na jonizację w zakresie do 500 eV zmierzonymi za pomocą układu ze spektrometrem masowym typu *time-of-flight*. W literaturze znaleźć można także przekroje czynne na jonizację obliczone metodą BEB [Możejko 2007] oraz SCOP [Bhutadia et al. 2012]. Wśród badań poświęconych oddziaływaniomiskoenergetycznym elektronów z CH_3COOH należy wymienić wspomnianą już publikację zawierającą przekroje czynne otrzymane metodą R-macierzy [Bhavsar et al. 2024b], które ukazały się po wysłaniu

Dane dotyczące oddziaływań aldehydu propionowego z elektronami są w literaturze nieliczne. Dostępne są przekroje czynne na jonizację obliczone za pomocą metody SCOP [Gupta and Antony 2014] a także algorytmów uczenia maszynowego [Harris and Nepomuceno 2024]. Christophorou i Christodoulides [Christophorou and Christodoulides 1969] wyznaczyli także średnie przekroje czynne na przekazanie pędu na podstawie prędkości dryfu elektronów w zakresie energii termicznych.

W Tab. 6.1.2 zestawiono informacje dotyczące czystości badanych próbek i ich producentów dla związków dla których wykonano pomiary całkowitego przekroju czynnego.

Tabela 6.1.2: Zestawienie czystości związków dla których wykonano pomiary całkowitego przekroju czynnego.

związek	czystość	producent
mróczan metylu (HCOOCH_3)	$\geq 99,5\%$	CPAchem
kwas octowy (CH_3COOH)	$> 99,8\%$	Sigma-Aldrich
aldehyd propionowy ($\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$)	$> 99\%$	Chemat

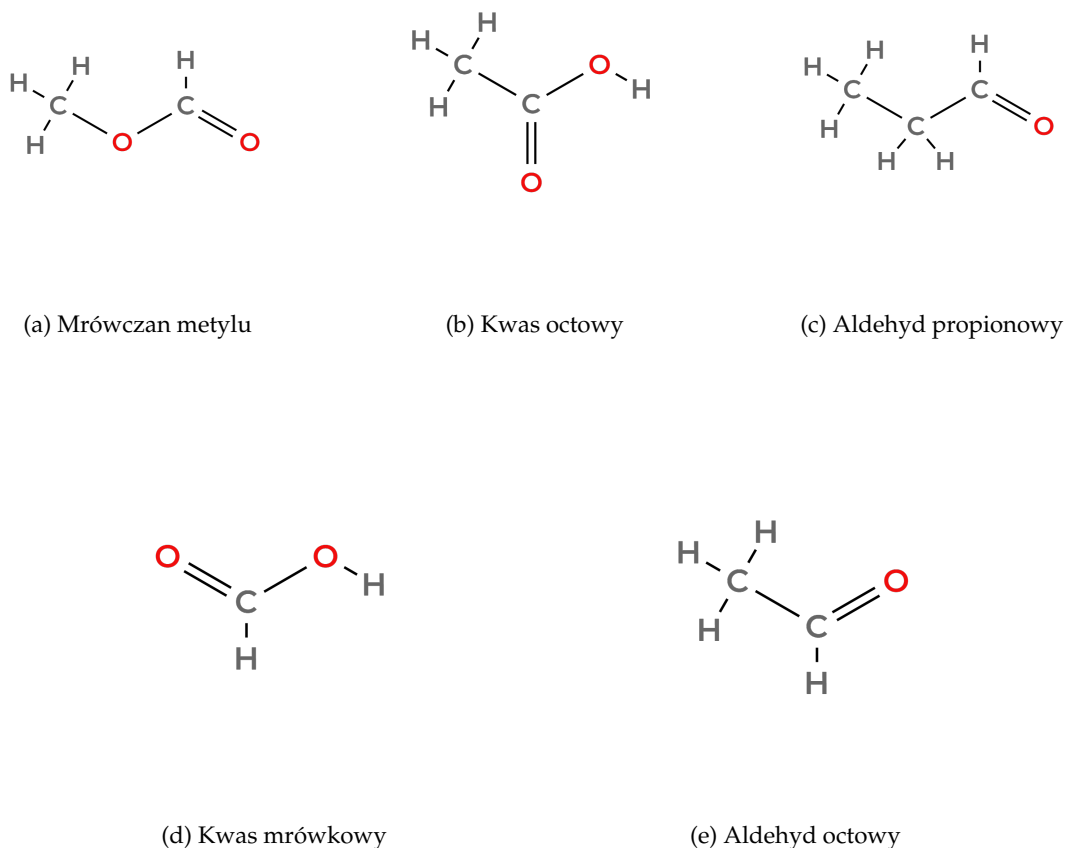
Całkowity przekrój czynny. Analiza wyników w zakresie średnich i wysokich energii (20-300 eV)

Wyniki pomiarów całkowitego przekroju czynnego w zależności od energii rozpraszanych elektronów dla trzech związków: mrówczanu metylu (HCOOCH_3) [Tańska et al. 2023], kwasu octowego (CH_3COOH) [Tańska et al. 2025] i aldehydu propionowego ($\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$) [Tańska et al. 2023] przedstawiono w Tab. 6.1.6, 6.1.5 i 6.1.4 oraz na Rys. 6.1.2. Zakresy energii w których przeprowadzono pomiary dla trzech badanych cząsteczek zestawiono w Tab. 6.1.3.

Tabela 6.1.3: Zakresy energii dla których wykonano pomiary całkowitego przekroju czynnego.

związek	zakres energii
mrówczan metylu (HCOOCH_3)	od 0,2 eV do 300 eV
kwas octowy (CH_3COOH)	od 0,4 eV do 300 eV
aldehyd propionowy ($\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$)	od 0,6 eV do 300 eV

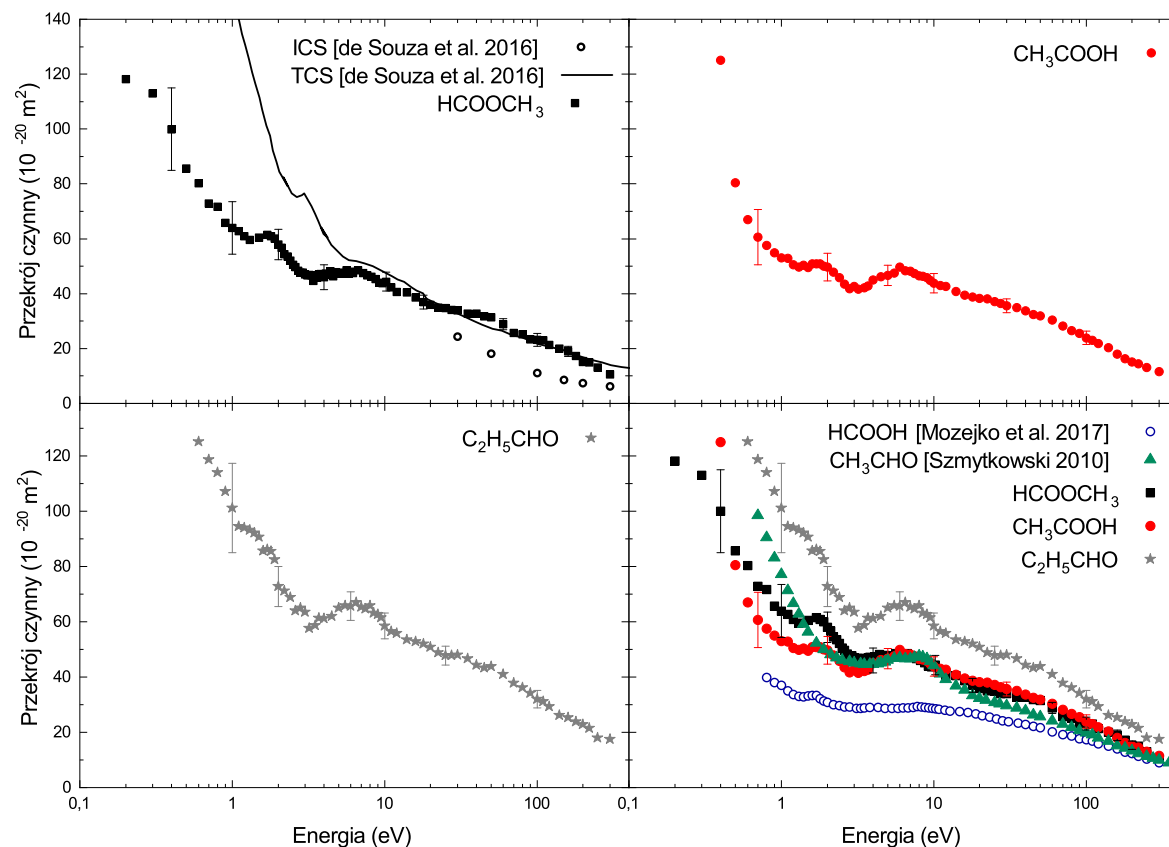
Na Rys. 6.1.1a-6.1.1c zamieszczono wzory strukturalne tych cząsteczek (Rys. 6.1.1a-6.1.1c). Wszystkie trzy badane związki posiadają wiązanie $\text{C}=\text{O}$ i tę samą liczbę elektronów, są alifatyczne i mają zbliżone rozmiary geometryczne, ponadto mrówczan metylu i kwas octowy są izomerami strukturalnymi. Oczekuje się zatem podobieństw pomiędzy zależnościami energetycznymi zmierzonych całkowitych przekrojów czynnych. W przebiegu funkcji TCS od energii rozpraszanego elektronu można wskazać dwa maksima. Pierwsze maksimum zlokalizowane jest w zakresie energii zderzenia z zakresu od 1 do 2 eV. Jak zostanie to uzasadnione w dalszej części pracy, z dużym prawdopodobieństwem można przyjąć, że jest ono związane z rozpraszaniem rezonansowym z udziałem stanu rezonansowego o charakterze antywiążącym π^* na wiązaniu $\text{C}=\text{O}$. Kolejne wspólne dla badanych cząsteczek, stosunkowo szerokie maksimum ulokowane pomiędzy 4 eV a 10 eV. Strukturę tę można wiązać z występowaniem stanu rezonansowego o charakterze σ^* , występującym dla wielu cząsteczek organicznych w tym zakresie energii [Szymtkowski et al. 2014b, 2016; Rawat et al. 2010; Allan and Andric 1996]. Poniżej 1 eV, wraz ze spadkiem energii rozpraszanego elektronu, wartości całkowitego przekroju czynnego znacznie wzrastają ze względu na oddziaływanie dalekozasięgowe rozpraszanych elektronów ze stałymi momentami dipolowymi cząsteczek, o wartościach [NIS 2022] 1,70 D, 1,77 D i 2,52 D odpowiednio dla kwasu CH_3COOH ,



Rysunek 6.1.1: Wzory strukturalne badanych cząsteczek.

HCOOCH_3 i $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$ (Tab. 6.1.1). Dalsza część analizy wyników eksperymentalnych w zakresie niskich (< 15 eV) energii została przedstawiona w kolejnym podrozdziale wraz z jej interpretacją opartą w dużej mierze na wynikach przeprowadzonych obliczeń teoretycznych.

Według naszej wiedzy jedyne dostępne dane eksperymentalne, do których można odnieść się w celach porównawczych, dla badanych związków, to (scałkowane) różniczkowe przekroje czynne (DCS) na sprężyste rozproszenie elektronów, zmierzone przez de Souza i współprac. [de Souza et al. 2016] dla HCOOCH_3 . Wyznaczone w prezentowanej pracy wartości TCS są wyższe niż scałkowane DCS (Rys. 6.1.2). Jest tak, ponieważ w porównywanym zakresie energii 30-1000 eV procesy niesprężyste mają istotny wkład w przekrój czynny. Przedstawione w tej samej pracy [de Souza et al. 2016] teoretyczne całkowite przekroje czynne, otrzymane metodą MCOP, powyżej 10 eV są w bardzo dobrej zgodności z



Rysunek 6.1.2: Całkowite przekroje czynne otrzymane dla cząsteczki mrówczanu metylu (HCOOCH_3) [Tańska et al. 2023], kwasu octowego (CH_3COOH) [Tańska et al. 2025] i aldehydu propionowego ($\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$) [Tańska et al. 2023].

prezentowanymi tutaj zmierzonymi całkowitymi przekrojami czynnymi (Rys. 6.1.2).

Dla energii zderzenia powyżej 10 eV, zależności energetyczne całkowitego przekroju czynnego dla mrówczanu metylu (HCOOCH_3) oraz kwasu octowego (CH_3COOH) niemal się pokrywają, natomiast wartość TCS dla $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$ jest wyższa od TCS wyznaczonych dla pozostałych związków w całym zakresie energii. Źródłem tej różnicy w wartościach TCS, malejącej wraz ze wzrostem energii rozpraszania, jest różnica w rozmiarach grup funkcyjnych obecnych w badanych związkach. Pod względem rozmiarów geometrycznych grupa $-\text{CH}_3$ jest większa niż $-\text{OH}$ i w konsekwencji całkowity przekrój czynny dla CH_3CHO jest wyższy niż dla HCOOH , por. Rys. 6.1.3a oraz [Szmytkowski 2010] i [Możejko et al. 2017]. Podobnego efektu można zatem oczekiwać dla cząsteczek metylowanych. Bliskie wartości TCS dla HCOOCH_3 oraz CH_3COOH są związane z efektem izomerii strukturalnej. Przy wysokich energiach rozpraszania elektronu (> 100 eV) długość stowarzyszonej z nim fali de

Tabela 6.1.4: Wyniki pomiarów całkowitego przekroju czynnego (TCS) na rozpraszanie elektronów na cząsteczkach HCOOCH_3 [Tańska et al. 2023]

E (eV)	TCS (10^{-20} m^2)	E (eV)	TCS (10^{-20} m^2)	E (eV)	TCS (10^{-20} m^2)	E (eV)	TCS (10^{-20} m^2)
0,2	118,11	2,6	49,73	5,4	47,62	30	33,94
0,3	113,00	2,7	48,35	5,6	48,55	35	32,73
0,4	99,94	2,8	47,71	5,8	47,36	40	32,71
0,5	85,67	2,9	47,71	6,0	47,99	45	31,77
0,6	80,30	3,0	47,03	6,2	47,56	50	31,44
0,7	72,82	3,1	46,75	6,7	48,5	60	28,86
0,8	71,72	3,2	46,83	7,2	47,51	70	25,72
0,9	65,74	3,3	46,72	7,7	46,70	80	25,17
1,0	63,91	3,4	44,64	8,2	46,08	90	23,30
1,1	62,73	3,5	46,27	8,7	45,25	100	23,19
1,2	60,91	3,6	45,81	9,2	44,03	110	23,01
1,3	59,51	3,7	46,96	9,7	43,74	120	21,36
1,5	60,47	3,8	47,20	10,2	44,40	140	19,97
1,7	61,52	3,9	46,30	11	42,28	160	18,96
1,8	60,91	4,0	45,98	12	40,65	180	17,23
1,9	60,06	4,1	47,38	14	40,48	200	15,33
2,0	57,94	4,2	46,78	16	38,68	220	15,01
2,1	56,71	4,4	48,13	18	36,96	250	13,02
2,2	54,43	4,6	46,39	20	35,89	300	10,58
2,3	53,47	4,8	47,83	22,5	34,92		

Broglie’a staje się pomijalna w porównaniu z długościami cząsteczki. Stąd proces zderzeniowy można, w przybliżeniu, opisać jako sumę rozpraszania na poszczególnych atomach należących do cząsteczki (patrz rozdz. 2.3.2). Efekt ten obserwuje się z dobrym przybliżeniem również dla niższych energii [Szmytkowski et al. 2009], mimo faktu iż przybliżenie to staje się coraz mniej zasadne. Wykorzystując otrzymane w naszym laboratorium całkowite przekroje czynne, sprawdzono działanie reguły addytywności dla aldehydu propionowego. W tym celu przybliżono wartość przekroju czynnego dla $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$ jako sumę TCS dla CH_3CHO i grupy CH_2 :

$$\sigma_{\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}} = \sigma_{\text{CH}_3\text{CHO}} - \sigma_{\text{H}} + \sigma_{\text{CH}_3}, \quad (6.1.1)$$

Tabela 6.1.5: Wyniki pomiarów całkowitego przekroju czynnego (TCS) na rozpraszanie elektronów na cząsteczkach CH_3COOH [Tańska et al. 2025]

E (eV)	TCS (10^{-20} m^2)	E (eV)	TCS (10^{-20} m^2)	E (eV)	TCS (10^{-20} m^2)	E (eV)	TCS (10^{-20} m^2)
0,4	125,00	2,2	47,80	8,5	46,28	45	32,47
0,5	80,48	2,4	45,89	9,0	45,90	50	31,82
0,6	66,95	2,6	43,43	9,5	44,88	60	30,35
0,7	60,60	2,8	41,72	10	43,87	70	28,16
0,8	57,54	3,0	42,66	11	43,04	80	26,60
0,9	54,94	3,2	41,55	12	42,66	90	25,52
1,0	52,97	3,5	42,11	14	40,87	100	23,90
1,1	52,91	3,7	42,73	16	39,50	110	23,05
1,2	50,57	4,0	44,94	18	38,75	120	21,85
1,3	49,77	4,5	46,14	20	38,21	140	20,33
1,4	50,32	5,0	46,66	22,5	38,07	160	18,01
1,5	49,47	5,5	47,54	25	37,16	180	16,23
1,6	50,78	6,0	49,77	27,5	36,35	200	15,07
1,7	50,81	6,5	48,36	30	35,60	220	14,48
1,8	50,80	7,0	48,14	35	34,95	250	13,02
1,9	49,95	7,5	47,42	40	33,75	300	11,55
2,0	49,72	8,0	46,54	45	32,47	–	–

gdzie jako $\sigma_{\text{CH}_3\text{CHO}}$ przyjęto dane z [Szmytkowski 2010], natomiast σ_{H} i σ_{CH_3} przybliżono odpowiednio jako połowę przekroju dla wodoru cząsteczkowego [Szmytkowski et al. 1996] oraz dla etanu [Szmytkowski and Krzysztofowicz 1995]. Analogiczna analiza została przeprowadzona w [Tańska et al. 2023] dla mrówczanu metylu i ma bezpośrednie zastosowanie w odniesieniu do kwasu octowego. Wyniki obu analiz przedstawiono na Rys. 6.1.3a wraz z całkowitymi przekrojami czynnymi dla omawianych cząsteczek. Przybliżony za pomocą reguły addytywności TCS dla aldehydu propionowego nieco odbiega od wartości eksperymentalnych, co może świadczyć o ograniczeniach reguły addytywności. W celu dalszej weryfikacji przyczyny rozbieżności, na Rys. 6.1.3b porównano całkowity przekrój czynny dla $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$ z TCS otrzymanym dla izomerów strukturalnych cząsteczki: acetonu $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ [Szmytkowski 2010] oraz oksetanu (*c*– $(\text{CH}_2)_3\text{O}$) [Szmytkowski et al. 2009]. Z rysunku 6.1.3b wynika, że przekrój czynny dla aldehydu propionowego odbiega od odpowiednich wartości dla jego izomerów i różnica TCS nieco przekracza sumę niepewności pomiarowych, można

Tabela 6.1.6: Wyniki pomiarów całkowitego przekroju czynnego (TCS) na rozpraszanie elektronów na cząsteczkach C₂H₅CHO [Tańska et al. 2023]

E (eV)	TCS (10 ⁻²⁰ m ²)	E (eV)	TCS (10 ⁻²⁰ m ²)	E (eV)	TCS (10 ⁻²⁰ m ²)	E (eV)	TCS (10 ⁻²⁰ m ²)
0,6	125,10	2,4	68,82	8,5	63,15	45	43,36
0,7	118,70	2,6	63,98	9,0	62,71	50	43,77
0,8	114,00	2,8	65,05	9,5	61,46	60	41,05
0,9	107,20	3,0	63,50	10	58,51	70	37,88
1,0	101,20	3,2	57,63	11	56,51	80	36,09
1,1	94,42	3,5	58,70	12	55,84	90	34,18
1,2	93,97	3,7	61,40	14	53,57	100	32,04
1,3	93,16	4,0	61,23	16	52,87	110	31,11
1,4	92,13	4,5	62,03	18	51,93	120	29,37
1,5	90,70	5,0	64,95	20	50,82	140	26,12
1,6	85,63	5,5	65,88	22,5	48,85	160	25,27
1,7	86,20	6,0	65,62	25	47,77	180	23,88
1,8	85,52	6,5	67,06	27,5	47,90	200	22,86
1,9	82,51	7,0	65,38	30	47,93	220	21,47
2,0	72,76	7,5	64,65	35	46,70	250	18,02
2,2	71,15	8,0	65,86	40	44,35	300	17,45

zatem stwierdzić, że w tym przypadku na przekrój ma wpływ nie tylko skład atomowy cząsteczki.

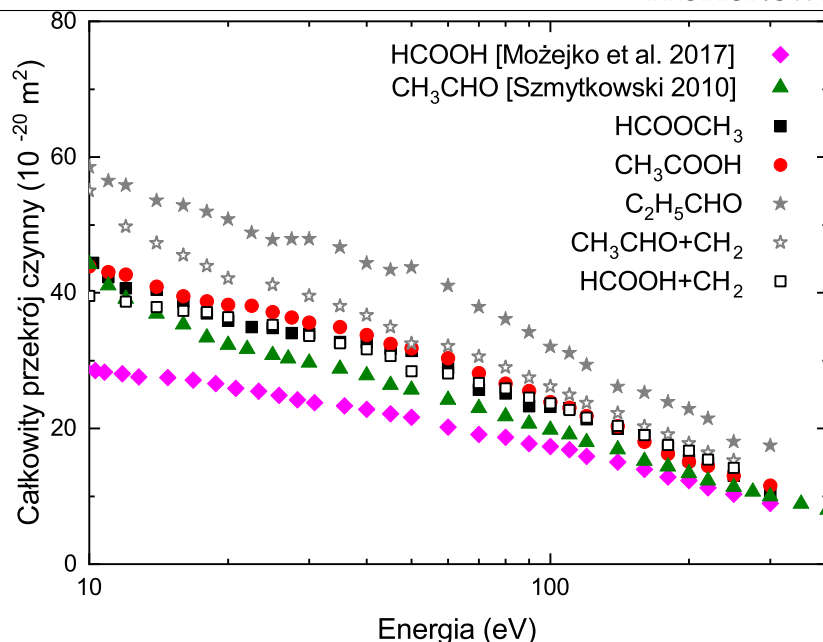
Obliczone przekroje czynne na rozproszenie sprężyste. Analiza wyników ECS i TCS w zakresie niskich energii (<15 eV)

Wyniki obliczeń przekrojów czynnych na rozproszenie sprężyste (ECS), wykonanych metodą R-macierzy w modelu SEP, wraz z eksperymentalnymi TCS oraz danymi dostępnymi w literaturze przedstawiono w Tab. 6.1.6, 6.1.8, 6.1.7 oraz na Rys. 6.1.4. Najważniejsze parametry metody zastosowane w obliczeniach zamieszczono w Tab. 6.1.1. We wszystkich obliczeniach wykonanych w ramach tej pracy do opisu *continuum* wykorzystano orbitale typu Gaussa o współczynnikach podanych w pracach [Tarana and Tennyson 2008a] dla $l \leq 4$ oraz [Loupas and Gorfinkiel 2019] dla $l = 5$. Podobnie jak w przypadku TCS, wszystkie

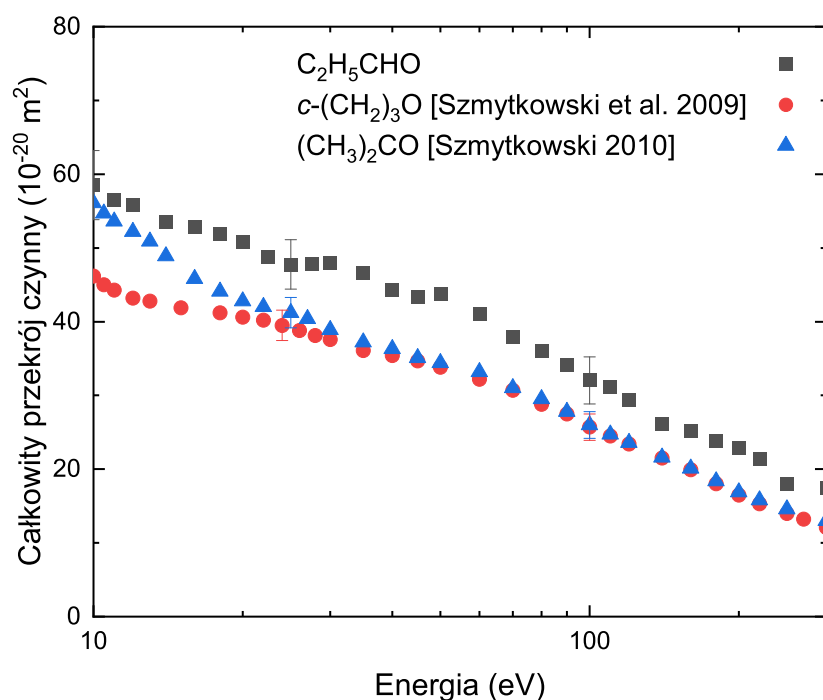
Tabela 6.1.7: Przekroje czynne na sprężyste rozpraszanie elektronów (ECS) na cząsteczce HCOOCH_3 [Tańska et al. 2023]

E (eV)	ECS (10^{-20} m^2)	E (eV)	ECS (10^{-20} m^2)	E (eV)	ECS (10^{-20} m^2)	E (eV)	ECS (10^{-20} m^2)
0,1	344,17	1,7	55,63	4,8	31,85	8,2	35,64
0,2	170,72	1,75	59,60	5,0	32,04	8,4	35,55
0,3	115,97	1,8	57,88	5,2	32,28	8,6	35,42
0,4	89,49	2,0	40,67	5,4	32,56	8,8	35,27
0,5	74,00	2,2	35,27	5,6	32,88	9,0	35,10
0,6	63,88	2,4	33,25	5,8	33,23	9,5	34,62
0,7	56,79	2,6	32,27	6,0	33,60	10,0	34,05
0,8	51,59	2,8	31,76	6,2	33,99	10,5	33,46
0,9	47,64	3,0	31,49	6,4	34,36	11,0	32,29
1,0	44,59	3,2	31,36	6,6	34,71	11,5	31,57
1,1	42,22	3,4	31,32	6,8	35,02	12,0	31,66
1,2	40,44	3,6	31,32	7,0	35,28	12,5	30,74
1,3	39,26	3,8	31,35	7,2	35,48	13,0	30,72
1,4	38,88	4,0	31,40	7,4	35,62	13,5	29,95
1,5	39,99	4,2	31,47	7,6	35,70	14,0	29,93
1,6	44,67	4,4	31,57	7,8	35,73	14,5	29,50
1,65	49,50	4,6	31,69	8,0	35,70	15,0	29,02

trzy zależności energetyczne przekroju czynnego na rozproszenie sprężyste cechuje wyraźnie zaznaczone maksimum między 1-2 eV (Tab. 6.3.12), odpowiadające stanowi rezonansowemu o charakterze π^* zlokalizowanemu głównie na orbitalu LUMO. Poza obecnymi w



(a) Porównanie doświadczalnych TCS z przekrojami czynnymi wyznaczonymi z wykorzystaniem reguły addytywności dla cząsteczek HCOOCH_3 i CH_3COOH ($\text{HCOOCH}+\text{CH}_2$) [Tańska et al. 2023] oraz dla $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$ ($\text{CH}_3\text{CHO}+\text{CH}_2$).



(b) Porównanie TCS dla $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$ i jego izomerów strukturalnych.

Rysunek 6.1.3: Sprawdzenie reguły addytywności i efektu izomerii strukturalnej dla badanej cząsteczki $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$.

Tabela 6.1.8: Przekroje czynne na sprężyste rozpraszanie elektronów (ECS) na cząsteczce CH_3COOH [Tańska et al. 2025]

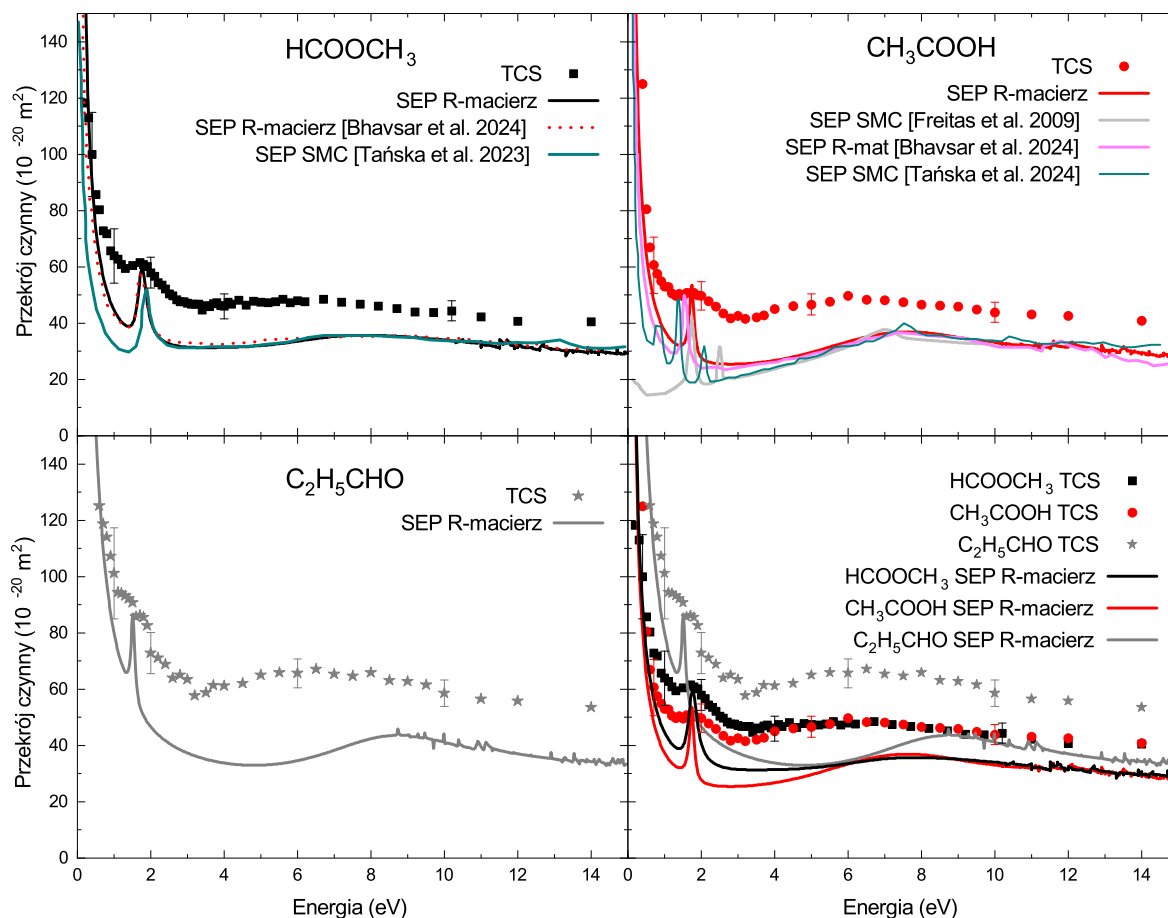
E (eV)	ECS (10^{-20} m^2)	E (eV)	ECS (10^{-20} m^2)	E (eV)	ECS (10^{-20} m^2)	E (eV)	ECS (10^{-20} m^2)
0,1	338,10	1,7	49,05	4,8	28,95	8,2	36,48
0,2	162,19	1,75	52,78	5,0	29,64	8,4	36,15
0,3	106,84	1,8	42,24	5,2	30,38	8,6	35,77
0,4	80,35	2,0	27,72	5,4	31,14	8,8	35,36
0,5	65,07	2,2	26,19	5,6	31,92	9,0	34,94
0,6	55,25	2,4	25,70	5,8	32,70	9,5	33,92
0,7	48,50	2,6	25,49	6,0	33,45	10,0	33,06
0,8	43,63	2,8	25,44	6,2	34,17	10,5	32,40
0,9	40,02	3,0	25,49	6,4	34,83	11,0	31,99
1,0	37,29	3,2	25,62	6,6	35,42	11,5	31,10
1,1	35,21	3,4	25,81	6,8	35,93	12,0	31,58
1,2	33,66	3,6	26,07	7,0	36,35	12,5	31,48
1,3	32,58	3,8	26,40	7,2	36,65	13,0	29,98
1,4	32,07	4,0	26,78	7,4	36,85	13,5	31,31
1,5	32,50	4,2	27,23	7,6	36,92	14,0	29,18
1,6	35,65	4,4	27,74	7,8	36,88	14,5	28,12
1,65	40,32	4,6	28,32	8,0	36,73	15,0	28,27

literaturze przesłankami za taką identyfikacją struktury [Rescigno et al. 2006; Freitas and Bettega 2009], analiza otrzymanych na drodze obliczeń biegunów R-macierzy i związanych z nimi stanów własnych, a także rozkład na symetrie rozpraszania pozwala na dalsze poparcie tej tezy. Drugie, szerokie maksimum ulokowane w zakresie 5-12 eV wydaje się być odpowiednikiem szerokiej struktury obecnej w TCS dla nieco niższych energii (4-10 eV), lecz jest ona trudniejsza w identyfikacji. Szczegółowa dyskusja stanów rezonansowych została przedstawiona w kolejnym podrozdziale. Powyżej 10 eV dla HCOOCH_3 i CH_3COOH oraz powyżej 8 eV dla $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$ na krzywej ECS widoczne są liczne struktury, które z dużym prawdopodobieństwem uznajemy za efekt występowania struktury pseudorezonansowej, a zatem za нефизyczne. Jak wspomniano w podrozdziale 3.3, pseudorezonanse niezwykle trudno jest odróżnić od struktur fizycznych inaczej niż w oparciu o inne dane. Ponieważ nie mają one swoich odpowiedników na krzywych SE (Rys. 6.3.7), z dużą dozą pewności można stwierdzić, że nie są to stany rezonansowe typu *shape*. Wyniki obliczeń porównano

Tabela 6.1.9: Przekroje czynne na sprężyste rozpraszanie elektronów (ECS) na cząsteczce $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$

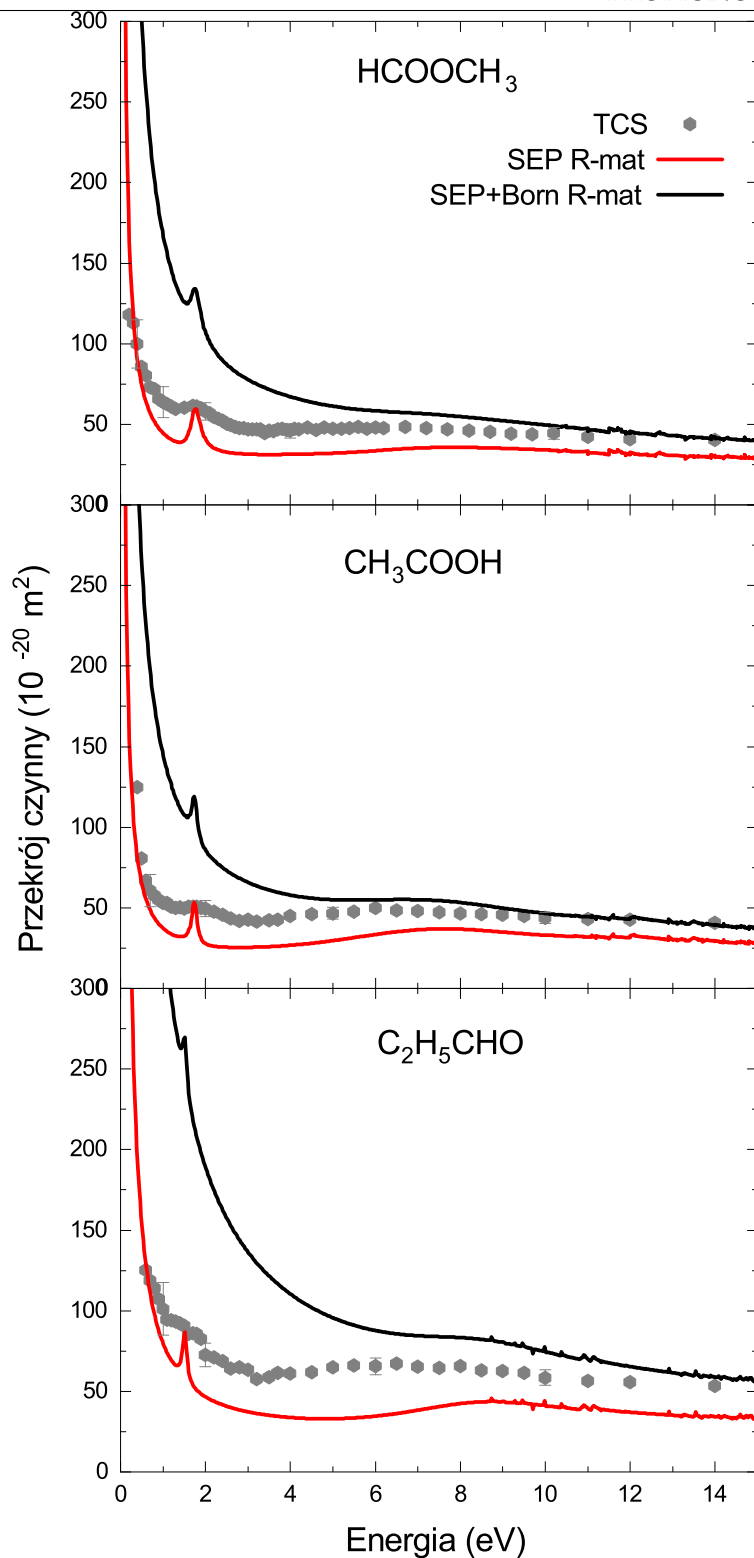
E (eV)	ECS (10^{-20} m^2)	E (eV)	ECS (10^{-20} m^2)	E (eV)	ECS (10^{-20} m^2)	E (eV)	ECS (10^{-20} m^2)
0,1	849,84	1,6	63,63	5	33,02	8,4	43,34
0,2	401,70	1,8	50,66	5,2	33,15	8,6	43,57
0,3	260,94	2,0	46,62	5,4	33,38	8,8	43,69
0,4	193,27	2,2	43,83	5,6	33,70	9,0	43,71
0,5	153,90	2,4	41,67	5,8	34,11	9,5	42,95
0,6	128,33	2,6	39,93	6,0	34,61	10	41,11
0,7	110,50	2,8	38,50	6,2	35,20	10,5	39,63
0,8	97,44	3,0	37,31	6,4	35,88	11	39,42
0,9	87,52	3,2	36,32	6,6	36,63	11,5	38,25
1,0	79,82	3,4	35,49	6,8	37,44	12	37,05
1,1	73,79	3,6	34,80	7	38,30	12,5	36,07
1,2	69,18	3,8	34,23	7,2	39,19	13	35,20
1,3	66,25	4,0	33,78	7,4	40,08	13,5	34,19
1,4	67,49	4,2	33,43	7,6	40,94	14	34,26
1,45	73,71	4,4	33,18	7,8	41,73	14,5	33,81
1,5	85,80	4,6	33,03	8,0	42,42	15	34,77
1,55	77,44	4,8	32,98	8,2	42,96		

z innymi dostępnymi danymi teoretycznymi. W pracy Bhavsar i in. [Bhavsar et al. 2024b] zaprezentowano obliczenia wykonane dla HCOOCH_3 i CH_3COOH za pomocą programu Quantenmol-N. W przypadku cząsteczki HCOOCH_3 otrzymane tam przekroje czynne pokrywają się niemal doskonale z naszymi wynikami [Tańska et al. 2023] w całym zakresie energii. ECS obliczone dla HCOOCH_3 wielokanałową metodą Schwingera przez grupę prof. Bettegi [Tańska et al. 2023] są zgodne z prezentowanymi tu wynikami obliczeń powyżej 2 eV. Jak dyskutowano w [Tańska et al. 2023], różnica przy energiach poniżej 2 eV wynika z braku uwzględnienia oddziaływania multipolowego w metodzie SMC (jest to szczególnie wyraźne w rozkładzie przekroju czynnego na symetrie rozpraszania). Dla kwasu octowego (CH_3COOH), wyniki Bhavsar i współprac. [Bhavsar et al. 2024b] również są bardzo zbliżone do otrzymanych przez nas danych [Tańska et al. 2025], lecz maksimum związane ze strukturą rezonansową π^* jest ułożone przy nieco niższej energii (1,5 eV w porównaniu do 1,7 eV, Tab. 6.3.12). Przekroje czynne otrzymane metodą SMC (zarówno [Freitas and Bettega 2009] jak i [Tańska et al. 2025]), są zgodne powyżej 4 eV. Poniżej tej energii przekroje



Rysunek 6.1.4: Wyznaczone doświadczalnie całkowite przekroje czynne na rozpraszanie (TCS) w zakresie niskich energii oraz przekroje czynne na rozpraszanie sprężyste obliczone metodą R-macierzy [Tańska et al. 2023, 2025; Tańska et al. 2023] oraz porównanie z innymi danymi literaturowymi.

SMC są niższe niż prezentowane i ma to identyczną genezę jak w przypadku HCOOCH_3 (tzn. różnica w opisie potencjału dalekozasięgowego). Ponadto, w wynikach SMC widoczne są struktury pseudorezonansowe poniżej i powyżej właściwego rezonansu π^* , zidentyfikowane jako niefizyczne [Freitas and Bettega 2009]. Wyniki uzyskane metodą R-macierzy w ramach niniejszej rozprawy w ogólności dość dobrze odtwarzają eksperymentalne TCS i relacje między krzywymi pod względem jakościowym. Główną różnicę stanowi oczywiście wielkość przekroju czynnego - teoretyczne ECS mają mniejsze wartości, niż TCS w całym zakresie energii. Głównym źródłem rozbieżności jest zastosowanie przybliżenia fal parcjalnych, które zbiega się powoli dla cząsteczek posiadających stały moment dipolowy, zatem uwzględnienie jedynie fal o $l \leq 5$ zaniża przekrój czynny. Z tego powodu do ECS dodano poprawkę Borna uzyskaną w procedurze opisanej w pracy [Tańska et al. 2025; Carr et al. 2012].



Rysunek 6.1.5: Porównanie całkowitych przekrojów czynnych i teoretycznych przekrojów czynnych uzyskanych metodą R-macierzy z uwzględnieniem fal parcyjnych $l_{max} = 5$ oraz z poprawką Borna dla cząsteczek HCOOCH_3 [Tańska et al. 2023], CH_3COOH [Tańska et al. 2025] i $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$ Tańska et al. [2023].

Wyniki z uwzględnieniem zastosowanej poprawki przedstawiono na Rys. 6.1.5. Jak wynika z rysunku, korekta nie poprawiła zgodności danych eksperymentalnych z obliczeniami. W pracy [Tańska et al. 2025] przeprowadzono analizę tej rozbieżności. W tym celu wykorzystano poprawione według przybliżenia Borna różniczkowe przekroje czynne wyznaczone metodą SMC przez zespół prof. Márcio H. F. Bettegi. Do wyznaczonych doświadczalnie całkowitych przekrojów czynnych dodano wyniki obliczeń scałkowane w zakresie tolerancji kątowej detektora (tzn. dla kąta θ z zakresu od 0° do 5°). Otrzymane w ten sposób *skorygowane* całkowite przekroje czynne są w bardzo dobrej zgodności z ECS uzyskanymi metodą R-macierzy i SMC z uwzględnioną poprawką Borna [Tańska et al. 2025]. Z powyższych rozważań wynika, że rozdzielczość kątowa detektora i uwzględnienie poprawki na rozpraszanie sprężyste do przodu i w kąt bryłowy detektora jest kluczowe dla mierzonych wartości całkowitych przekrojów czynnych z wykorzystaniem liniowej techniki transmisyjnej. Stąd też wielce pożądane są kolejne badania eksperymentalne, w których wyznaczone zostaną precyzyjne rozkłady kątowe, obejmujące małe kąty rozproszeniowe, dotyczące sprężystego rozpraszanie elektronów na badanych w tej pracy związkach.

6.2 Obliczone przekroje czynne na rozpraszanie sprężyste dla acetaldehydu (CH_3CHO) i kwasu mrówkowego (HCOOH)

Kwas mrówkowy - najprostszy kwas karboksylowy - został po raz pierwszy wykryty w ośrodku międzygwiazdowym w 1971 roku w źródle Sgr B2 [Zuckerman et al. 1971], a następnie w wielu innych środowiskach kosmicznych [Cazaux et al. 2003; Ikeda et al. 2001], włączając w to komety [Bockelée-Morvan et al. 2000]. Potwierdzono także obecność HCOOH w przestrzeni kosmicznej w fazie stałej w lodowych ziarnach [Rocha et al. 2024]. Wśród możliwych ścieżek syntezy HCOOH wskazuje się przede wszystkim reakcje na powierzchni ziaren [Qasim et al. 2019; Inostroza-Pino et al. 2024; Bennett et al. 2010] ale także reakcje w fazie gazowej [Skouteris et al. 2018]. Ze względu na występowanie oraz obecność grupy karboksylowej $-\text{COOH}$ kwas mrówkowy może mieć duże znaczenie w kontekście syntezy cząsteczek prebiotycznych w kosmosie. W doświadczeniu [Ptasinska et al. 2008] polegającym na bombardowaniu elektronami z zakresu od 3 eV do 20 eV cienkich warstw skondensowanego HCOOH w niskiej temperaturze zaobserwowano rezonansową fragmentację do anionów HCOO^- , OH^- , O^- i H^- . W innym doświadczeniu symulującym warunki astrochemiczne

bombardowano warstwę zestalonego kwasu mrówkowego ciężkimi jonami, co prowadziło do powstawania mniejszych cząsteczek takich jak CO i CO_2 , a także, w mniejszych ilościach, węglowodorów nasyconych i nienasyconych [Andrade et al. 2013; Bergantini et al. 2014].

Acetaldehyd (CH_3CHO), podobnie jak kwas mrówkowy, został zaobserwowany w wielu kosmicznych źródłach [Gottlieb 1973; Cazaux et al. 2003; Jin et al. 2025; Matthews et al. 1985; Crovisier et al. 2004]. Jest on regularnie otrzymywany w eksperymentach astrochemicznych polegających na napromieniowaniu cienkich warstw mieszanin prostych cząsteczek w niskich temperaturach, na przykład $\text{CO}:\text{CH}_4$ [Abplanalp et al. 2016; Bennett et al. 2005], $\text{CO}:\text{C}_2\text{H}_6$ [Abplanalp et al. 2016], czy C_2H_2 [Chuang et al. 2021]. W analogicznych eksperymentach z acetaldehydem w roli substratu zaobserwowano syntezę wielu cząsteczek organicznych [Kleimeier et al. 2020; Singh et al. 2022]. Jest to zatem obiecujący prekursor złożonych związków w przestrzeni kosmicznej, występujący w kosmosie najpowszechniej spośród izomerów $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ [Chuang et al. 2021].

Procesy rozproszeniowe dla HCOOH były badane zarówno doświadczalnie jak i teoretycznie. Całkowite przekroje czynne na rozpraszanie dla tej cząsteczki zostały zmierzone przez Kimurę i współprac. [Kimura et al. 2000] oraz Możejko i współprac. [Możejko et al. 2017]. W literaturze dostępne są również DCS na rozproszenie sprężyste dla wybranych energii z zakresu 1.8-50 eV, zmierzone metodą skrzyżowanych wiązek, i odpowiadające im ICS otrzymane w procedurze numerycznej [Vizcaino et al. 2006]. Dla kwasu mrówkowego prowadzone były także pomiary przekrojów czynnych na wzbudzenia vibracyjne i widm EEL [Allan 2007] jak również badania anionów tymczasowych za pomocą spektroskopii transmisji elektronowej [Aflatoon et al. 2001]. Istotne dla astrochemii są zmierzone widma fragmentacji w procesie DEA [Pelc et al. 2002a,b, 2003, 2005; Prabhudesai et al. 2005]. Przyłączenie dysocjatywne było badane także teoretycznie w kontekście stanów rezonansowych π^* i σ^* [Gallup et al. 2009a; Rescigno et al. 2009; Gallup et al. 2009b; Rescigno et al. 2006; Gianturco and Lucchese 2004]. Inne prace obejmują obliczenia przekrojów czynnych na rozproszenie sprężyste w zakresie niskich energii metodą zespoloną Kohna [Trevisan et al. 2006], wielokanałową metodą Schwingera [Bettega 2006; Randi et al. 2021] oraz obliczenia w przybliżeniu *exact-static-exchange* z lokalnym potencjałem oddziaływania korelacyjnego i wymiennego [Gianturco and Lucchese 2006; Gianturco et al. 2005]. Całkowite przekroje czynne z uwzględnieniem procesów niesprężystych zostały wyznaczone metodą R-macierzy w przybliżeniu CC [Vinodkumar et al. 2011a] oraz formalizmie SCOP [Vinod-

kumar et al. 2006, 2011a]. W literaturze znaleźć można również dane dotyczące przekrojów czynnych na jonizację zderzeniową otrzymane doświadczalnie [Zawadzki 2018; Pilling et al. 2006] i na drodze obliczeń [Możejko 2007; Vinodkumar et al. 2011b].

Oddziaływanie elektronów z acetaldehydem jest dość szeroko opisane w literaturze przedmiotu, lecz wciąż niewystarczająco zważywszy na znaczenie tej cząsteczki w kontekście astrochemicznym. Całkowite przekroje czynne dla acetaldehydu zostały zmierzone przez Szmytkowskiego [Szmytkowski 2010]. Wśród innych wyników doświadczalnych należy wymienić różniczkowe przekroje czynne na rozproszenie sprężyste dla kilku energii z przedziału 1-50 eV [Gauf et al. 2014] oraz 30-800 eV [da Silva et al. 2021] i otrzymane z nich w procedurach numerycznych MTCS i ICS. Inne badania eksperymentalne koncentrują się na procesie DEA [Dressler and Allan 1985; Szymańska et al. 2013; Wang et al. 2015], oraz na stanach rezonansowych i wzbudzonych acetaldehydu obejmujących widma ETS [Jordan and Burrow 1978; Van Veen et al. 1976] oraz EELS [Benoit et al. 1987; Dressler and Allan 1986]. Z perspektywy badań teoretycznych, rozpraszanie elektronów na cząsteczce CH_3CHO było modelowane przy użyciu różnych metod obliczeniowych. Gauf i współprac. [Gauf et al. 2014] przeprowadzili obliczenia w ramach metody SMC dla kanału sprężystego. da Silva i współprac. [da Silva et al. 2021] zastosowali metody MCOP z przybliżeniem Padégo oraz SC-IAM, z kolei Vinodkumar i współprac. [Vinodkumar et al. 2015] wykorzystali formalizm R-macierzy w modelu CC dla niskich energii oraz metodę SCOP dla energii średnich i wysokich.

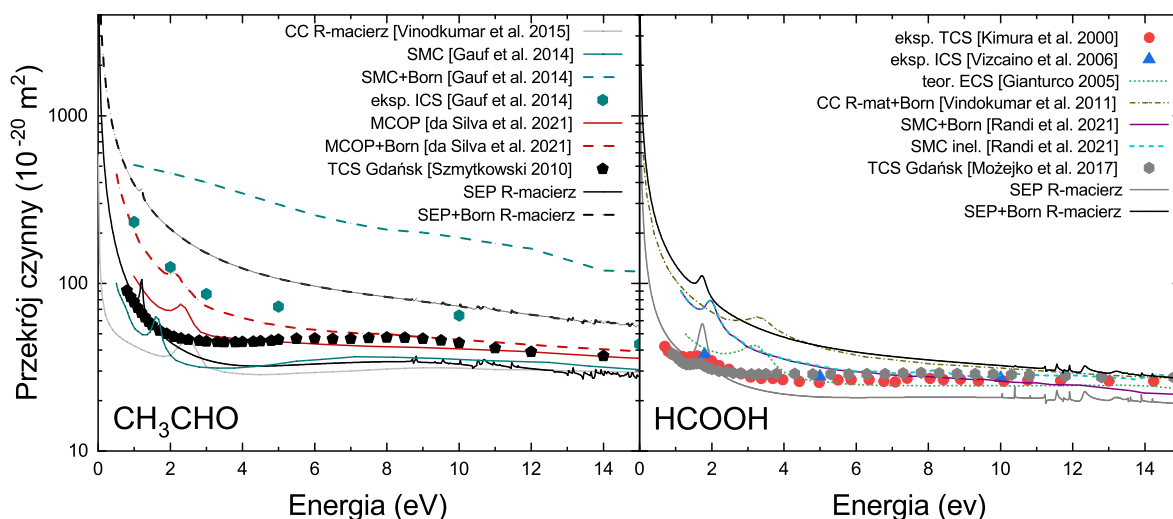
Warto podkreślić, że wspomniane powyżej doświadczalnie wyznaczone TCS dla obu cząsteczek [Szmytkowski 2010; Możejko et al. 2017] zostały otrzymane na Politechnice Gdańskiej za pomocą spektrometru opisywanego w niniejszej pracy.

Teoretyczne przekroje czynne na rozproszenie sprężyste w zakresie niskich (<15) energii.

Na Rys. 6.1.1d i 6.1.1e przedstawiono wzory strukturalne cząsteczek HCOOH i CH_3CHO . Wyniki obliczeń przekrojów czynnych na rozpraszanie sprężyste za pomocą modelu SEP dla obu cząsteczek zamieszczono w Tab. 6.2.10, 6.2.11 oraz na Rys. 6.2.6. Na Rys. 6.2.6 porównano także otrzymane przekroje czynne z danymi dostępnymi w literaturze, w szczególności z całkowitymi przekrojami czynnymi zmierzonymi w laboratorium Politechniki Gdańskiej [Szmytkowski 2010; Możejko et al. 2017]. Przyjęte parametry metody zestawiono w tabeli 6.1.1.

Tabela 6.2.10: Przekroje czynne na sprężyste rozpraszanie elektronów (ECS) na cząsteczce HCOOH

E (eV)	ECS (10^{-20} m^2)	E (eV)	ECS (10^{-20} m^2)	E (eV)	ECS (10^{-20} m^2)	E (eV)	ECS (10^{-20} m^2)
0,1	253,01	1,7	55,52	4,8	21,10	8,2	20,94
0,2	130,53	1,75	57,20	5	21,01	8,4	20,94
0,3	92,29	1,8	52,65	5,2	20,93	8,6	20,94
0,4	73,92	2,0	34,48	5,4	20,89	8,8	20,93
0,5	63,13	2,2	29,53	5,6	20,85	9	20,93
0,6	56,01	2,4	27,35	5,8	20,84	9,5	20,89
0,7	50,93	2,6	25,97	6	20,83	10	20,87
0,8	47,12	2,8	24,96	6,2	20,83	10,5	20,80
0,9	44,15	3,0	24,16	6,4	20,84	11	20,65
1,0	41,80	3,2	23,51	6,6	20,85	11,5	20,21
1,1	39,95	3,4	22,97	6,8	20,87	12	20,06
1,2	38,56	3,6	22,52	7	20,88	12,5	21,07
1,3	37,71	3,8	22,15	7,2	20,90	13	20,06
1,4	37,66	4,0	21,85	7,4	20,91	13,5	20,38
1,5	39,23	4,2	21,60	7,6	20,92	14	19,82
1,6	44,65	4,4	21,39	7,8	20,93	14,5	19,45
1,65	49,84	4,6	21,23	8	20,94	15	19,42



Rysunek 6.2.6: Porównanie obliczonych przekrojów czynnych na rozproszenie sprężyste z danymi literaturowymi dla cząsteczki HCOOH i CH_3CHO . Na rysunku zamieszczono także całkowite przekroje czynne wyznaczone doświadczalnie na Politechnice Gdańskiej dla HCOOH [Możejko et al. 2017] i CH_3CHO [Szmytkowski 2010].

Tabela 6.2.11: Przekroje czynne na sprężyste rozpraszanie elektronów (ECS) na cząsteczce CH₃CHO

E (eV)	ECS (10^{-20} m ²)	E (eV)	ECS (10^{-20} m ²)	E (eV)	ECS (10^{-20} m ²)	E (eV)	ECS (10^{-20} m ²)
0,1	924,05	1,26	78,23	4,5	32,10	8,1	34,13
0,2	434,89	1,28	72,29	4,7	32,15	8,3	34,15
0,3	281,02	1,3	68,62	4,9	32,24	8,5	34,18
0,4	207,02	1,5	56,51	5,1	32,36	8,7	34,86
0,5	163,94	1,7	50,70	5,3	32,50	8,9	33,88
0,6	135,95	1,9	46,42	5,5	32,65	9	33,81
0,7	116,45	2,1	43,11	5,7	32,80	9,5	33,38
0,8	102,22	2,3	40,52	5,9	32,96	10	33,00
0,9	91,60	2,5	38,46	6,1	33,11	10,5	33,49
1,0	83,96	2,7	36,82	6,3	33,25	11	32,81
1,1	81,11	2,9	35,53	6,5	33,38	11,5	32,30
1,12	82,16	3,1	34,50	6,7	33,51	12	31,01
1,14	84,70	3,3	33,71	6,9	33,63	12,5	30,30
1,16	89,78	3,5	33,12	7,1	33,75	13	28,62
1,18	98,38	3,7	32,68	7,3	33,85	13,5	29,20
1,2	106,24	3,9	32,39	7,5	33,94	14	28,26
1,22	101,26	4,1	32,21	7,7	34,02	14,5	28,08
1,24	88,14	4,3	32,12	7,9	34,08	15	27,76

Podobnie jak w przypadku większych cząsteczek omawianych w podrozdziale 6.1.1, obliczone przekroje czynne na rozpraszanie sprężyste i wyznaczone doświadczalnie TCS [Możejko et al. 2017; Szmytkowski 2010] w ogólności nie są zgodne co do wartości. Dla obu cząsteczek ECS są nieco wyższe niż całkowite przekroje czynne przy niskich energiach, natomiast około 2 eV krzywe przecinają się i wartości teoretyczne stają się niższe, niż eksperymentalne. Jak wspomniano w podrozdziale 6.1.1, w przypadku cząsteczek posiadających moment dipolowy, dokładna ocena zgodności pomiędzy danymi teoretycznymi i doświadczalnymi jest utrudniona, ponieważ powinna ona obejmować obliczone przekroje czynne z uwzględnioną poprawką Borna oraz wyznaczone doświadczalnie całkowite przekroje czynne uzupełnione o brakujący wkład wynikający z rozpraszania w małe kąty bryłowe, pominięty ze względu na kąt tolerancji detektora.

Istotną różnicą pomiędzy zależnościami energetycznymi doświadczalnych TCS i obliczonych ECS dla CH_3CHO jest brak wyraźnej struktury rezonansowej π^* w całkowitym przekroju czynnym [Szmytkowski 2010]. Struktura ta jest widoczna przy 1,21 eV w obliczonych przekrojach czynnych na rozproszenie sprężyste, została także zaobserwowana przy energiach z zakresu od 1 do 2 eV zarówno w TCS jak i w obliczonych ECS dla pozostałych omawianych związków posiadających wiązanie C=O. Obecności stanu rezonansowego nie potwierdzili także Gauf i współprac. w pomiarach różniczkowych przekrojów czynnych w kanale sprężystym [Gauf et al. 2014], lecz jest on widoczny w przekrojach na wzbudzenia wibracyjne [Benoit et al. 1987; Van Veen et al. 1976; Dressler and Allan 1986] i w widmach spektroskopii transmisji elektronowej [Jordan and Burrow 1978; Van Veen et al. 1976], jak i w pozostałych wynikach teoretycznych [Gauf et al. 2014; da Silva et al. 2021; Vinodkumar et al. 2015]. Brak struktury w całkowitym przekroju czynnym można wytłumaczyć (1) ogólnie obserwowanym rozmyciem struktur rezonansowych w doświadczalnych TCS [Szmytkowski and Możejko 2020], spowodowanym skończoną rozdzielczością energetyczną spektrometru, oraz (2) zanikaniem struktury w związku z silnym wzrostem przekroju czynnego w stronę niskich energii, wywołanym oddziaływaniem dipolowym (por. przekroje czynne dla cząsteczki pirydyny otrzymane różnymi metodami doświadczalnymi [Szmytkowski et al. 2019]). Brak widocznego stanu rezonansowego w wynikach doświadczalnych [Szmytkowski 2010] uniemożliwił ustalenie odpowiedniej ilości orbitali wirtualnych w opisie oddziaływania polaryzacyjnego w sposób spójny z pozostałymi badanymi cząsteczkami. W tym przypadku parametr n_{VOs} uzgodniono więc przez porównanie z po-

krewną cząsteczką izoelektronową (HCOOH) i innymi danymi eksperymentalnymi [Jordan and Burrow 1978; Van Veen et al. 1976; Benoit et al. 1987; Dressler and Allan 1986]. W przypadku HCOOH , struktura odpowiadająca stanowi rezonansowemu o charakterze π^* została zaobserwowana zarówno w opisywanych wynikach obliczeń jak i w wyznaczonych doświadczalnie całkowitych przekrojach czynnych [Możejko et al. 2017] i innych pomiarach eksperymentalnych [Kimura et al. 2000; Allan 2007; Aflatoon et al. 2001]. W widmach DEA Pelc i współprac. [Pelc et al. 2002a,b] oraz Prabhudesai i współprac. [Prabhudesai et al. 2005] wykazali formowanie się fragmentu HCOO^- odpowiednio przy 1,25 eV i 1,4 eV.

Powyżej 4 eV zależności energetyczne obliczonych przekrojów czynnych dla obu związków mają niemal płaski przebieg, z niewielkim maksimum przy energii około 9 eV, nieco bardziej wyraźnym w przypadku CH_3CHO . W całkowitych przekrojach czynnych w tym zakresie energii dla CH_3CHO odnotowano dwie szerokie struktury o maksimum w 6 eV i 8 eV [Szmytkowski 2010], natomiast dla HCOOH jedno maksimum przy 7,8 eV [Możejko et al. 2017]. Analogiczna struktura została zaobserwowana również w pomiarach całkowitego przekroju czynnego przez Kimurę i współprac. przy energii 7 – 15 eV [Kimura et al. 2000]. Dyskusja możliwej genezy tych struktur w obliczonych przekrojach czynnych prezentowanych w tej pracy została przedstawiona w podrozdziale 6.3.

Obliczone przekroje czynne wykazują dość dobrą zgodność z danymi uzyskanymi przez inne grupy badawcze (por. Rys. 6.2.6). Uwzględnienie poprawki Borna dla rozwinięcia fal parcjalnych prowadzi do rozbieżności względem pozostałych danych dla CH_3CHO , co może wynikać z typu przybliżenia zastosowanego w niniejszej pracy. W innych opracowaniach [Gauf et al. 2014; da Silva et al. 2021] zastosowano nieco bardziej dokładne procedury wprowadzające poprawkę w amplitudzie rozpraszania lub w T-macierzy, a nie, jak tutaj, w przekroju czynnym. Poprawione przekroje czynne na rozpraszanie sprężyste dla HCOOH , z wyłączeniem rezonansowego zakresu energii, są w bardzo dobrej zgodności z całkowitymi przekrojami czynnymi podanymi przez Vinodkumara i współprac. [Vinodkumar et al. 2011a], przy czym w pracy tej nie wyszczególniono wkładu wynikającego z rozpraszania elektro-nowo niesprężystego. Większość wspomnianych tutaj prac wskazuje na obecność stanu rezonansowego o charakterze π^* dla obu cząsteczek, jednak jego położenie na skali energii zmienia się w zależności od metody i zastosowanego modelu (Tab. 6.3.12).

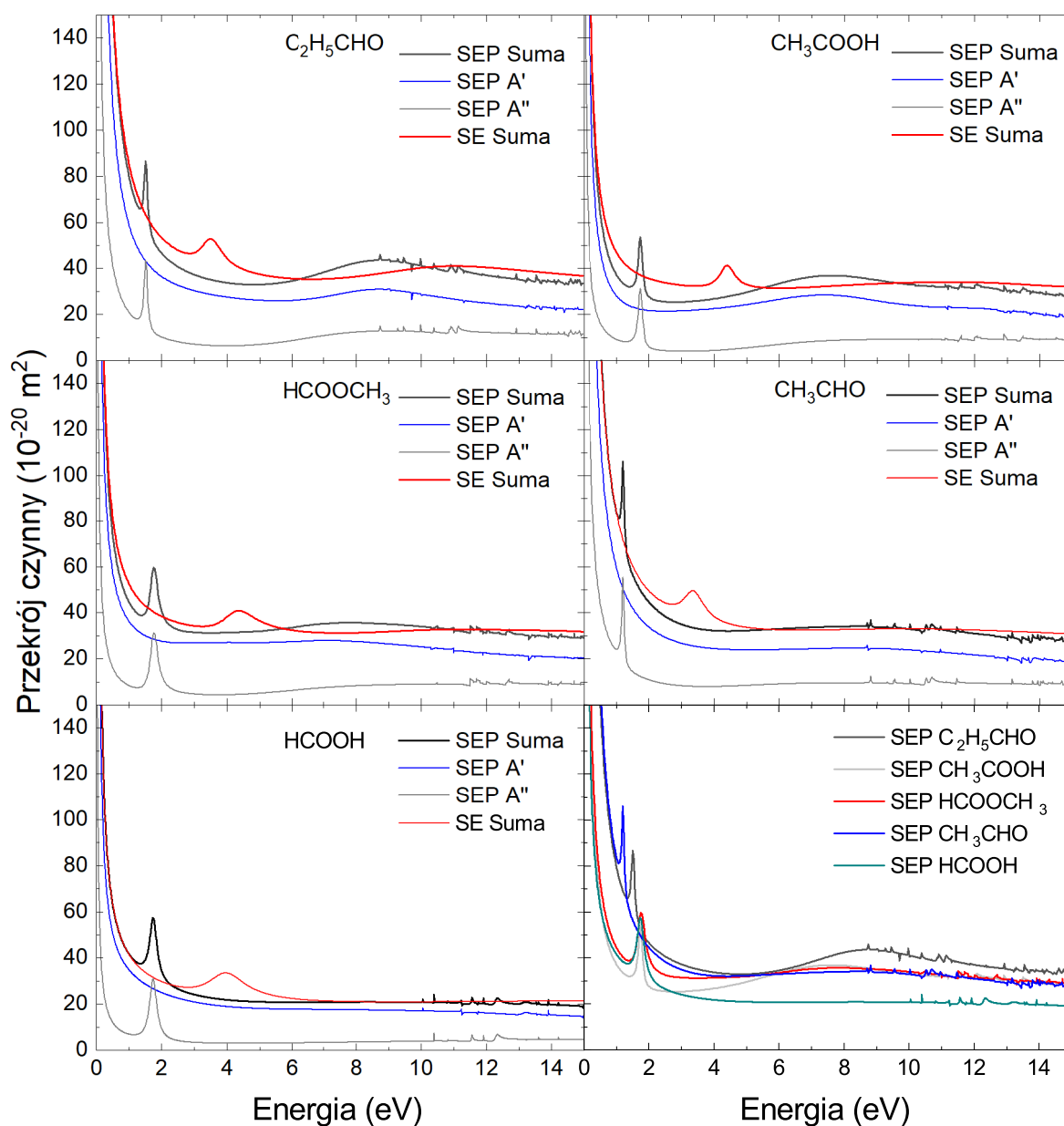
6.3 Analiza stanów rezonansowych

Na Rys. 6.3.7 przedstawiono rozkład przekrojów czynnych otrzymanych w przybliżeniu SEP na symetrii rozpraszania $^2A'$ i $^2A''$, oraz wyniki uzyskane za pomocą modelu SE. Struktury rezonansowe w przybliżeniu SE są szersze i położone wyżej na skali energii, niż w modelu SEP ze względu na brak uwzględnienia oddziaływania polaryzacyjnego, lecz stan rezonansowy π^* jest wyraźny w obu przybliżeniach w symetrii $^2A''$. Drugie maksimum również jest spłaszczone i przesunięte w stronę wyższych energii. Próby identyfikacji stanu rezonansowego można dokonać analizując bieguny (energije własne) R-macierzy zlokalizowane w pobliżu energii rezonansowej i odpowiadające im dominujące konfiguracje elektronowe [Loupas and Gorfinkiel 2017; Mašín and Gorfinkiel 2011]. Schematy konfiguracji otrzymane według tej procedury (dla przybliżenia SEP) i orbitale elektronowe, na których zlokalizowany jest dodatkowy elektron w obrębie tej konfiguracji, przedstawiono w tabelach Tab. 6.3.13 i Tab. 6.3.14. Wszystkie schematy konfiguracji elektronowych otrzymano za pomocą programu `congen_visualizer.py` [Mašín et al. 2021], natomiast graficzne przedstawienie orbitali elektronowych zostały wygenerowane z wykorzystaniem programu Avogadro [Avogadro Development Team; Hanwell et al. 2012]. W zgodzie z doniesieniami literaturowymi [Freitas and Bettega 2009; TP et al. 2020], według prezentowanych obliczeń dodatkowy elektron w stanie rezonansowym jest zlokalizowany na orbitalu LUMO o symetrii a'' i charakterze antywiążącym C=O. Parametry stanu rezonansowego π^* wyznaczone za pomocą oprogramowania TIMEDELn dla wszystkich pięciu cząsteczek, oraz odpowiadające im położenia maksimów w całkowitym przekroju czynnym podsumowano w tabeli Tab. 6.3.12. Na rysunku Rys. 6.3.9 przedstawiono największe wartości własne macierzy Q w zależności od energii w poszczególnych symetriach rozpraszania. Jak opisano w podrozdziale 3.5, na wykresie przesunięcia czasowego stany rezonansowe są widoczne jako lorentziany. Według prezentowanych tu obliczeń, stan rezonansowy π^* cząsteczki HCOOCH_3 jest krócej żyjący niż CH_3COOH i $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$. Warto tu natomiast zaznaczyć, że w pracy [TP et al. 2020] podano nieco mniejszą szerokość tego stanu dla HCOOCH_3 (0,187 eV [TP et al. 2020] w porównaniu do 0,28 eV, por. Tab. 6.3.12). Anion tymczasowy w przypadku mniejszej molekuly HCOOH tworzy się w zakresie energetycznym zbliżonym do maksimum odpowiedniej struktury dla cząsteczek metylowanych zawierających dwa atomy tlenu. Niżej na skali energii zlokalizowany jest rezonans π^* dla acetaldehydu, co zdają się potwierdzać dostępne

Tabela 6.3.12: Zestawienie zaobserwowanych i przewidzianych, w tej pracy, wraz z porównaniem z danymi literaturowymi, położenia stanu rezonansowego π^* i σ^* dla cząsteczek HCOOCH_3 [Tańska et al. 2023], CH_3COOH [Tańska et al. 2025], $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$, HCOOH i CH_3CHO . W nawiasach podano szerokości stanów rezonansowych.

cząsteczka	metoda	$E_r(\Gamma): \pi^* \text{ (eV)}$	$E_r(\Gamma): \sigma^* \text{ (eV)}$
HCOOCH_3	R-macierz SEP	1,75(0,28)	8
	TCS (Gdańsk)	1,7	7
	SMC SEP ^a	1,84	7
	Lit.	3,0 [de Souza et al. 2016]	8,0 [de Souza et al. 2016]
		2,1 [TP et al. 2020]	7,1 [Bhavsar et al. 2024b]
		2,34(0,187) [TP et al. 2020]	9,2 [Bhavsar et al. 2024b]
		1,7(0,28) [Bhavsar et al. 2024b]	
CH_3COOH	R-macierz SEP	1,74(0,15)	8
	TCS (Gdańsk)	1,7	7
	SMC SEP ^a	1,7	8
	Lit.	1,5(0,14) [Bhavsar et al. 2024b]	7 – 8 [Bhavsar et al. 2024b]
		1,5 [Freitas and Bettega 2009]	10 – 12 [Bhavsar et al. 2024b]
$\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$	R-macierz SEP	1,51(0,12)	9
	TCS (Gdańsk)	1 – 2	7
CH_3CHO	R-macierz SEP	1,21(0,08)	9
	TCS (Gdańsk)	-	6; 8 [Szmytkowski 2010]
	Lit.	1,65 [Gauf et al. 2014]	5 – 12 [Gauf et al. 2014]
		2,0 [da Silva et al. 2021]	10 [Gauf et al. 2014]
		1,19 [Jordan and Burrow 1978]	10 [da Silva et al. 2021]
		1,26 [Van Veen et al. 1976]	6,8 [Dressler and Allan 1986]
		1,4 [Benoit et al. 1987]	
		1,2 [Dressler and Allan 1986] .	
HCOOH	R-macierz SEP	1,74(0,27)	9
	TCS (Gdańsk)	1,7 [Możejko et al. 2017]	7,8 [Możejko et al. 2017]
	Lit.	3,0 [Gianturco and Lucchese 2004]	7 – 15 [Kimura et al. 2000]
		3,23 [Vinodkumar et al. 2011a]	12 [Gianturco and Lucchese 2004]
		1,96 [Randi et al. 2021]	
		1,8 [Kimura et al. 2000]	
		1,9 [Allan 2007]	
		1,73 [Aflatooni et al. 2001]	

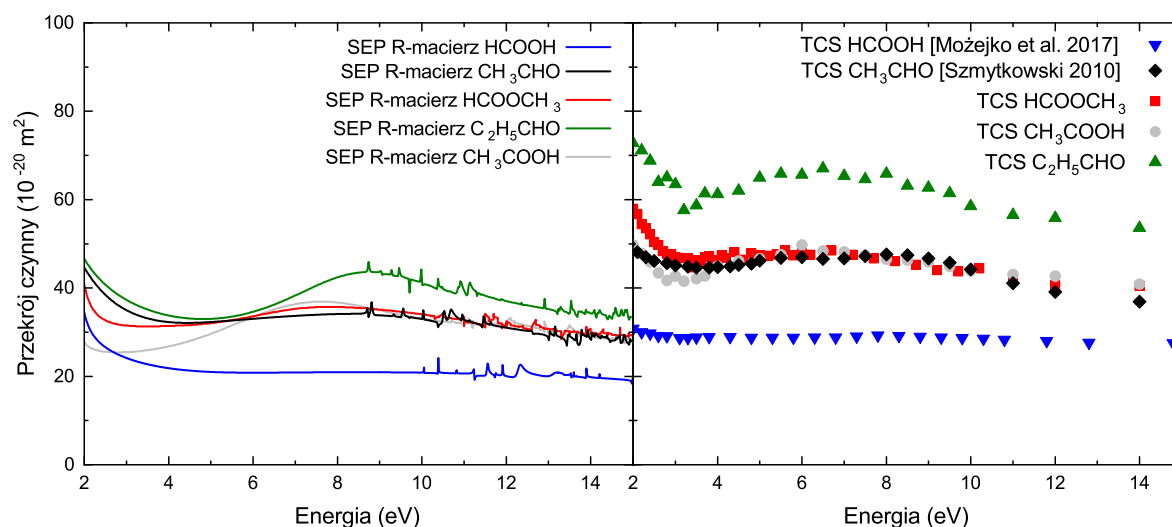
^aObliczenia wykonane przez zespół prof. Márcio H. F. Bettegi z Uniwersytetu Federalnego stanu Parana w Kurytybie (Brazylia) [Tańska et al. 2023, 2025].



Rysunek 6.3.7: Porównanie wyników otrzymanych, w tej pracy, w przybliżeniach SE i SEP. Rozkład obliczonych przekrojów czynnych na symetrie rozpraszania w przybliżeniu SEP.

dane literaturowe. Podobna sytuacja występuje dla cząsteczki metylowanej, C_2H_5CHO .

Pozycje drugiego, szerokiego maksimum znajdującego się w zakresie od 5 do 12 eV również zamieszczono w Tab. 6.3.12. Podane w tabeli wartości dla wyników obliczeń metodą R-macierzy odpowiadają energii występowania maksimum przekroju czynnego wysumowanego po symetriach rozpraszania. W przypadku mniejszych cząsteczek, CH_3CHO i $HCOOH$, maksimum jest mniej wyraźne niż dla ich metylowanych odpowiedników. Dla



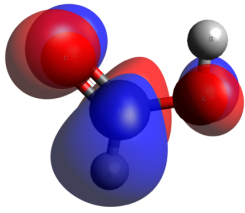
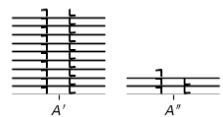
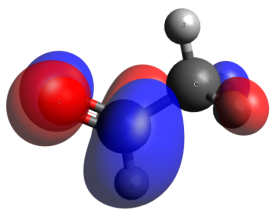
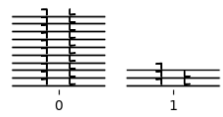
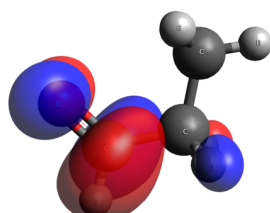
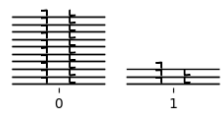
Rysunek 6.3.8: Drugie maksimum w przekroju czynnym na rozpraszanie sprężyste otrzymanym za pomocą metody R-macierzy (po lewej) oraz w wyznaczonym doświadczalnie całkowitym przekroju czynnym (po prawej) dla badanych pochodnych węglowodorów: mrówczanu metylu (HCOOCH_3) [Tańska et al. 2023], kwasu octowego (CH_3COOH) [Tańska et al. 2025], aldehydu propionowego ($\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$) [Tańska et al. 2023], acetaldehydu (CH_3CHO) i kwasu octowego (HCOOH). Dla porównania zamieszczono także wyniki doświadczalne dla HCOOH [Możejko et al. 2017] i CH_3CHO [Szmytkowski 2010].

kwasu mrówkowego wzrost przekroju czynnego w tym zakresie jest marginalny zarówno w całkowitych przekrojach czynnych jak i w teoretycznych przekrojach na rozpraszanie sprężyste (por. Rys. 6.2.6 i Rys. 6.3.8). Jak widać na Rys. 6.3.8 dla pięciu badanych pochodnych węglowodorów, pod względem jakościowym obliczone przekroje czynne na rozpraszanie sprężyste dość dobrze oddają zależności między doświadczalnymi całkowitymi przekrojami czynnymi, zatem można przypuszczać że procesy mające wkład w powstanie tej struktury są przede wszystkim sprężyste. W tym zakresie energii, przy 6,8 eV, dla acetaldehydu Dressler i Allan [Dressler and Allan 1986] zidentyfikowali stan rezonansowy o charakterze σ^* w widmie wzbudzeń wibracyjnych. Natomiast Gianturco i współprac. [Gianturco and Lucchese 2004] na podstawie analizy biegunów S-macierzy dla HCOOH wskazali na obecność krótko żyjącego rezonansu o symetrii A' przy 12 eV. Podobne szerokie maksima są obserwowane i interpretowane jako stan rezonansowy lub kilka nakładających się rezonansów typu *shape* σ^* również w przypadku innych węglowodorów [Kimura et al. 2000; Allan and Andric 1996; Allan 1994; Szmytkowski et al. 2016]. Podjęto próbę charakterystyki tej struktury z wykorzystaniem programu TIMEDELn [Little et al. 2017], jednak zasadność fizyczna uzyskanych

parametrów może budzić wątpliwości. Jest tak, ponieważ bardzo niskie wartości własne macierzy Q i, prawdopodobnie, duża szerokość struktury, utrudniają odróżnienie rozpraszania pośredniego od bezpośredniego a tym samym dopasowanie lorentzianów. Analiza biegunów R -macierzy, przeprowadzona analogicznie jak dla stanu rezonansowego π^* , nie przyniosła jednoznacznych rezultatów. Jak wskazano w [Ragesh Kumar et al. 2022], potencjalnie skuteczną metodą mogłaby być analiza stanów Siegerta, za pomocą której udało się zidentyfikować podobną, szeroką strukturę w cząsteczce pirolu jako kombinację dwóch krótko żyjących rezonansów. Wartości całkowitych przekrojów czynnych dla wszystkich pięciu cząsteczek wykazują pewne wahania w zakresie od 4 do 12 eV, co może wynikać z nakładania się stanów rezonansowych typu *shape*, lub z wkładu pochodzącego od pośrednich lub bezpośrednich procesów niesprężystych. Dostępne w literaturze przekroje czynne na wychwyt dysocjacyjny są, w tym zakresie energii, raczej niewielkie (rzędu 10^{-23} m² dla acetaldehydu [Dressler and Allan 1985], poniżej 10^{-22} m² dla kwasu octowego [Sailer et al. 2003; Prabhudesai et al. 2008] i rzędu 10^{-23} m² dla kwasu mrówkowego [Prabhudesai et al. 2005]). Natomiast przekroje na wzbudzenia elektronowe mogą wznosić znaczący wkład, będący rzędu 10^{-21} - 10^{-20} m² dla kwasu octowego (szacując na podstawie widm EEL [Limão-Vieira et al. 2006]), oraz rzędu 10^{-20} m² dla kwasu mrówkowego (na podstawie teoretycznych przekrojów czynnych [Randi et al. 2021]).

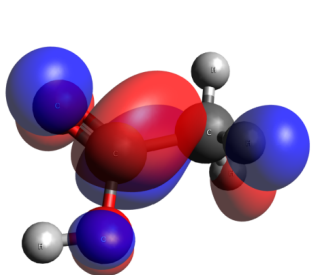
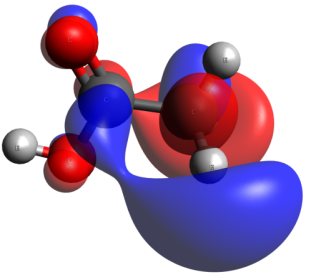
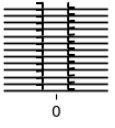
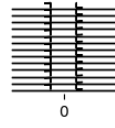
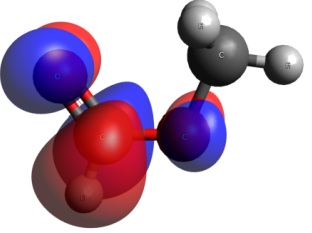
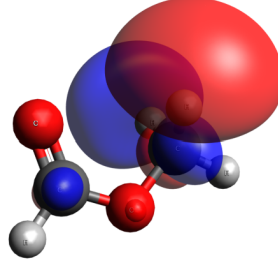
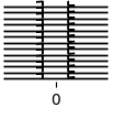
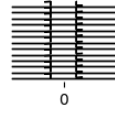
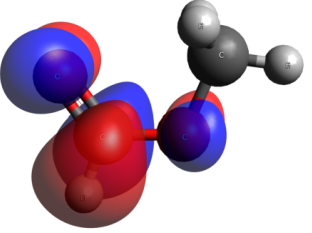
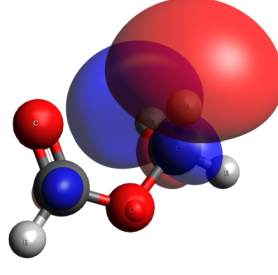
Zagadnieniem zasługującym na szczególną uwagę jest wpływ metylacji na pozycję stanu rezonansowego π^* jak i drugiego, szerokiego maksimum. W grupie badawczej na Politechnice Gdańskiej badano zależność całkowitego przekroju czynnego od liczby grup metylowych dla węglowodorów nienasyconych niezawierających atomu tlenu [Stefanowska-Tur 2020; Szymtkowski et al. 2014a, 2015, 2016]. W przywołanych pracach wykazano, że wraz ze wzrostem liczby grup metylowych rezonans π^* przesuwają się w stronę wyższych energii. W przypadku tej klasy związków rezonans ten można przybliżyć jako tymczasowe przyłączenie się elektronu na orbital π^* zlokalizowany na wiązaniu C=C lub C≡C. Dla badanych w niniejszej pracy cząsteczek zawierających wiązanie C=O, na którym lokalizuje się elektron, grupa porównawcza dla tego efektu jest niewielka, lecz można wyciągnąć pewne wnioski, które mogą stanowić wstęp do dokładniejszej analizy. HCOOH i cząsteczki metylowane, CH₃COOH i HCOOCH₃, zdają się nie wykazywać wyraźnej zależności między pozycją rezonansu a obecnością grupy metylowej. Natomiast dla acetaldehydu (CH₃CHO) i propionaldehydu (C₂H₅CHO) zależność ta jest już zauważalna w teoretycznie wyznaczo-

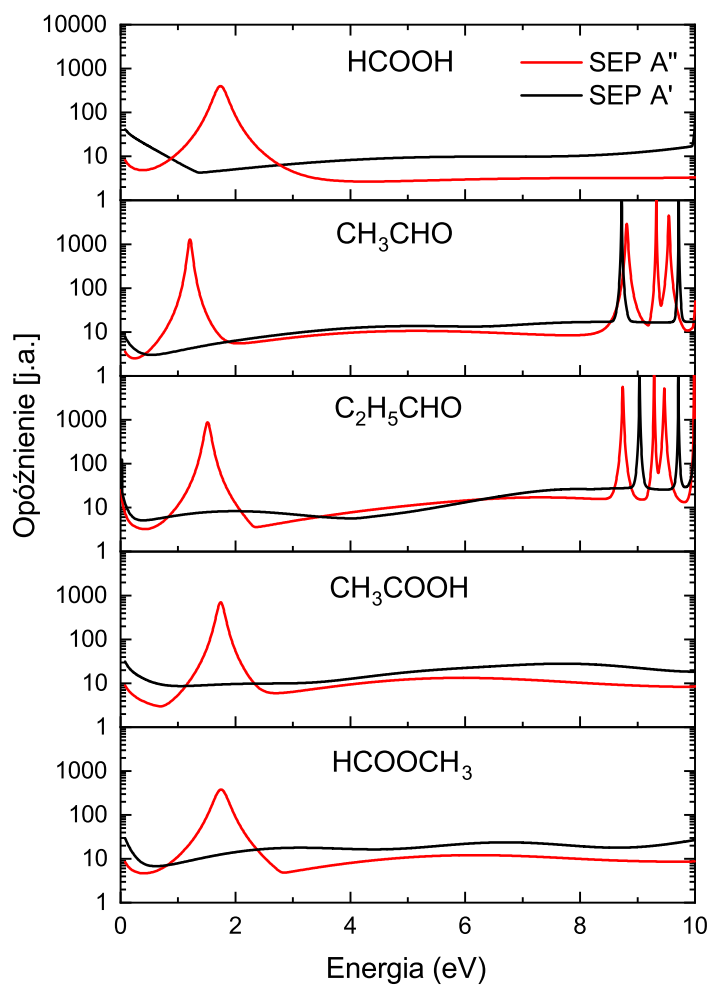
Tabela 6.3.13: Dominujące konfiguracje rezonansowe dla kwasu mrówkowego (HCOOH), acetaldehydu (CH₃CHO) i propanalu (C₂H₅CHO) na podstawie wykonanych, w tej pracy, obliczeń. Czerwona linia przerywana oznacza próg energii *continuum*.

cząsteczka	biegun	dominujące konfiguracje
HCOOH	$E_k = 1.79 \text{ eV}$	 
		$c = 0.6382$
CH ₃ CHO	$E_k = 1.33 \text{ eV}$	 
		$c = 0.8672$
C ₂ H ₅ CHO	$E_k = 1.58 \text{ eV}$	 
		$c = 0.8054$

nych przekrojach czynnych. Ponadto, jak wykazano w [Stefanowska-Tur 2020], zwiększenie liczby grup metylowych koreluje ze wzrostem amplitudy drugiego, szerokiego maksimum w przekroju czynnym. Wyniki uzyskane w niniejszej pracy zdają się ten efekt potwierdzać: wzrost całkowitego przekroju czynnego, w tym zakresie energii, dla cząsteczki HCOOH wynosi zaledwie $0,5 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$, w porównaniu do $9,5 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$ dla C₂H₅CHO. Różnica ta może być zatem bezpośrednio związana z obecnością grupy metylowej w propionaldehydzie, któ-

Tabela 6.3.14: Dominujące konfiguracje rezonansowe dla cząsteczek CH_3COOH i HCOOCH_3 na podstawie danych uzyskanych na drodze przeprowadzonych, w tej pracy, obliczeń.

cząsteczka	biegun	dominujące konfiguracje	
CH_3COOH $E_k = 1.85 \text{ eV}$			
			
		$c = 0.6851$	$c = 0.3728$
			
HCOOCH_3 $E_k = 1.89 \text{ eV}$		CSF# 3 $c=1.0000$	CSF# 4 $c=1.0000$
			
		$c = 0.6243$	$c = 0.3651$
			



Rysunek 6.3.9: Największa wartość własna macierzy opóźnień wyznaczona w ramach tej pracy dla badanych pochodnych węglowodorów zawierających tlen: HCOOCH₃ [Tańska et al. 2023], CH₃COOH [Tańska et al. 2025], C₂H₅CHO, CH₃CHO i HCOOH.

rej brak w kwasie mrówkowym.

Rozdział 7

Obliczone przekroje czynne na rozpraszanie elektronów na wybranych związkach aromatycznych

Obecny stan wiedzy wskazuje, że głównym reprezentantem związków aromatycznych w kosmosie są wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA lub PAHs, z ang. *polycyclic aromatic hydrocarbons*). Szacuje się, że co najmniej 10% węgla jest ulokowane w materii tego typu [Tielens 2013]. Pierwsze odkrycia związane z WWA miały miejsce po koniec lat 70. XX wieku wraz z rozwojem astronomii podczerwonej. Od tamtej pory w zakresie promieniowania podczerwonego zidentyfikowano liczne pasma o częstotliwościach drgań wiązań aromatycznych C-C i C-H, osiągając konsensus, że to WWA są głównym źródłem emisji tych pasm [McGuire 2022]. Mimo wszechobecności materii emitującej te częstotliwości z różnych obszarów kosmosu, na podstawie widm podczerwieni nie zidentyfikowano żadnej konkretnej molekuly wielopierścieniowej, natomiast w zakresie fal radiowych odkryto tylko około dziesięciu związków PAH, w tym trzy w 2025 roku [Wenzel et al. 2025b,a]. Pokrewną klasę związków stanowią wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne zawierające azot (PANHs, ang. *polycyclic aromatic nitrogen heterocycles*), w których, według szacunków, zgromadzone jest od 1 do 2% kosmicznego azotu [Hudgins et al. 2005]. Powstawanie PAHs i PANHs jest obecnie przedmiotem naukowej debaty, w której pod uwagę brane są zarówno modele *top-bottom*, na przykład rozpad pyłu kosmicznego w wyniku fal uderzeniowych, jak i *bottom-up*, czyli synteza z mniejszych fragmentów, takich jak areny lub związki hete-

rocykliczne. Do tej pory w przestrzeni międzygwiazdowej odkryto kilka węglowodorów aromatycznych: benzen [Cernicharo et al. 2001], benzonitryl [McGuire et al. 2018], cyjanocyklopentadien [McCarthy et al. 2021; Lee et al. 2021], cyklopentadien [Cernicharo et al. 2021a], benzyn [Cernicharo et al. 2021b], 1- i 2-cyjanonaftalen [McGuire et al. 2021], inden [Cernicharo et al. 2021a], $c\text{-C}_5\text{H}_4\text{CCH}_2$ [Cernicharo et al. 2021b] oraz 2-cyjanoinden [Sita et al. 2022]. Nie dokonano natomiast detekcji żadnego związku heterocyklicznego zawierającego 5 lub 6 atomów w pierścieniu, stąd prawdopodobne ścieżki ich syntezy, jak i stabilność pod wpływem oddziaływania z promieniowaniem, pozostają przedmiotem badań [Barnum et al. 2022; Heitkämper et al. 2022]. Związki N-heterocykliczne, w tym aminokwasy i bazy nukleozydowe, znaleziono natomiast w meteorytach Murchison [Folsome et al. 1971], Tagish Lake [Oba et al. 2022] i asteroidzie Bennu [Glavin et al. 2025].

W tym rozdziale przedstawione zostaną wyniki wykonanych w tej pracy obliczeń przekrojów czynnych na rozpraszanie sprężyste elektronów na kilku cząsteczkach aromatycznych: benzonitrylu ($c\text{-C}_6\text{H}_5\text{CN}$), pirydyny ($c\text{-C}_5\text{H}_5\text{N}$) i jej pochodnych - chloropirydyny, bromopirydyny i cyjanopirydyny. Benzonitryl został odkryty stosunkowo niedawno w obłoku molekularnym TMC-1 [McGuire et al. 2018], o którym wiadomo już, że jest bogaty w alifatyczne związki nienasycone zawierające azot [Barnum et al. 2022]. Benzen, z powodu braku stałego momentu dipolowego jest wymagającym obiektem detekcji w kosmosie, a benzonitryl może być ważnym wskaźnikiem jego obecności [Lee et al. 2019]. W modelu astrochemicznym McGuire'a i współprac., próbującym wyjaśnić powstawanie benzonitrylu w obiekcie TMC-1 [McGuire et al. 2018], przewidywana ilość tego związku okazała się około 4 razy mniejsza niż w rzeczywistości. Jako możliwą przyczynę tej rozbieżności wskazano brak uwzględnienia syntezy benzenu w wyniku oddziaływania prostszych cząsteczek (w fazie stałej lub gazowej) z promieniowaniem. Pokazano, że benzen powstaje w wyniku bombardowania wysokoenergetycznymi elektronami zestalonego acetylenu w niskiej temperaturze [Zhou et al. 2010]. W analogicznym eksperymencie z mieszaniną acetylenu i amoniaku [Barnum et al. 2022] otrzymano dwa N-heterocykliczne związki: indol, pirol, a także benzen i anilinę, lecz nie stwierdzono formowania się benzonitrylu ani pirydyny.

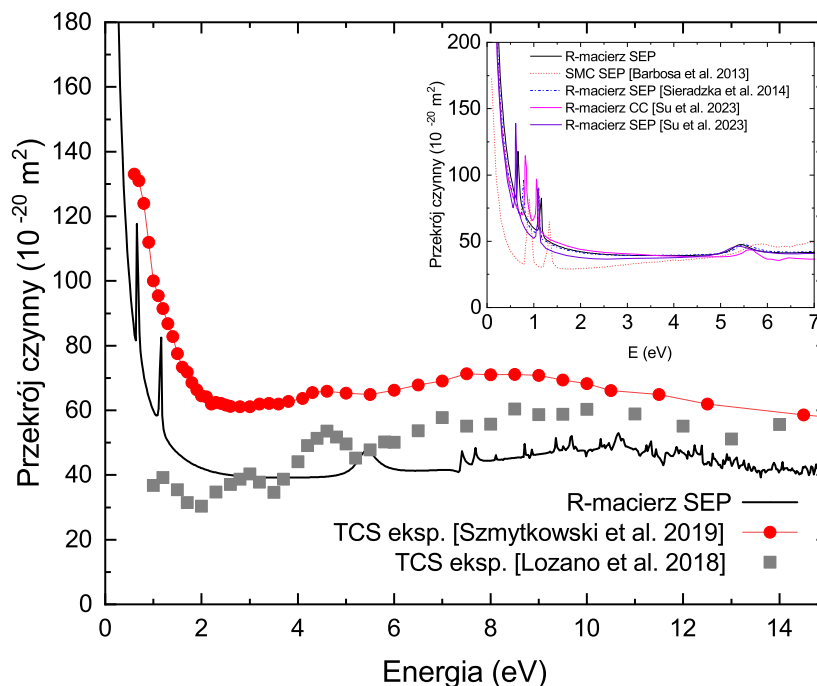
Spośród wymienionych cząsteczek, najlepiej opisana pod kątem oddziaływania z elektronami jest pirydyna, badana zarówno eksperymentalnie jak i teoretycznie. Całkowity przekrój czynny zmierzono w laboratorium na Politechnice Gdańskiej [Szmytkowski et al. 2019], oraz innych ośrodkach badawczych [Lozano et al. 2018; Dubuis et al. 2018]. W literatu-

rze dostępne są również teoretyczne przekroje czynne na rozpraszanie otrzymane metodą R-macierzy przez Sieradzką i współprac. [Sieradzka et al. 2014], które zostały następnie przeliczone ponownie z wykorzystaniem nowo zaimplementowanej wersji w programie UKRmol+ [Costa et al. 2020] (rozpraszanie sprężyste) oraz Su i współprac. (rozpraszanie elektronowo sprężyste i niesprężyste) [Su et al. 2023], wielokanałową metodą Schwingera [Barbosa et al. 2013], również przeliczone ponownie i podane w pracy [Costa et al. 2020], a także metodami IAM-SCAR [Sieradzka et al. 2014] i IAM [Szmytkowski et al. 2019]. Badano również stany rezonansowe metodą spektroskopii transmisyjnej [Mathur and Hasted 1976; Nenner and Schulz 1975] i spektroskopii strat energii elektronów [Linert and Zubek 2016], oraz procesy fragmentacji w wyniku DEA [Ryszka et al. 2017]. Ponadto dostępnych jest kilka prac poświęconych doświadczalnemu [Jiao et al. 2006; Bull et al. 2014] i teoretycznym [Szmytkowski et al. 2019; Gupta and Antony 2014] badaniom jonizacji zderzeniowej.

W literaturze dostępnych jest niewiele informacji na temat zderzeń elektronów z wymienionymi pochodnymi pirydyny: 2-, 3-, lub 4-chloropirydyną, 2-, 3-, lub 4-bromopirydyną, oraz 2-, 3-, lub 4-cyjanopirydyną. Modelli i Burrow zbadali stany rezonansowe 2,3- i 4-chloropirydyny [Modelli and Burrow 1983] metodą spektroskopii transmisyjnej, natomiast Modelli i współprac. wykonali pomiary ETS dla 4-bromopirydyny [Modelli et al. 1989]. W pracy [Szmytkowski et al. 2019] zaprezentowano przekroje czynne na rozpraszanie sprężyste oraz na jonizację dla 2-chloropirydyny i 2-bromopirydyny otrzymane odpowiednio metodami IAM i BEB.

W przypadku benzonitrylu w literaturze dostępne są przekroje czynne na rozpraszanie sprężyste [Tatreau et al. 2020] otrzymane z DCS zmierzonych metodą względnego przepływu, oraz badania stanów rezonansowych [Burrow et al. 1992] i widma fragmentacji DEA [Heni and Illenberger 1986; Abdoul-Carime et al. 2024b]. W ostatnim czasie obserwowano również syntezę benzenu i fenylu pod wpływem bombardowania nieskoenergetycznymi elektronami lodu złożonego z benzonitrylu i wody w warunkach astrochemicznych [Abdoul-Carime et al. 2024a].

7.1 Pirydyna (C_5H_5N) i jej pochodne halogenowe (C_5H_4NX , $X=Cl, Br$)



Rysunek 7.1.1: Przekroje czynne otrzymane metodą R-macierzy w modelu SEP dla pirydyny. Porównanie z danymi dostępnymi w literaturze.

Na Rys. (7.1.1) oraz w Tab.7.1.2 przedstawiono wyniki obliczeń przeprowadzonych, w ramach tej pracy, z zastosowaniem modelu SEP i metody R-macierzy, wraz z dostępnymi w literaturze doświadczalnymi TCS [Szmytkowski et al. 2019]. Na Rys. 7.1.1 wyniki te porównano także z danymi otrzymanymi wielokanałową metodą Schwingera [Barbosa et al. 2013; Costa et al. 2020] oraz z teoretycznymi przekrojami czynnymi otrzymanymi metodą R-macierzy przez Sieradzką i współprac. [Sieradzka et al. 2014; Costa et al. 2020]. Najważniejsze parametry zastosowane w obliczeniach metodą R-macierzy dla pirydyny i jej pochodnych halogenowych zestawiono w tabeli Tab. 7.1.1. W przypadku halopirydyn wykonano optymalizację geometrii na poziomie teorii MP2/cc-pVTZ.

Tabela 7.1.1: Parametry zastosowane do opisu cząsteczek i modelu rozpraszania dla pirydyny i jej badanych pochodnych halogenowych.

cząsteczka	zoptymalizowana geometria				parametry tarczy	parametry modelu
Pirydyna	N	0,0000	0,0000	1,4269		
	C	0,0000	0,0000	-1,3910		
	C	0,0000	1,1417	0,7232		
	C	0,0000	-1,1417	0,7232	baza: 6-311G**	$n_{VO} = 35$
	C	0,0000	1,1995	-0,6748	$d_{HF} = 2,32 \text{ D}$	rdzeń: (1-4a ₁)(1-2b ₂)
	C	0,0000	-1,1995	-0,6748	$d = 2,19 \text{ D}^a$	$l_{max} = 5$
	H	0,0000	0,0000	-2,4779	$n_e = 42$	$a = 18a_0$
	H	0,0000	2,0592	1,3092		$a_g = 100a_0$
	H	0,0000	-2,0592	1,3092		
	H	0,0000	2,1601	-1,1816		
	H	0,0000	-2,1601	-1,1816		
	QCISD/6-311G**a					
2-chloropirydyna	N	0,0000	-0,0592	1,3879		
	C	0,0000	-0,0410	-1,4104		
	C	0,0000	1,0690	0,6939		
	C	0,0000	-1,1995	0,6799	baza: cc-pVDZ	$n_{VO} = 35$
	C	0,0000	1,1506	-0,6975	$d_{HF} = 3,58 \text{ D}$	rdzeń: (1-10a')(1a'')
	C	0,0000	-1,2441	-0,7092	$d = 3,25 \text{ D}^b$	$l_{max} = 5$
	H	0,0000	-0,0273	-2,4913	$n_e = 58$	$a = 18a_0$
	Cl	0,0000	2,5458	1,6090	$r_{C-Cl} = 1,74$	$a_g = 100a_0$
	H	0,0000	-2,1115	1,2629		
	H	0,0000	2,1116	-1,1886		
	H	0,0000	-2,1942	-1,2228		
	MP2/cc-pVTZ					
2-bromopirydyna	N	0,0000	-0,0675	1,3807		
	C	0,0000	-0,0557	-1,4174		
	C	0,0000	1,0594	0,6842		
	C	0,0000	-1,2098	0,6761	baza: cc-pVDZ	$n_{VO} = 35$
	C	0,0000	1,1381	-0,7073	$d_{HF} = 3,53 \text{ D}$	rdzeń: (1-16a')(1-4a'')
	C	0,0000	-1,2571	-0,7134	$d = 3,21 \text{ D}^b$	$l_{max} = 5$
	H	0,0000	-0,0443	-2,4985	$n_e = 76$	$a = 18a_0$
	Br	0,0000	2,6683	1,6754	$r_{C-Br} = 1,89$	$a_g = 100a_0$
	H	0,0000	-2,1204	1,2613		
	H	0,0000	2,0973	-1,2019		
	H	0,0000	-2,2083	-1,2251		

Kontynuacja Tabeli 7.1.1

cząsteczka	zoptymalizowana geometria MP2/cc-pVTZ				parametry tarczy	parametry modelu
3-chloropirydyna	N	0,0000	-0,0556	1,4463		
	C	0,0000	-0,0528	-1,3615		
	C	0,0000	1,0903	0,7580		
	C	0,0000	-1,1975	0,7459	baza: cc-pVDZ	$n_{VO} = 35$
	C	0,0000	1,1317	-0,6354	$d_{HF} = 2,14 \text{ D}$	rdzeń: (1-10a')(1a'')
	C	0,0000	-1,2445	-0,6455	$d = 2,02 \text{ D}^c$	$l_{\max} = 5$
	H	0,0000	-0,0344	-2,4418	$n_e = 58$	$a = 18a_0$
	H	0,0000	2,0109	1,3272	$r_{C-Cl} = 1,73$	$a_g = 100a_0$
	H	0,0000	-2,1110	1,3262		
	Cl	0,0000	2,6584	-1,4463		
	H	0,0000	-2,1953	-1,1591		
3-bromopirydyna	MP2/cc-pVTZ					
	N	1,1896	1,8770	0,0000		
	C	-1,2272	1,0010	0,0000		
	C	1,1793	0,5735	0,0000		
	C	0,0063	2,7448	0,0000	baza: cc-pVDZ	$n_{VO} = 35$
	C	-0,0001	0,1004	0,0000	$d_{HF} = 2,11 \text{ D}$	rdzeń: (1-16a')(1-4a'')
	C	-1,2158	2,3568	0,0000	$d = 2,00 \text{ D}^c$	$l_{\max} = 5$
	H	-2,1510	0,6526	0,0000	$n_e = 76$	$a = 18a_0$
	H	2,1391	-0,1209	0,0000	$r_{C-Br} = 1,88$	$a_g = 100a_0$
	H	0,0427	3,7934	0,0000		
	Br	0,0845	-1,7493	0,0000		
4-chloropirydyna	H	-2,1415	3,1006	0,0000		
	MP2/cc-pVTZ					
	N	0,0000	0,0000	1,4829		
	C	0,0000	-0,0000	-1,3120		
	C	0,0000	1,1394	0,7789		
	C	0,0000	-1,1394	0,7789	baza: cc-pVDZ	$n_{VO} = 35$
	C	0,0000	1,1997	-0,6118	$d_{HF} = 0,46 \text{ D}$	rdzeń: (1-7a ₁)(1b ₁)
	C	0,0000	-1,1997	-0,6118	$d = 0,78 \text{ D}^c$	(1-3b ₂)
	Cl	0,0000	-0,0000	-3,0411	$n_e = 58$	$l_{\max} = 5$
	H	0,0000	2,0560	1,3553	$r_{C-Cl} = 1,73$	$a = 18a_0$
	H	0,0000	-2,0560	1,3553		$a_g = 100a_0$
	H	0,0000	2,1468	-1,1304		
	H	0,0000	-2,1468	-1,1304		
	MP2/cc-pVTZ					

Kontynuacja Tabeli 7.1.1

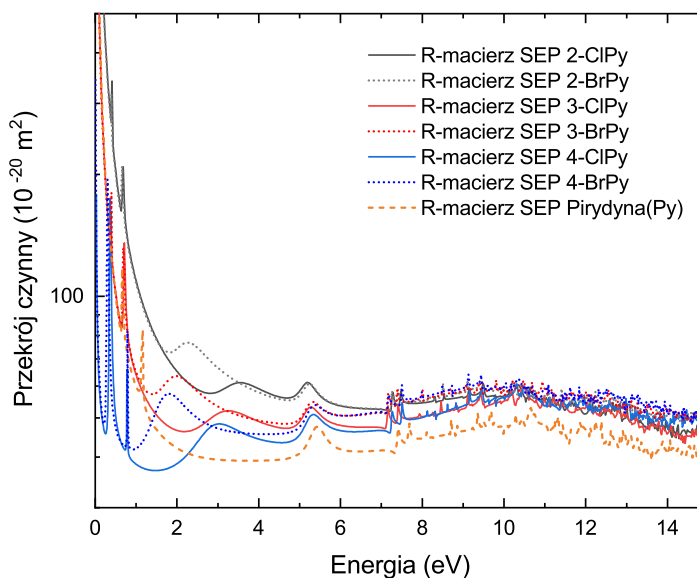
cząsteczka	zoptymalizowana geometria				parametry tarczy	parametry modelu
4-bromopirydyna	N	0,0000	0,0000	-2,3019		
	C	0,0000	0,0000	0,4943		
	C	0,0000	1,1393	-1,5979		$n_{VO} = 35$
	C	0,0000	-1,1393	-1,5979	baza: cc-pVDZ	rdzeń: (1-11a ₁)(1-3b ₁)
	C	0,0000	1,1998	-0,2065	$d_{HF} = 0,55$ D	(1-5b ₂)(1a ₂)
	C	0,0000	-1,1998	-0,2065	$d = 0,77$ D ^c	$l_{max} = 5$
	Br	0,0000	-0,0000	2,3718	$n_e = 76$	$a = 18a_0$
	H	0,0000	2,0563	-2,1739	$r_{C-Br} = 1,89$	$a_g = 100a_0$
	H	0,0000	-2,0563	-2,1739		
	H	0,0000	2,1493	0,3075		
	H	0,0000	-2,1493	0,3075		
MP2/cc-pVTZ						

^a[NIS 2022]^b[Cumper and Vogel]^c[Sharpe and Walker 1961]

Jak wspomniano powyżej, przekroje czynne i stany rezonansowe pirydyny zostały już dobrze zbadane i opisane w pracach [Barbosa et al. 2013; Sieradzka et al. 2014; Su et al. 2023; Costa et al. 2020; Szmytkowski et al. 2019; Lozano et al. 2018], przy czym w trzech z wymienionych prac również wykorzystano metodę R-macierzy. Prezentowane przekroje czynne na rozpraszanie sprężyste są w bardzo dobrej zgodności z wynikami uzyskanymi przy użyciu oprogramowania UKRMol [Sieradzka et al. 2014] i Quantenmol [Su et al. 2023] - niewielkie różnice dotyczą przede wszystkim pozycji stanów rezonansowych na skali energii, wynikające z obranych parametrów obliczeniowych. Przekroje czynne obliczone przez Barbose i współprac. [Barbosa et al. 2013] metodą SMC są nieco niższe dla energii mniejszych od 4 eV. Różnica pomiędzy całkowitymi przekrojami czynnymi wyznaczonymi w naszym laboratorium [Szmytkowski et al. 2019] i TCS uzyskanymi przez Lozano i współprac. [Lozano et al. 2018] wynika z większej tolerancji katowej na detektorze w eksperymencie [Lozano et al. 2018] i została dokładnie przedyskutowana w pracach [Costa et al. 2020; Szmytkowski et al. 2019]. Podobnie jak w przypadku cząsteczek omawianych w poprzednim rozdziale, obliczone przekroje czynne pozostają niższe niż doświadczalne TCS [Szmytkowski et al. 2019] w całym prezentowanym przedziale energii. Obie zależności wykazują silny wzrost wartości w kierunku energii 0 eV. Jak opisano wyżej, obie własności są charakterystyczne dla

cząsteczek posiadających stały moment dipolowy.

Na krzywej opisującej przebieg zależności energetycznej przekroju czynnego na rozpraszanie sprężyste widoczne są trzy wyraźne maksima przy energiach 0,72 eV, 1,1 eV i 4,48 eV (por. Tab. 7.1.9). Analiza stanów rezonansowych pirydyny została podana poniżej. Fakt tworzenia przez tę cząsteczkę trzech anionów tymczasowych typu π^* przy wymienionych energiach jest dobrze ugruntowany w literaturze [Nenner and Schulz 1975; Mathur and Hasted 1976; Sieradzka et al. 2014; Barbosa et al. 2013; Su et al. 2023]. Pierwsze dwie struktury rezonansowe typu *shape* uwidaczniają się w całkowitych przekrojach czynnych [Szmytkowski et al. 2019] w postaci zmiany współczynnika nachylenia krzywej przy energiach około 0,7 eV i 1,2 eV. Przy 3 eV [Lozano et al. 2018] i 3,5 eV [Szmytkowski et al. 2019] w całkowitych przekrojach czynnych zaobserwowano maksima, które według analizy opartej na obliczeniach nie są związane z procesami rezonansowymi. W pracy [Lozano et al. 2018] oraz [Costa et al. 2020] zostały one przypisane wkładowi pochodzącemu od wzbudzeń wibracyjnych. Trzecia struktura rezonansowa widoczna jest przy 4,6 eV na obu zależnościach energetycznych TCS, natomiast według prezentowanych w niniejszej pracy obliczeń występuje ona przy 5,4 eV. Zarówno w wynikach doświadczalnych jak i teoretycznych widoczne jest jeszcze jedno szerokie maksimum przy odpowiednio 8 eV i 11 eV. W tym zakresie energii Mathur i Hasted [Mathur and Hasted 1976] odnotowali dwie szerokie struktury rezonansowe ułożone przy 7,27 eV i 7,86 eV. Zasugerowali oni, że są to stany analogiczne do stanu tymczasowego występującego w benzenie przy 8,8 eV o szerokości 3,3 eV [Mathur and Hasted 1976], w którym usunięta została degeneracja. W całkowitym przekroju czynnym dla benzeny [Możejko et al. 1996] również zaobserwowano szerokie maksimum przy 8,5 eV. Wąskie maksima gęsto rozmieszczone powyżej 7 eV na krzywej zależności obliczonego przekroju czynnego od energii (7.1.1) zostały, z dużym prawdopodobieństwem, przyporządkowane stanom pseudorezonansowym.



Rysunek 7.1.2: Obliczone, w tej pracy, przekroje czynne otrzymane metodą R-macierzy w modelu SEP dla pochodnych halogenowych pirydyny.

Przekroje czynne na rozpraszanie sprężyste dla chloropirydyn i bromopirydyn otrzymane metodą R-macierzy przedstawiono na Rys. 7.1.2) i w Tab. 7.1.2-7.1.8. Można wskazać dwie główne różnice między otrzymanymi danymi dla pirydyny i podstawionych związków: (1) dwa pierwsze stany rezonansowe zostały przesunięte w kierunku niższych energii o około 0,3 eV oraz (2) w zakresie od 1 eV do 4 eV obserwuje się dodatkową strukturę rezonansową, występującą pomiędzy drugim i trzecim rezonansem pirydyny. Struktura ta została również odnotowana w widmie transmisyjnym i opisana jako stan typu σ^* zlokalizowany na wiązaniu C-Cl [Modelli and Burrow 1983]. Inny efekt substytucji można zauważyć porównując związki podstawione chlorem i bromem na tym samym atomie węgla: jedyna istotna różnica w otrzymanych przekrojach czynnych dotyczy stanu rezonansowego σ^* , który jest wyraźnie węższy i przesunięty w stronę niższych energii dla bromopirydyn. Według obliczeń czwarta struktura rezonansowa dla halopirydyn tworzy się przy energiach bardzo zbliżonych do pozycji rezonansu π_3^* dla pirydyny. W pracy [Modelli and Burrow 1983] zaobserwowano natomiast jego przesunięcie w stronę niższych energii o około 0,3 – 0,4 eV względem energii rezonansowej pirydyny (por. Tab. 7.1.9). Jak wskazano wyżej, struktura ta ma prawdopodobnie mieszany charakter, co uniemożliwia prawidłowy opis w obrębie modelu SEP. Idąc w kierunku wyższych energii rozpraszania, wszystkie krzywe wykazują szerokie maksimum o środku w około 10 – 11 eV. Zgodnie z oczekiwaniami, przy niskich

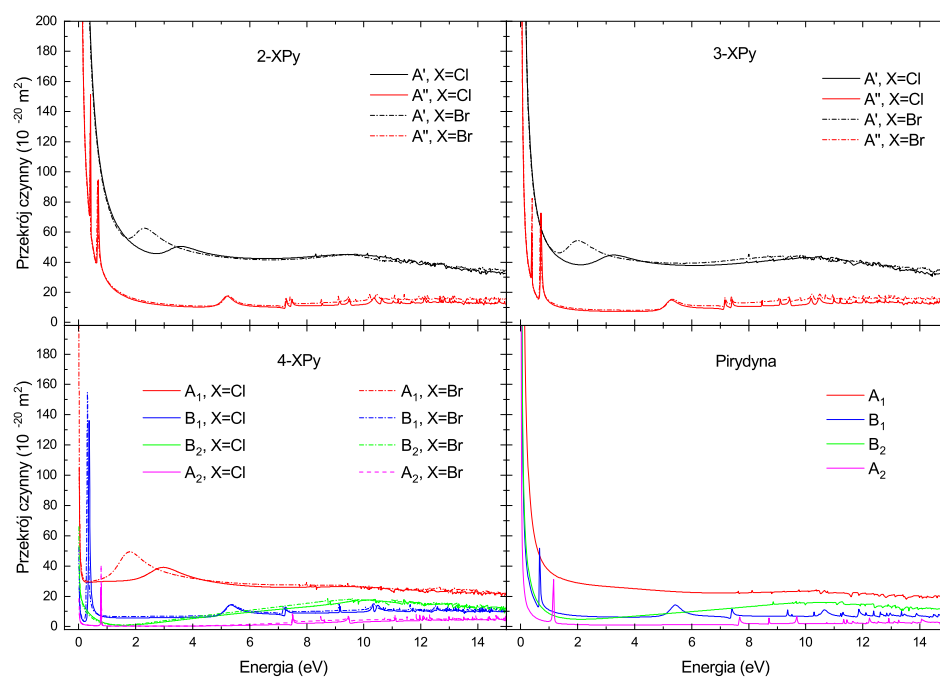
energiach wartości przekroju czynnego rosną wraz z rosnącym momentem dipolowym, tzn. $\sigma(2\text{-XPy}) > \sigma(3\text{-XPy}) > \sigma(4\text{-XPy})$, gdzie X=Cl, Br i zmiana podstawnika nie wpływa znacząco na moment dipolowy cząsteczki (por. Tab. 7.1.1).

Tabela 7.1.2: Przekroje czynne na sprężyste rozpraszanie elektronów (ECS) na cząsteczce pirydyny.

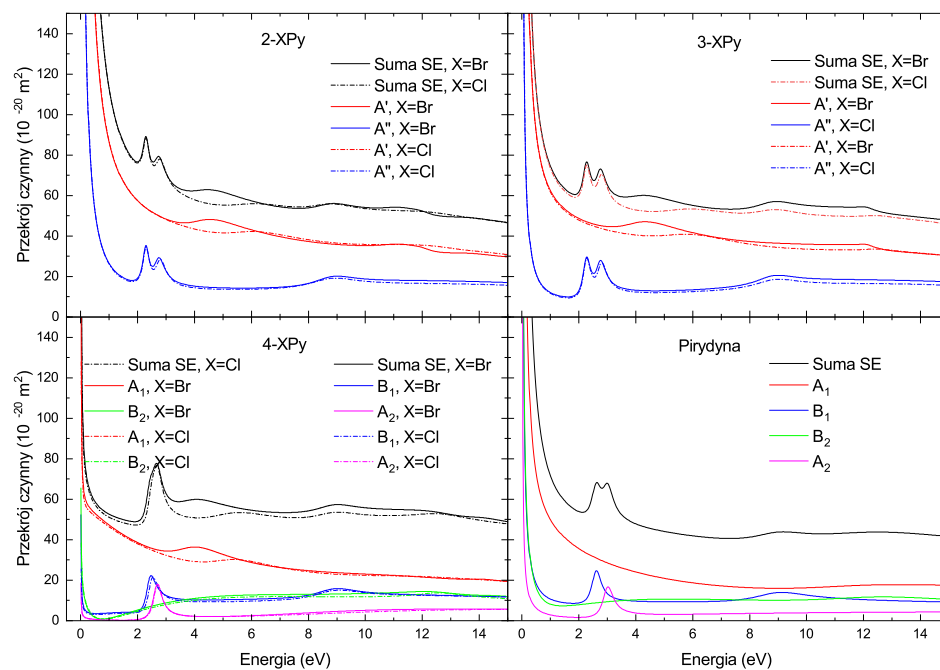
E (eV)	ECS (10^{-20} m ²)	E (eV)	ECS (10^{-20} m ²)	E (eV)	ECS (10^{-20} m ²)	E (eV)	ECS (10^{-20} m ²)
0,1	520,84	1,2	55,15	4,4	39,34	8,0	44,45
0,2	250,63	1,4	48,40	4,6	39,52	8,5	45,30
0,3	165,54	1,6	45,51	4,8	39,90	9,0	46,42
0,4	124,59	1,8	43,52	5,0	40,86	9,5	47,76
0,5	100,60	2	42,12	5,2	43,46	10,0	48,33
0,55	91,87	2,2	41,13	5,4	47,43	10,5	47,95
0,6	84,46	2,4	40,43	5,6	45,42	11,0	47,96
0,65	88,66	2,6	39,95	5,8	42,89	11,5	45,39
0,7	88,09	2,8	39,63	6,0	41,83	12,0	46,81
0,75	76,03	3	39,43	6,2	41,42	12,5	43,94
0,8	70,92	3,2	39,30	6,4	41,31	13,0	43,58
0,9	64,30	3,4	39,23	6,6	41,34	13,5	41,57
1,0	59,86	3,6	39,20	6,8	41,45	14,0	41,27
1,05	58,49	3,8	39,19	7,0	41,55	14,5	43,36
1,1	59,25	4,0	39,21	7,5	44,04	15,0	41,16
1,15	94,12	4,2	39,25	–	–	–	–

Analiza stanów rezonansowych

Na Rys.7.1.3 przedstawiono rozkład otrzymanych przekrojów czynnych na symetrie rozpraszania. W celu analizy charakteru stanów rezonansowych wykonano także obliczenia w ramach modelu SE, których wyniki przedstawiono na Rys. 7.1.4. Porównanie pozycji stanów rezonansowych otrzymanych na drodze analizy przesunięć czasowych za pomocą programu TIMEDELn z danymi doświadczalnymi zestawiono w Tab. 7.1.9, natomiast przebieg wartości własnych macierzy Q w zależności od energii na Rys. 7.1.5. Dla związków o symetrii C_{2v} (tzn. dla pirydyny, 4-chloropirydyny i 4-bromopirydyny) pierwszy stan rezonansowy, nazywany dalej π_1^* , występuje w symetrii rozpraszania 2B_1 . Można go przybliżyć jako wychwycenie elektronu na zdelokalizowany antywiązący orbital LUMO π^* ($3b_1$, $5b_1$ i $7b_1$ od-



Rysunek 7.1.3: Rozkład na symetrie wyznaczonych przekrojów czynnych na rozpraszanie sprężyste w modelu SEP.



Rysunek 7.1.4: Rozkład na symetrie wyznaczonych przekrojów czynnych na rozpraszanie sprężyste w modelu SE.

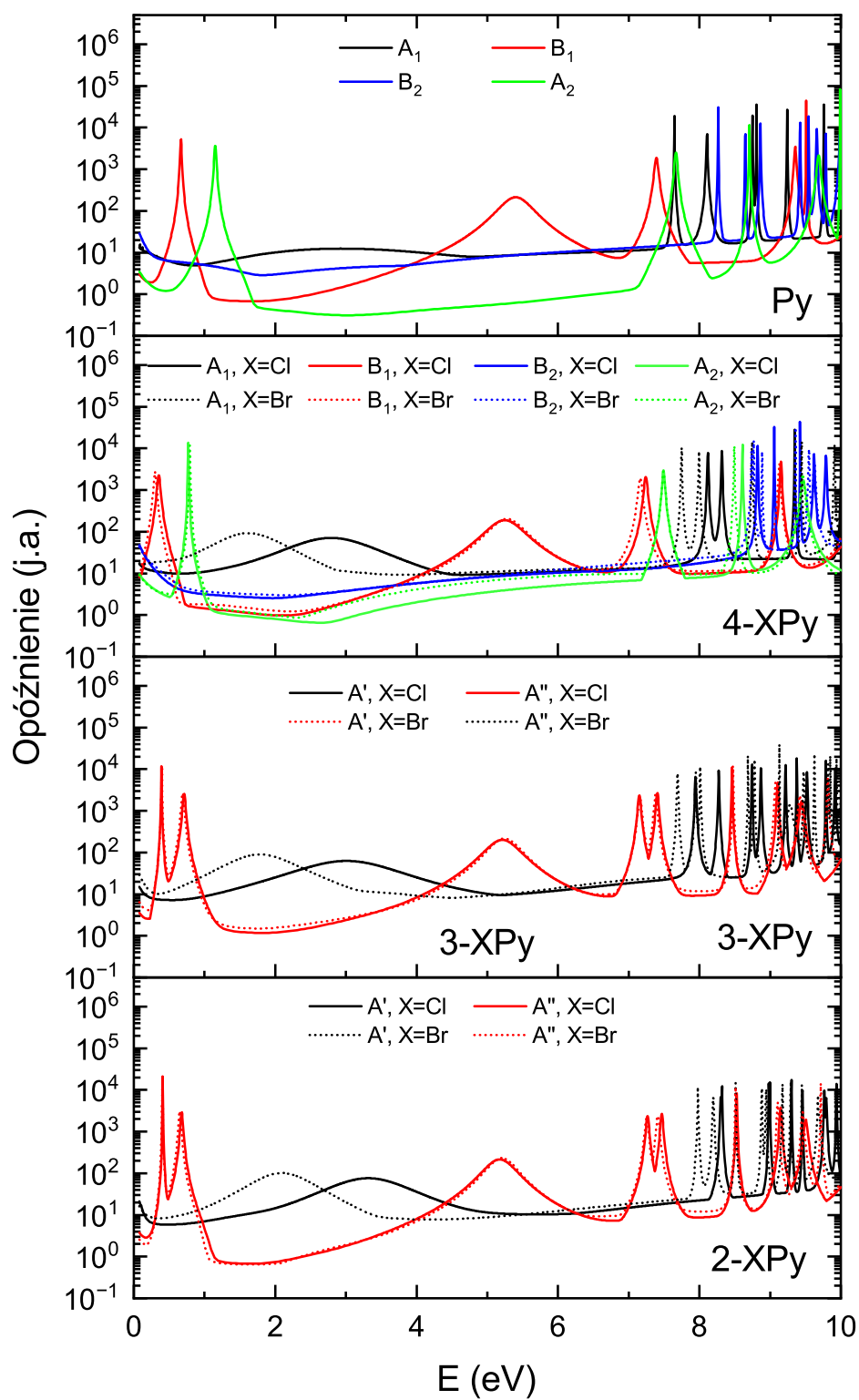

 Rysunek 7.1.5: Przebieg wartości własnych macierzy Q w zależności od energii rozpraszania.

Tabela 7.1.3: Przekroje czynne na sprężyste rozpraszanie elektronów (ECS) na cząsteczce 2-chloropirydyny.

E (eV)	ECS (10^{-20} m ²)	E (eV)	ECS (10^{-20} m ²)	E (eV)	ECS (10^{-20} m ²)	E (eV)	ECS (10^{-20} m ²)
0,10	1135,88	0,65	164,59	3,4	60,81	7,5	56,76
0,20	539,42	0,7	184,74	3,6	61,11	8	54,51
0,30	350,83	0,75	149,38	3,8	60,31	8,5	55,20
0,35	298,89	0,8	136,54	4,0	59,04	9	55,65
0,36	290,48	1,0	109,18	4,2	57,78	9,5	61,20
0,37	282,69	1,2	93,27	4,4	56,75	10	56,65
0,38	275,66	1,4	82,59	4,6	56,11	10,5	56,35
0,39	269,92	1,6	74,99	4,8	56,23	11	55,25
0,40	268,96	1,8	69,40	5,0	58,27	11,5	52,24
0,41	340,44	2,0	65,19	5,2	61,19	12	51,19
0,42	243,39	2,2	62,02	5,4	58,28	12,5	51,93
0,43	237,94	2,4	59,68	5,6	55,62	13	50,25
0,44	232,79	2,6	58,15	5,8	54,29	13,5	46,53
0,45	227,71	2,8	57,53	6,0	53,57	14	47,38
0,50	204,63	3,0	58,00	6,5	52,79	14,5	46,51
0,60	169,61	3,2	59,41	7,0	52,49	15	44,03

powiednio w przypadku pirydyny, 4-chloropirydyny i 4-bromopirydyny), tzn. dominującą konfiguracją dla tego stanu jest $s.p. \otimes \text{LUMO}(b_1)$. Drugi stan rezonansowy, π_2^* , jest widoczny w symetrii 2A_2 i wynika z tymczasowego przyłączenia się elektronu na orbital LUMO+1 o symetrii a_2 . W przypadku cząsteczek o obniżonym stopniu symetrii (tj. należących do grupy punktowej C_s 2-chloropirydynie, 2-bromopirydynie, 3-chloropirydynie i 3-bromopirydynie) orbitale LUMO i LUMO+1 posiadają symetrię a'' , zatem stany π_1^* i π_2^* są widoczne w symetrii rozpraszania $^2A''$. Położenie struktur rezonansowych w przekroju czynnym dla pirydyny bardzo dobrze zgadza się z wynikami doświadczalnymi [Szmytkowski et al. 2019; Lozano et al. 2018; Nenner and Schulz 1975; Modelli and Burrow 1983; Mathur and Hasted 1976] oraz z innymi danymi teoretycznymi [Sieradzka et al. 2014; Barbosa et al. 2013; Su et al. 2023] (por. Tab. 7.1.9). Porównanie wyników z energiami rezonansowymi otrzymanymi na drodze spektroskopii transmisyjnej [Modelli and Burrow 1983; Modelli et al. 1989] prowadzi do wniosku, że przeprowadzone obliczenia przewidują zbyt małe odseparowanie stanów π_1^* i π_2^* na skali energii. Zestawienie biegunów R-macierzy położonych najbliżej energii rezo-

Tabela 7.1.4: Przekroje czynne na sprężyste rozpraszanie elektronów (ECS) na cząsteczce 2-bromopirydyny.

E (eV)	ECS (10^{-20} m ²)	E (eV)	ECS (10^{-20} m ²)	E (eV)	ECS (10^{-20} m ²)	E (eV)	ECS (10^{-20} m ²)
0,10	1110,75	0,65	215,56	3,4	62,06	7,5	55,26
0,20	528,30	0,70	162,38	3,6	60,39	8	54,90
0,30	344,15	0,75	144,48	3,8	58,99	8,5	56,94
0,35	293,46	0,80	133,84	4,0	57,81	9	57,79
0,36	285,31	1,0	107,62	4,2	56,81	9,5	58,65
0,37	277,88	1,2	91,92	4,4	56,00	10	58,36
0,38	271,55	1,4	81,63	4,6	55,43	10,5	58,87
0,39	268,40	1,6	75,20	4,8	55,37	11	56,54
0,40	315,69	1,8	72,66	5,0	56,83	11,5	57,40
0,41	249,21	2,0	74,17	5,2	60,54	12	55,82
0,42	240,21	2,2	76,65	5,4	58,59	12,5	55,09
0,43	234,49	2,4	75,94	5,6	55,84	13	52,55
0,44	229,11	2,6	72,86	5,8	54,45	13,5	50,38
0,45	223,95	2,8	69,47	6,0	53,70	14	50,83
0,50	200,88	3,0	66,51	6,5	52,88	14,5	51,13
0,60	166,48	3,2	64,06	7	52,60	15	49,18

nansowej wraz ze współczynnikami rozwinięcia konfiguracji dla rezonansów π_1^* i π_2^* przedstawiono odpowiednio w Tab. 7.1.10 i Tab. 7.1.11. Kolejna struktura rezonansowa, widoczna w symetrii 2B_1 (lub $^2A''$) w obliczonych przekrojach czynnych, jest zlokalizowana przy energii około 5,2 eV dla wszystkich badanych związków. Jest ona przesunięta względem wyników doświadczalnych o około 1 eV w kierunku wyższych energii (Tab. 7.1.9). Pozycje dwóch pierwszych rezonansów zgadzają się bardzo dobrze z wynikami doświadczalnymi. Różnica w położeniu trzeciego maksimum może wynikać z mieszanego charakteru jonu tymczasowego: *shape* i CE II, zaobserwowanego także dla diazyn [Sieradzka et al. 2014; Winstead and McKoy 2007; Mašín and Gorfinkiel 2012]. Przybliżenie SEP, w ogólności, nie jest wystarczające do opisu wzbudzenia cząsteczki-tarczy, jednakże zastosowanie modelu CC przez Su i współprac. również nie usunęło tej rozbieżności [Su et al. 2023]. Ponadto można zauważyć, że struktura π_3^* jest asymetryczna względem maksimum, podobnie jak w przypadku pirymidyny [Mašín and Gorfinkiel 2016]. W pracy [Mašín and Gorfinkiel 2016] wykazano, że ta asymetria wynika z interferencji z rozpraszaniem bezpośrednim w składowej rozpraszania

Tabela 7.1.5: Przekroje czynne na sprężyste rozpraszanie elektronów (ECS) na cząsteczce 3-chloropirydyny.

E (eV)	ECS (10^{-20} m ²)	E (eV)	ECS (10^{-20} m ²)	E (eV)	ECS (10^{-20} m ²)	E (eV)	ECS (10^{-20} m ²)
0,10	490,06	0,65	83,37	3,4	51,86	7,5	50,26
0,20	241,45	0,7	115,64	3,6	51,04	8	50,35
0,30	162,80	0,75	98,26	3,8	50,00	8,5	51,70
0,35	141,56	0,8	79,95	4,0	49,01	9	52,68
0,36	138,51	1,0	63,88	4,2	48,18	9,5	53,93
0,37	136,63	1,2	56,85	4,4	47,54	10	55,02
0,38	140,76	1,4	52,43	4,6	47,17	10,5	59,19
0,39	245,09	1,6	49,51	4,8	47,33	11	54,34
0,40	130,91	1,8	47,63	5,0	48,94	11,5	53,17
0,41	123,00	2,0	46,58	5,2	52,65	12	52,83
0,42	119,45	2,2	46,28	5,4	52,20	12,5	52,16
0,43	116,66	2,4	46,74	5,6	49,90	13	52,18
0,44	114,17	2,6	47,94	5,8	48,59	13,5	47,54
0,45	111,84	2,8	49,65	6,0	47,93	14	46,65
0,50	101,85	3,0	51,25	6,5	47,45	14,5	45,46
0,60	87,21	3,2	52,05	7	47,32	15	43,51

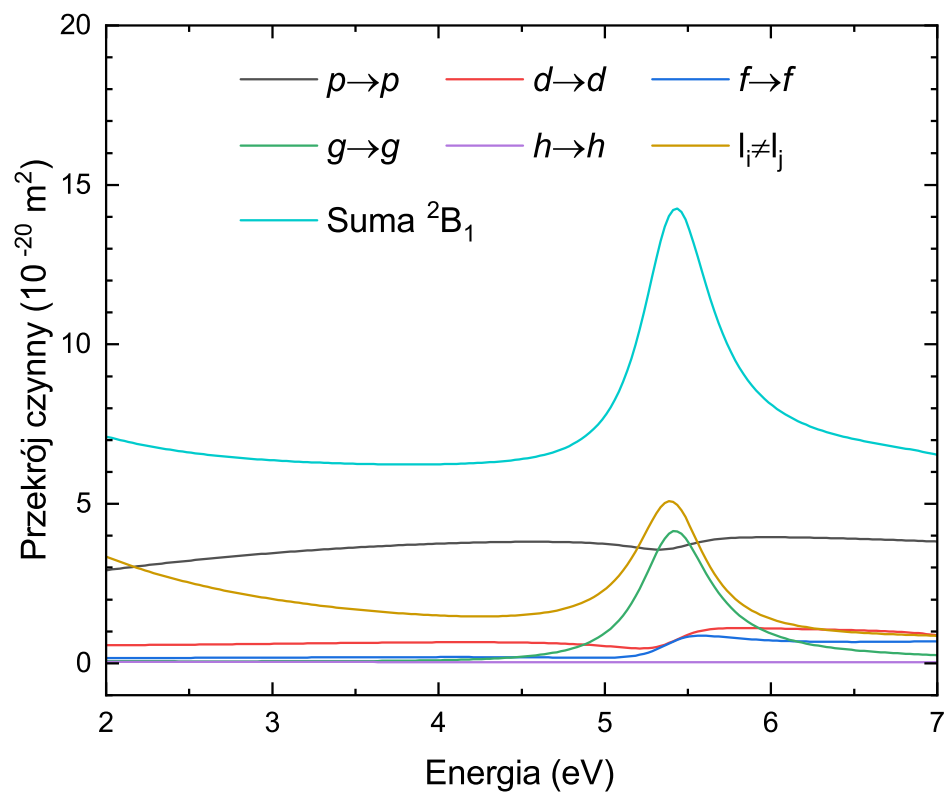
odpowiadającej fali parcjalej $p \rightarrow p$, co przejawia się jako zmiana kształtu przekroju czynnego na krzywą typu minimum-maksimum, zamiast krzywej typu Gaussa (por. [Mašín and Gorfinkiel 2016; Schulz 1973a]). Wkład od tej składowej powoduje przesunięcie maksimum w przekroju czynnym w stronę wyższych energii. Analiza kanałów rozproszeniowych dla pirydyny wykazała, że podobna interferencja występuje w niemal wszystkich składowych gdzie $l_i = l_j$, natomiast struktura rezonansowa jest symetryczna w rozpraszaniu $l_i \neq l_j$ (Rys. 7.1.6). W przypadku pirydyny największy wkład do stanu własnego stowarzyszonego z biegunem niemal pokrywającym się z położeniem rezonansu π_3^* ($E_k = 5,49$ eV, $E_{\pi_3^*} = 5,40$ eV) mają konfiguracje $s.p. \otimes \text{LUMO}+7(b_1)$ oraz $1a_1^1 \otimes 3b_2^1 \otimes 2a_1^1$ (Rys. 7.1.8). Pierwsza konfiguracja odpowiada rezonansowi typu *shape*, w którym elektron został wychwycony na drugi niezajęty orbital b_1 . Druga konfiguracja opisuje przyłączenie elektronu na orbital LUMO+1 do cząsteczki znajdującej się w stanie wzbudzonym $\pi(a_2) \rightarrow \pi^*(b_1)$ (trypletowym lub singletowym por. Rys. 7.1.8b).

Współczynniki CI dla tych konfiguracji wyniosły odpowiednio 0,71 i 0,30. Podobna

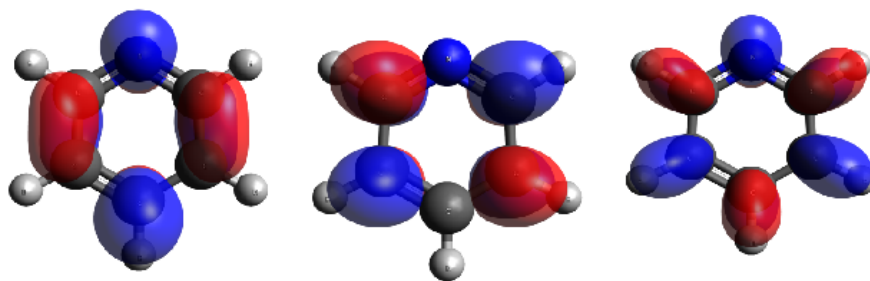
Tabela 7.1.6: Przekroje czynne na sprężyste rozpraszanie elektronów (ECS) na cząsteczce 3-bromopirydyny.

E (eV)	ECS (10^{-20} m ²)	E (eV)	ECS (10^{-20} m ²)	E (eV)	ECS (10^{-20} m ²)	E (eV)	ECS (10^{-20} m ²)
0,10	477,17	0,65	85,31	3,4	51,18	7,5	54,87
0,20	237,17	0,70	137,30	3,6	50,41	8	57,20
0,30	160,87	0,75	89,56	3,8	49,78	8,5	57,31
0,35	140,11	0,8	78,86	4,0	49,27	9	58,31
0,36	137,05	1,0	64,85	4,2	48,85	9,5	57,67
0,37	134,81	1,2	59,05	4,4	48,53	10	57,90
0,38	135,14	1,4	57,26	4,6	48,35	10,5	62,62
0,39	156,14	1,6	58,91	4,8	48,48	11	58,99
0,40	180,40	1,8	62,15	5,0	49,67	11,5	55,56
0,41	127,77	2,0	63,45	5,2	53,47	12	57,19
0,42	120,37	2,2	61,99	5,4	54,33	12,5	56,81
0,43	116,66	2,4	59,43	5,6	52,28	13	53,22
0,44	113,83	2,6	56,97	5,8	51,17	13,5	52,53
0,45	111,35	2,8	54,95	6,0	50,73	14	52,38
0,50	101,14	3,0	53,37	6,5	50,86	14,5	49,04
0,60	86,27	3,2	52,14	7,0	51,46	15	48,48

analiza została przeprowadzona dla pirazyny [Winstead and McKoy 2007; Mašín and Gorfinkiel 2011], również prowadząc do wniosku, że stan π_3^* miesza się ze stanami wzbudzonymi cząsteczki. Dla większości badanych halopirydyn (z wyjątkiem 2-chloropirydyny i 3-chloropirydyny) nie udało się jednoznacznie przyporządkować bieguna do badanego stanu rezonansowego, lecz we wszystkich przypadkach energie własne R-macierzy leżące w tym zakresie energii były stowarzyszone z analogicznymi konfiguracjami. Warto jednak podkreślić, że badanie biegunów R-macierzy w celu scharakteryzowania rezonansu jest metodą przybliżoną, szczególnie gdy biegun najbliższy energii stanu tymczasowego jest przesunięty względem tej energii [Loupas and Gorfinkiel 2017]. Graficzne przedstawienie orbitali LUMO, LUMO+1 i LUMO+7 na przykładzie pirydyny zamieszczono na Rys. 7.1.7 W obliczonym przekroju czynnym dla halopirydyn, w symetrii rozpraszania 2A_1 lub $^2A'$ odpowiednio dla związków o symetrii C_{2v} i C_s , obserwuje się jeszcze jedną, szeroką strukturę. Jej maksimum jest zlokalizowane około 2 eV dla bromopirydyn i około 3 eV dla chloropirydyn. Położenie tego maksimum różni się od energii rezonansowej wyznaczonej za pomocą ana-



Rysunek 7.1.6: Rozkład struktury rezonansowej π_3^* pirydyny na kanały rozproszeniowe.



Rysunek 7.1.7: Rozkład gęstości elektronowej orbitali LUMO (b_1), LUMO+1 (a_2) i LUMO+7 (b_1) w cząsteczce pirydyny.

Tabela 7.1.7: Przekroje czynne na sprężyste rozpraszanie elektronów (ECS) na cząsteczce 4-chloropirydyny.

E (eV)	ECS (10^{-20} m ²)	E (eV)	ECS (10^{-20} m ²)	E (eV)	ECS (10^{-20} m ²)	E (eV)	ECS (10^{-20} m ²)
0,1	57,55	1,6	37,15	4,0	44,31	7,8	49,68
0,2	46,94	1,7	37,34	4,2	43,82	8	50,17
0,25	45,72	1,8	37,63	4,4	43,52	8,2	50,75
0,3	54,02	1,9	38,05	4,6	43,45	8,4	51,10
0,35	167,86	2,0	38,59	4,8	43,85	8,6	52,40
0,4	82,56	2,1	39,29	5,0	45,56	8,8	53,25
0,5	49,67	2,2	40,15	5,2	49,61	9	53,58
0,6	44,17	2,3	41,19	5,4	50,64	9,5	55,04
0,65	42,77	2,4	42,39	5,6	48,51	10	56,08
0,7	41,83	2,5	43,72	5,8	47,14	10,5	59,69
0,75	43,05	2,6	45,08	6	46,50	11	53,54
0,8	41,19	2,7	46,35	6,2	46,25	11,5	53,63
0,85	39,71	2,8	47,38	6,4	46,23	12	53,61
0,9	39,14	2,9	48,05	6,6	46,33	12,5	53,13
1,0	38,36	3,0	48,33	6,8	46,48	13	53,36
1,1	37,82	3,2	47,94	7,0	46,56	13,5	51,57
1,2	37,44	3,4	46,94	7,2	45,92	14	47,20
1,3	37,20	3,6	45,88	7,4	48,47	14,5	50,05
1,4	37,08	3,8	44,99	7,6	49,76	15	51,43
1,5	37,06						

lizi wartości własnych macierzy Q . Stwierdzono, że podobnie jak w przypadku rezonansu π_3^* , przesunięcie to wynika z obecności wkładów o strukturze minimum-maksimum (por. Rys. 7.1.9 dla 4-chloropirydyny). Również dla tego stanu rezonansowego nie zidentyfikowano konkretnego bieguna R-macierzy. Nisko leżące niezajęte orbitale o symetrii a_1 (lub a') mają charakter $\sigma^*(C-X)$, gdzie $X=Cl, Br$ (Rys. 7.1.10). W Tab. 7.1.12 zestawiono przykłady biegunów leżących w pobliżu energii rezonansowej i odpowiadających im dominujących konfiguracji dla 2-chloropirydyny i 2-bromopirydyny.

Odpowiadające opisanym powyżej stanom rezonansowym struktury są widoczne również w przekroju czynnym otrzymanym w obrębie modelu SE, zatem wszystkie cztery stany ($\pi_1^*, \pi_2^*, \pi_3^*$ oraz σ^*) mają przynajmniej częściowy charakter *shape*. Jak wspomniano powyżej,

Tabela 7.1.8: Przekroje czynne na sprężyste rozpraszanie elektronów (ECS) na cząsteczce 4-bromopirydyny.

E (eV)	ECS (10^{-20} m ²)	E (eV)	ECS (10^{-20} m ²)	E (eV)	ECS (10^{-20} m ²)	E (eV)	ECS (10^{-20} m ²)
0,1	63,03	1,6	54,99	4,0	45,61	7,8	55,62
0,2	48,48	1,7	56,78	4,2	45,57	8	57,15
0,25	53,77	1,8	57,40	4,4	45,61	8,2	56,90
0,3	194,54	1,9	57,00	4,6	45,76	8,4	57,57
0,35	80,81	2,0	55,94	4,8	46,19	8,6	58,40
0,4	57,33	2,1	54,61	5,0	47,54	8,8	58,43
0,5	47,32	2,2	53,25	5,2	51,36	9	59,30
0,6	44,16	2,3	51,99	5,4	53,79	9,5	58,90
0,65	43,30	2,4	50,88	5,6	52,16	10	59,64
0,7	42,74	2,5	49,94	5,8	51,04	10,5	59,17
0,75	42,80	2,6	49,15	6,0	50,65	11	58,71
0,8	60,44	2,7	48,50	6,2	50,66	11,5	55,79
0,85	42,08	2,8	47,95	6,4	50,87	12	54,48
0,9	41,78	2,9	47,50	6,6	51,20	12,5	57,50
1,0	42,03	3,0	47,12	6,8	51,56	13	53,48
1,1	42,89	3,2	46,55	7,0	51,73	13,5	53,84
1,2	44,39	3,4	46,15	7,2	56,24	14	50,98
1,3	46,56	3,6	45,88	7,4	53,88	14,5	50,43
1,4	49,30	3,8	45,71	7,6	55,70	15	49,86
1,5	52,30						

krzywe przedstawiające zależność przekroju czynnego od energii w modelu SEP wykazują szerokie maksimum koło 10 eV, występujące w symetriach rozpraszania $^2A'$ i 2B_2 . Na analogicznych krzywych otrzymanych z zastosowaniem modelu SE można zauważyć zmianę ich nachylenia przy około 12 eV.

Tabela 7.1.9: Położenia stanów rezonansowych pirydyny i jej pochodnych halogenowych (w eV). W nawiasach podano szerokości stanów wyznaczone programem TIMEDELn.

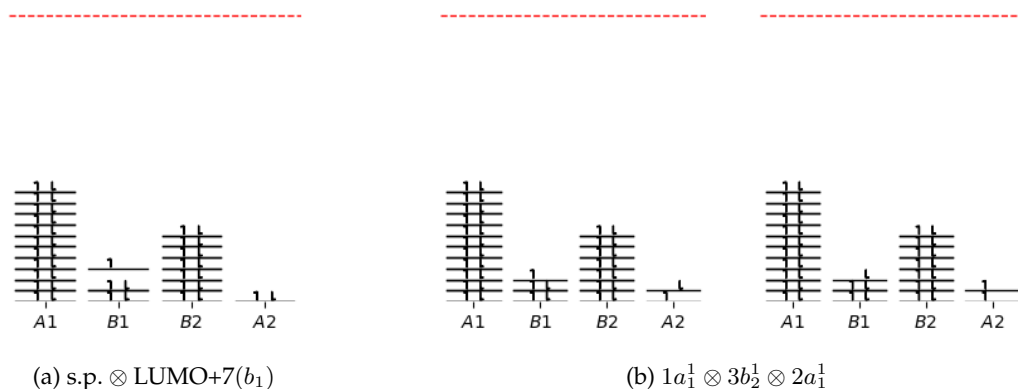
		$\pi_1^*b_1$	$\pi_2^*a_2$	$\sigma^* \text{C-X}$	$\pi_3^*b_1$
pirydyna	R-mat SEP	0,67(0,02)	1,15(0,03)	-	5,40(0,51)
	Lit.	0,72 ^a 0,62 ^b 0,7 ^c	1,18 ^a ; 1,20 ^b ; 1,2 ^c		4,48 ^a ; 4,58 ^b ; 4,6 ^c
2-ClPy	R-mat SEP	0,41(0,004)	0,68(0,04)	3,32(1,40)	5,18(0,50)
	Lit.	0,41 ^a	0,80 ^a	2,48 ^a	4,07 ^a
2-BrPy	R-mat SEP	0,40(0,004)	0,65(0,03)	2,09(1,03)	5,20(0,47)
3-ClPy	R-mat SEP	0,39(0,005)	0,71(0,04)	3,0(1,71)	5,21(0,54)
	Lit.	0,35 ^a	0,79 ^a	2,24 ^a	4,08 ^a
3-BrPy	R-mat SEP	0,40(0,007)	0,69(0,04)	1,80(1,18)	5,24(0,50)
4-ClPy	R-mat SEP	0,35(0,05)	0,77(0,008)	2,78(1,48)	5,25(0,57)
	Lit.	0,22 ^a	0,88 ^a	2,23 ^a	4,15 ^a
4-BrPy	R-mat SEP	0,30(0,04)	0,79(0,009)	1,62(1,11)	5,28(0,54)
	Lit.	0,19 ^d	0,86 ^d	1,7 ^d	4,12 ^d

^a[Modelli and Burrow 1983]^b[Nenner and Schulz 1975]^c[Szmytkowski et al. 2019]^d[Modelli et al. 1989]Tabela 7.1.10: Zestawienie biegunów R-macierzy oraz współczynników konfiguracji dla stanu rezonansowego π_1^* .

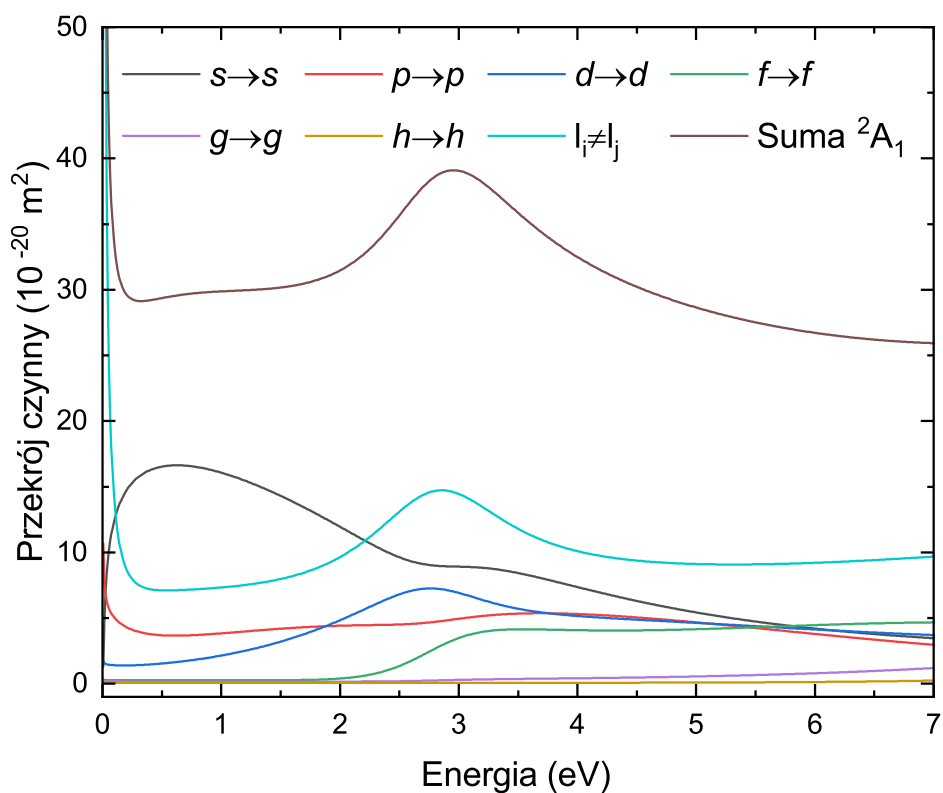
cząsteczka	symetria	biegun	współczynnik
pirydyna	2B_1	$E_k = 0,71 \text{ eV}$	0,7243
2-ClPy	${}^2A''$	$E_k = 0,31 \text{ eV}$	0,9260
2-BrPy	${}^2A''$	$E_k = 0,34 \text{ eV}$	0,9175
3-ClPy	${}^2A''$	$E_k = 0,39 \text{ eV}$	0,9188
3-BrPy	${}^2A''$	$E_k = 0,39 \text{ eV}$	0,9041
4-ClPy	2B_1	$E_k = 0,44 \text{ eV}$	0,7381
4-BrPy	2B_1	$E_k = 0,42 \text{ eV}$	0,6389

Tabela 7.1.11: Zestawienie biegunów R-macierzy oraz współczynników konfiguracji dla stanu rezonansowego π_2^* .

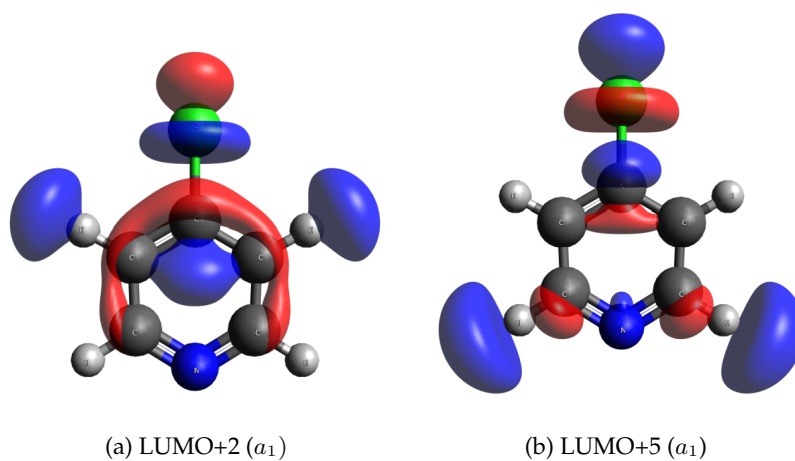
cząsteczka	symetria	biegun	współczynnik
Py	2A_2	$E_k = 1,20 \text{ eV}$	0,8555
2-ClPy	${}^2A''$	$E_k = 0,74 \text{ eV}$	0,7533
2-BrPy	${}^2A''$	$E_k = 0,71 \text{ eV}$	0,7002
3-ClPy	${}^2A''$	$E_k = 0,74 \text{ eV}$	0,8284
3-BrPy	${}^2A''$	$E_k = 0,70 \text{ eV}$	0,8576
4-ClPy	2A_2	$E_k = 0,76 \text{ eV}$	0,9137
4-BrPy	2A_2	$E_k = 0,79 \text{ eV}$	0,9091



Rysunek 7.1.8: Dominujące konfiguracje elektronowe dla bieguna $E_k = 5,40 \text{ eV}$ dla pirydyny. Czerwona linia przerywana oznacza próg energii *continuum*.

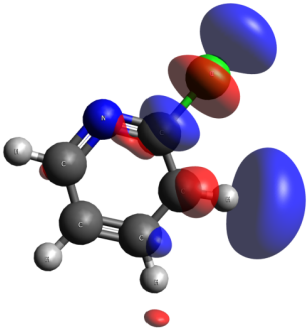
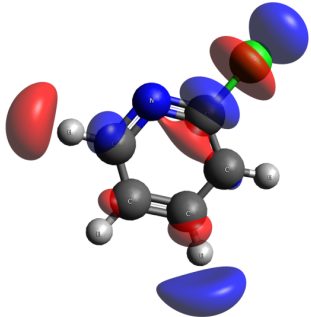
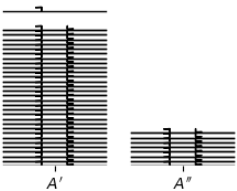
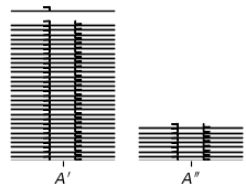
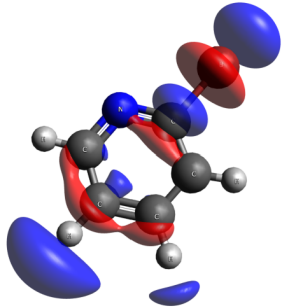
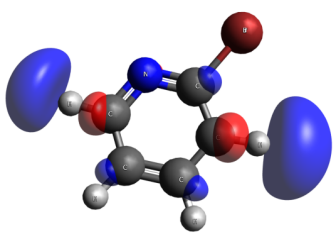
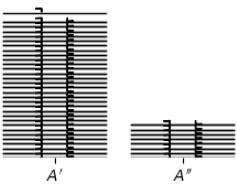
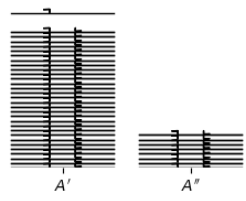


Rysunek 7.1.9: Rozkład struktury rezonansowej σ^* 4-chloropirydyny na kanały rozproszeniowe.



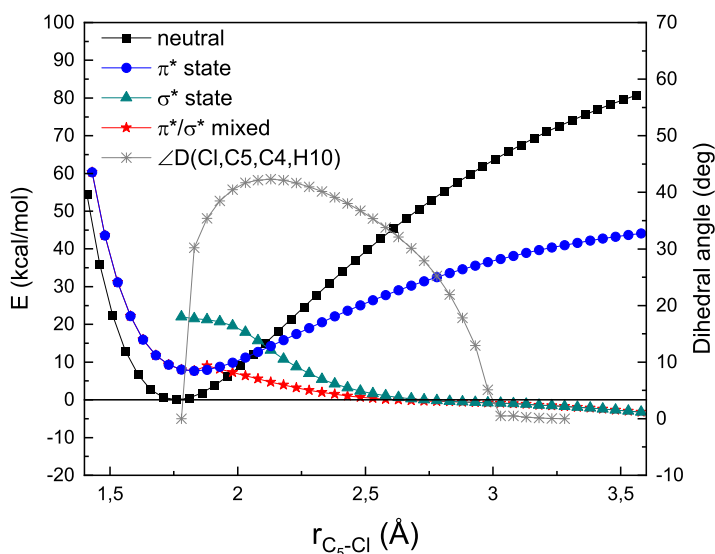
Rysunek 7.1.10: Niskoleżące niezajęte orbitale o symetrii a_1 w cząsteczce 4-chloropirydyny uzyskane, w tej pracy.

Tabela 7.1.12: Dominujące konfiguracje stanu rezonansowego σ^* dla cząsteczek 2-XPy, $X=Cl, Br$.

cząsteczka	biegun	dominujące konfiguracje	
2-ClPy	$E_k = 3,65 \text{ eV}$		
			
		$c = 0,3105$	$c = 0,2778$
2-BrPy	$E_k = 2,11 \text{ eV}$		
			
		$c = 0,5468$	$c = 0,2262$

Badanie oddziaływania elektronów z pirydyną, pirazyną i ich wybranymi pochodnymi halogenowymi (C_5H_4NX oraz $C_4H_3N_2X$, $X=H, Cl, Br$) za pomocą metody funkcjonału gęstości

Analizę oddziaływania pirydyny, pirazyny i ich pochodnych halogenowych z elektronami rozszerzono o badanie stanów rezonansowych i procesu DEA za pomocą metody funkcjonału gęstości (DFT) z funkcjonałem B3LYP.



Rysunek 7.1.11: Krzywa energii potencjalnej dla cząsteczki 2-chloropirydyny [Tańska 2021].

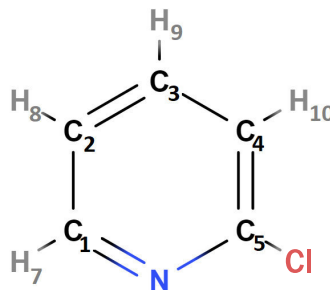
W pracy [Tańska 2021] wyznaczono wertykalne powinowactwa elektronowe jako różnicę pomiędzy zoptymalizowaną energią stanu podstawowego neutralnej cząsteczki, a energią anionu

$$EA = E(AB) - E(AB^-), \quad (7.1.1)$$

gdzie AB to badana cząsteczka, przy czym obie energie wyznaczono poprzez obliczenia jednopunktowe w geometrii zoptymalizowanej dla cząsteczki neutralnej. Tego typu obliczenia przeprowadzono w wybranych bazach Pople'a i w bazie aug-cc-pVTZ. Pomimo ograniczeń metody, otrzymane wyniki są w zadowalającej zgodności z dostępnymi danymi doświadczalnymi [Tańska 2021].

Wykonano także obliczenia przybliżonych krzywych energii potencjalnych (PEC) stanów π^* oraz σ^* anionu na poziomie teorii B3LYP/6-31+G* wzdłuż wiązania C-X ($X=H,$

Cl, Br) dla wymienionych cząsteczek. Przykład tak otrzymanej krzywej PEC dla cząsteczki 2-chloropirydyny przedstawiono na Rys. 7.1.11. Uzyskane krzywe energii potencjalnych wskazują, że orbital zajęty przez dodatkowy elektron, podczas wydłużania wiązania C-X, przechodzi zmianę symetrii z π^* na σ^* poprzez odchylenie wiązania C-X od płaszczyzny cząsteczki, tzn. poprzez zmianę kąta dihedralnego. W przypadku cząsteczki 2-chloropirydyny jest to kąt $\angle D(Cl, C_5, C_4, H_{10})$, por. Rys. 7.1.12 i [Tańska 2021].

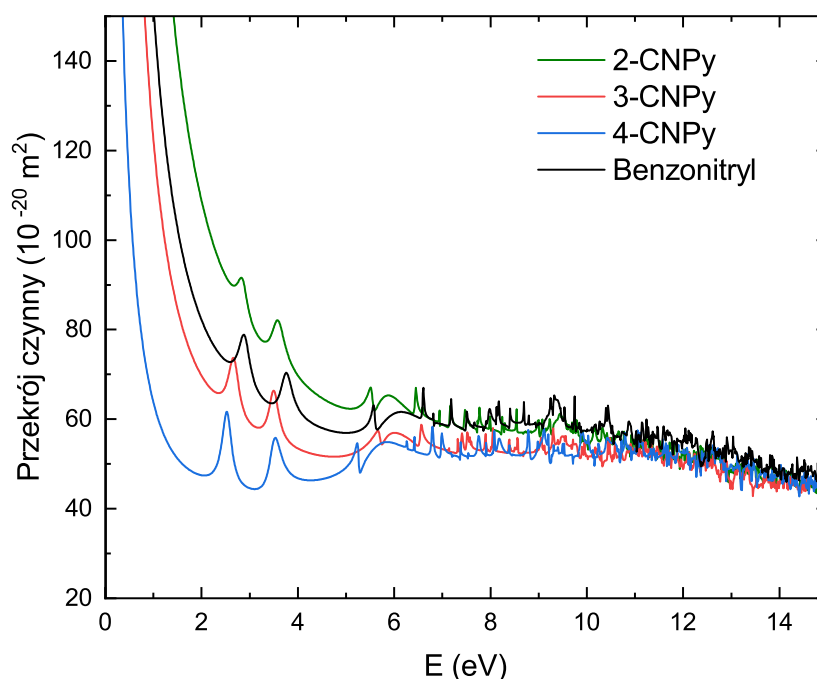


Rysunek 7.1.12: Cząsteczka 2-chloropirydyny (numeracja atomów). [Tańska 2021]

Charakter obliczeń odbiega od głównych rachunków prowadzonych w rozprawie, stąd nie są one tutaj dokładnie omawiane. Szczegóły zostały przedstawione w pracy [Tańska 2021].

7.2 Związki zawierające grupę nitrylową: benzonitryl (C_6H_5CN) oraz n -cyjanopirydyna ($n = 2,3,4$)

Na Rys. 7.2.13 przedstawiono wyniki obliczeń przekrojów czynnych na rozpraszanie sprężyste w modelu SEP na cząsteczkach benzonitrylu oraz 2-cyjanopirydyny, 3-cyjanopirydyny i 4-cyjanopirydyny. Parametry zastosowane w obliczeniach podano w tabeli Tab. 7.2.13. Geometrię wszystkich cyjanopirydyn zoptymalizowano metodą MP2 w bazie funkcyjnej cc-pVDZ. Wymienione cząsteczki są izoelektronowe i posiadają taki sam podstawnik - grupę nitrylową. Grupa ta stabilizuje orbital LUMO powodując, że stan podstawowy anionu jest związany. Ponadto orbitale CN stabilizują i mieszają się z orbitalami zdelokalizowanymi pierścienia. Z wymienionych powodów prezentowane przekroje dla cyjanopirydyn zostały zestawiane z wynikami dla benzonitrylu, pomimo iż grupa CN jest często opisywana jako pseudo-halogenowa. Podobnie jak dla halopirydyn, przy niskich energiach rozpraszania



Rysunek 7.2.13: Przekroje czynne otrzymane metodą R-macierzy w modelu SEP dla związków zawierających grupę CN.

wartość przekroju czynnego rośnie wraz z momentem dipolowym cząsteczki i można je uszeregować w kolejności $\sigma(2\text{-CNPy}) > \sigma(\text{benzonitryl}) > \sigma(3\text{-CNPy}) > \sigma(4\text{-CNPy})$. W przekrojach czynnych dla wszystkich czterech rozważanych tutaj cząsteczek obserwuje się

cztery struktury rezonansowe. Pierwsza z nich jest bardzo wąska i ułożona przy niskich energiach rozpraszania. Nie została ona pokazana na Rys. 7.2.13, lecz uwzględniono ją na Rys. 7.2.15. Czwarta struktura prawdopodobnie jest złożona ze stanu pseudorezonansowego o przebiegu typu maksimum-minimum, nałożonego na fizyczny, szeroki stan rezonansowy. Szczegółowa analiza stanów tymczasowych została przedstawiona w podrozdziale 7.2.

Tabela 7.2.13: Parametry zastosowane do opisu cząsteczek i modelu rozpraszania dla badanych związków aromatycznych zawierających grupę C≡N.

cząsteczka	geometria			parametry cząsteczki		parametry modelu
Benzonitryl	N	0,0000	0,0000	3,2422		
	C	0,0000	0,0000	2,0542		
	C	0,0000	0,0000	0,6094		
	C	0,0000	1,2250	-0,0920		
	C	0,0000	-1,2250	-0,0920	baza: 6-311G**	$n_{VO} = 40$
	C	0,0000	1,2174	-1,4949	$d_{HF} = 5,02 \text{ D}$	rdzeń: [1-6a ₁][1-2b ₂]
	C	0,0000	-1,2174	-1,4949	$d^a = 4,51 \text{ D}$	$l_{max} = 5$
	C	0,0000	0,0000	-2,1981	$n_e = 54$	$a = 18a_0$
	H	0,0000	2,1671	0,4645	$r_{C-CN} = 1,44$	$a_m = 100a_0$
	H	0,0000	-2,1671	0,4645		
	H	0,0000	2,1664	-2,0407		
	H	0,0000	-2,1664	-2,0407		
	H	0,0000	0,0000	-3,2928		
	MP2/cc-pVDZ ^a					
2-cyjanopirydyna	N	0,0000	-0,0379	-3,0957		
	C	0,0000	-0,0510	-1,9227		
	C	0,0000	-0,0137	-0,4842		
	C	0,0000	1,2222	0,1664		
	N	0,0000	-1,2002	0,1454	baza: 6-311G**	$n_{VO} = 40$
	C	0,0000	1,2311	1,5556	$d_{HF} = 6,04 \text{ D}$	rdzeń: [1-8a']
	C	0,0000	-1,1638	1,4826	$d^b = 5,78 \text{ D}$	$l_{max} = 5$
	C	0,0000	0,0134	2,2282	$n_e = 54$	$a = 18a_0$
	H	0,0000	2,1358	-0,4100	$r_{C-CN} = 1,44$	$a_m = 100a_0$
	H	0,0000	2,1658	2,0981		
	H	0,0000	-2,1270	1,9766		
	H	0,0000	-0,0291	3,3078		
	MP2/cc-pVTZ					

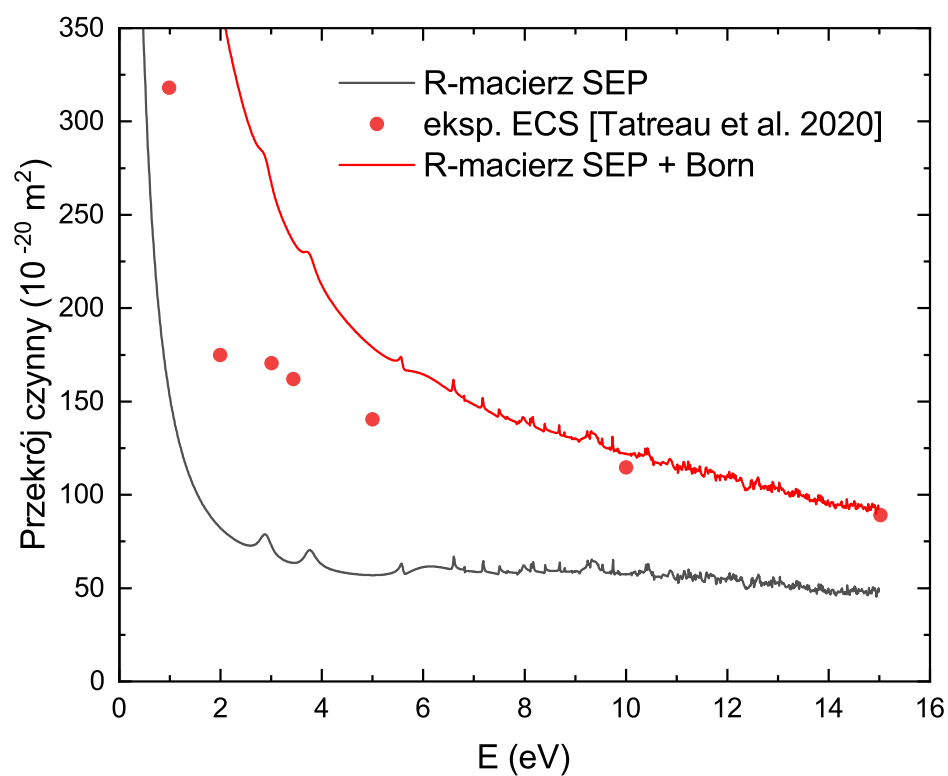
Kontynuacja Tabeli 7.2.13

cząsteczka	geometria			parametry cząsteczki	parametry modelu
3-cyjanopirydyna	N	0,0000	−0,0495	−3,1412	
	C	0,0000	−0,0126	−1,9690	
	C	0,0000	0,0280	−0,5395	
	C	0,0000	1,2455	0,1435	
	C	0,0000	−1,1631	0,1949	baza: 6-311G** $n_{VO} = 40$
	C	0,0000	1,2110	1,5306	$d_{HF} = 4,27$ D rdzeń: [1-8a']
	N	0,0000	−1,1985	1,5296	$d^b = 3,66$ D $l_{max} = 5$
	C	0,0000	−0,0241	2,1748	$n_e = 54$ $a = 18a_0$
	H	0,0000	2,1785	−0,4017	$r_{C-CN} = 1,43$ $a_m = 100a_0$
	H	0,0000	−2,1153	−0,3201	
	H	0,0000	2,1246	2,1072	
	H	0,0000	−0,0778	3,2560	
MP2/cc-pVTZ					
4-cyjanopirydyna	N	0,0000	−0,0000	3,2019	
	C	0,0000	−0,0000	2,0285	
	C	0,0000	−0,0000	0,5981	
	C	0,0000	1,2019	−0,1133	
	C	0,0000	−1,2019	−0,1133	baza: 6-311G** $n_{VO} = 40$
	C	0,0000	1,1425	−1,5025	$d_{HF} = 2,23$ D rdzeń: [1-6a ₁][1-2b ₂]
	C	0,0000	−1,1425	−1,5025	$d^b = 1,96$ D $l_{max} = 5$
	N	0,0000	0,0000	−2,2031	$n_e = 54$ $a = 18a_0$
	H	0,0000	2,1502	0,4037	$r_{C-CN} = 1,43$ $a_m = 100a_0$
	H	0,0000	−2,1502	0,4037	
	H	0,0000	2,0557	−2,0838	
	H	0,0000	−2,0557	−2,0838	
MP2/cc-pVTZ					

^a[NIS 2022]

^b[Ford 1975]

Teoretyczne przekroje czynne dla benzonitrylu porównano z przekrojami czynnymi na rozpraszanie sprężyste [Tatreau et al. 2020] otrzymanymi przez scałkowanie i ekstrapolację kątową doświadczalnych różniczkowych przekrojów czynnych [Tatreau et al. 2020] (Rys. 7.2.14). Analizując różnice pomiędzy wynikami *ab initio* i danymi eksperymentalnymi, można zauważyć, że ze względu na duży moment dipolowy ($d = 4,51$ D [NIS 2022]), ucięcie rozwinięcia fal parcjalnych powoduje znaczne zaniżenie przekrojów czynnych. Uwzględnienie poprawki Borna poprawia zgodność wyników powyżej około 4 – 5 eV. Natomiast poniżej



Rysunek 7.2.14: Porównanie przekroju czynnego obliczonego w modelu SEP z wkładem od wyższych fal parcjalnych uzyskanym w przybliżeniu Borna z danymi eksperymentalnymi [Tatreau et al. 2020].

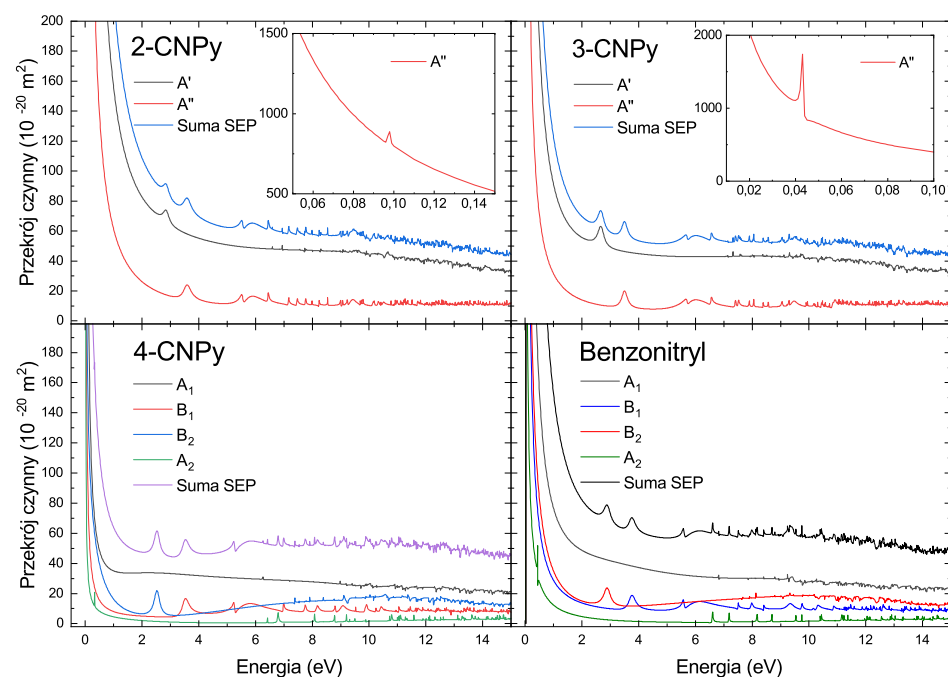
Tabela 7.2.14: Przekroje czynne na sprężyste rozpraszanie elektronów (ECS) na cząsteczce benzonitrylu.

E (eV)	ECS (10^{-20} m ²)	E (eV)	ECS (10^{-20} m ²)	E (eV)	ECS (10^{-20} m ²)	E (eV)	ECS (10^{-20} m ²)
0,10	1921,40	0,7	221,55	3,5	63,69	6,8	60,55
0,20	905,83	0,9	168,45	3,6	65,36	7	58,80
0,30	576,80	1,1	136,73	3,7	69,36	7,5	61,71
0,35	485,25	1,3	116,16	3,8	69,29	8	61,29
0,36	470,20	1,5	102,08	3,9	65,15	8,5	59,26
0,37	456,04	1,7	92,07	4,0	62,40	9	59,13
0,38	442,75	1,9	84,77	4,2	59,77	9,5	59,57
0,39	430,29	2,1	79,38	4,4	58,45	10	57,56
0,40	418,75	2,3	75,47	4,6	57,62	10,5	57,22
0,41	408,47	2,5	73,06	4,8	57,12	11	55,34
0,42	401,71	2,6	72,78	5	56,93	11,5	53,92
0,43	412,09	2,7	73,85	5,2	57,21	12	55,34
0,44	369,42	2,8	77,19	5,4	58,43	12,5	51,30
0,45	362,01	2,9	78,22	5,6	59,06	13	52,83
0,46	353,84	3,0	72,33	5,8	59,64	13,5	50,58
0,47	345,71	3,1	67,92	6,0	61,30	14	47,58
0,48	337,80	3,2	65,61	6,2	61,55	14,5	50,52
0,49	330,16	3,3	64,30	6,4	60,83	15	48,29
0,50	322,81	3,4	63,61	6,6	66,24	–	–

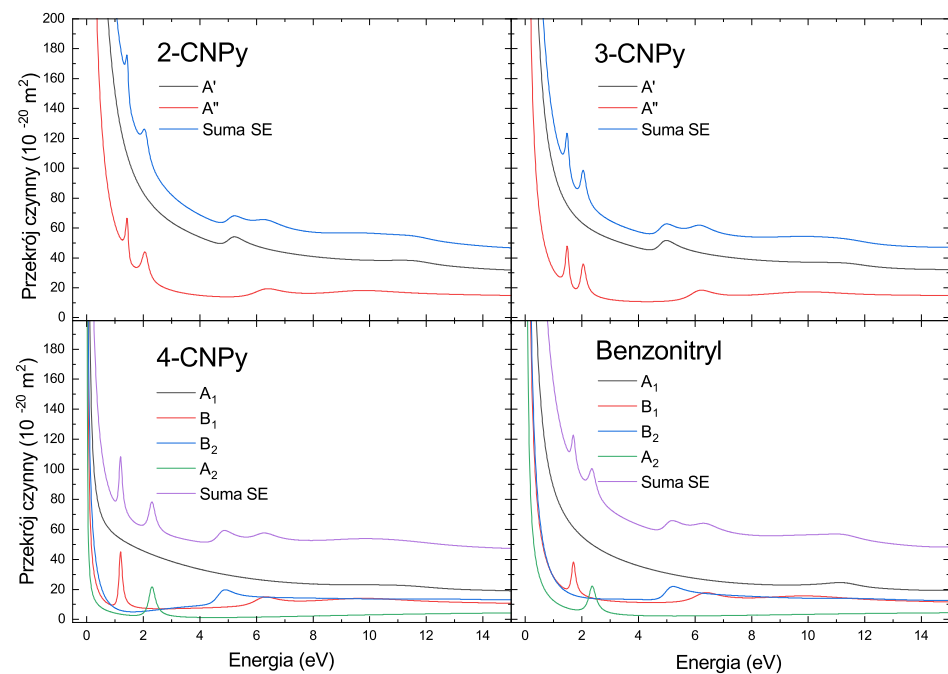
tych energii poprawione przekroje czynne są za wysokie w stosunku do danych doświadczalnych. W pracy [Tatreau et al. 2020] wskazano strukturę rezonansową przy około 3,5 eV, która może odpowiadać drugiemu maksimum na krzywej na Rys. 7.2.14, występującemu przy energii 3,75 eV.

Analiza stanów rezonansowych

Rozkład przekrojów czynnych na symetrie rozpraszania w modelu SEP i SE dla cząstek zawierających grupę nitylową przedstawiono odpowiednio na rysunkach Rys. 7.2.13 oraz Rys. 7.2.16. Zestawienie energii i szerokości stanów rezonansowych podano w Tab. 7.2.18, natomiast na Rys. 7.2.21 przedstawiono przebieg największej wartości własnej macierzy Q .



Rysunek 7.2.15: Rozkład przekrojów czynnych dla beznionitrylu, 2-cyjanopirydyny, 3-cyjanopirydyny oraz 4-cyjanopirydyny na symetrii rozpraszania w przybliżeniu SEP.



Rysunek 7.2.16: Obliczone w pracy przekroje czynne na rozpraszanie dla beznionitrylu, 2-cyjanopirydyny, 3-cyjanopirydyny oraz 4-cyjanopirydyny w przybliżeniu SE.

Tabela 7.2.15: Przekroje czynne na sprężyste rozpraszanie elektronów (ECS) na cząsteczce 2-cyjanopirydyny.

E (eV)	ECS (10^{-20} m ²)	E (eV)	ECS (10^{-20} m ²)	E (eV)	ECS (10^{-20} m ²)	E (eV)	ECS (10^{-20} m ²)
0,01	25591,58	0,8	277,01	3,3	77,32	6,5	63,00
0,02	12860,89	1,0	216,61	3,4	77,85	7	58,74
0,03	8662,36	1,2	178,16	3,5	80,49	7,5	60,35
0,04	6548,44	1,4	151,97	3,6	81,90	8	58,73
0,05	5265,94	1,6	133,24	3,7	78,11	8,5	57,63
0,06	4401,29	1,8	119,36	3,8	74,19	9	59,81
0,07	3777,37	2,0	108,80	3,9	71,57	9,5	60,40
0,08	3305,20	2,1	104,46	4,0	69,75	10	54,69
0,09	2934,65	2,2	100,64	4,2	67,23	10,5	55,63
0,095	2777,37	2,3	97,28	4,4	65,44	11	54,59
0,096	2749,74	2,4	94,38	4,6	64,06	11,5	52,59
0,097	2769,35	2,5	91,99	4,8	63,03	12	52,14
0,098	2775,50	2,6	90,29	5,0	62,41	12,5	50,67
0,099	2683,97	2,7	89,88	5,2	62,48	13	48,59
0,1	2647,73	2,8	91,39	5,4	64,30	13,5	49,43
0,11	2395,41	2,9	89,10	5,6	61,97	14	45,80
0,2	1281,39	3	83,35	5,8	65,03	14,5	47,26
0,4	601,64	3,1	80,03	6	64,79	15	44,31
0,6	382,26	3,2	78,18	–	–	–	–

W przekrojach czynnych na rozpraszanie sprężyste uzyskanych za pomocą modelu SEP nie występuje rezonans $\pi_1^*(b_1)$, obserwowany dla pirydyny i jej pochodnych halogenowych. Natomiast w przybliżeniu SE jest on widoczny przy energii około 1,5 eV. Stan 2B_1 nie został również zaobserwowany dla benzonitrylu w spektroskopii transmisyjnej [Burrow et al. 1992]. W literaturze podaje się dodatnie wartości powinowactwa elektronowego benzonitrylu: 0,23 eV [Wentworth et al. 1975], oraz 0,26 eV [Zlatkis et al. 1983]. Natomiast Dixon i współprac. zaobserwowali wertykalną energię oderwania (VDE) równą 58 meV [Dixon et al. 2015]. W prezentowanych obliczeniach SEP, biegun R-macierzy związany z konfiguracją odpowiadającą pierwszemu stanowi 2B_1 jest ujemny i wynosi $-0,27$ eV, natomiast przy pominięciu oddziaływań polaryzacyjnych wszystkie bieguny są dodatnie. Nie znaleziono w literaturze doświadczalnego powinowactwa elektronowego dla cyjanopirydyn, natomiast

Tabela 7.2.16: Przekroje czynne na sprężyste rozpraszanie elektronów (ECS) na cząsteczce 3-cyjanopirydyny.

E (eV)	ECS (10^{-20} m^2)	E (eV)	ECS (10^{-20} m^2)	E (eV)	ECS (10^{-20} m^2)	E (eV)	ECS (10^{-20} m^2)
0,01	14965,36	1,1	111,46	3,3	58,90	6,5	54,09
0,02	7805,36	1,3	95,51	3,4	62,21	7	53,31
0,03	5284,53	1,5	84,69	3,5	66,37	7,5	54,94
0,035	4552,89	1,7	77,12	3,6	61,41	8	53,16
0,036	4433,59	1,9	71,75	3,7	57,19	8,5	53,59
0,037	4320,72	2,0	69,70	3,8	55,23	9	53,22
0,038	4218,08	2,1	68,03	3,9	54,16	9,5	56,15
0,039	4124,25	2,2	66,75	4,0	53,46	10	51,86
0,04	4046,83	2,3	65,95	4,2	52,57	10,5	51,55
0,041	3998,05	2,4	65,92	4,4	52,01	11	52,74
0,042	4050,93	2,5	67,47	4,6	51,70	11,5	52,15
0,043	4471,03	2,6	71,84	4,8	51,62	12	48,85
0,044	3562,78	2,7	72,49	5	51,87	12,5	50,95
0,045	3447,78	2,8	65,47	5,2	52,58	13	45,04
0,10	1531,32	2,9	61,28	5,4	54,01	13,5	44,99
0,30	459,34	3,0	59,32	5,6	56,61	14	45,86
0,50	258,47	3,1	58,35	5,8	55,27	14,5	44,40
0,70	178,00	3,2	58,09	6	56,94	15	44,03
0,90	136,25	–	–	–	–	–	–

teoretyczne wartości przybliżone w pracy [Umar 2015] jako $-E(\text{LUMO})$ również są dodatnie i wynoszą dla 2-cyjanopirydyny, 3-cyjanopirydyny i 4-cyjanopirydyny odpowiednio 0,64 eV, 2,25 eV i 2,68 eV. Orbital LUMO benzonitrylu przedstawiono na Rys. 7.2.17a.

Pierwsza struktura rezonansowa jest obserwowana w symetrii 2A_2 lub $^2A''$. Dla 2-cyjanopirydyny i 3-cyjanopirydyny występuje przy energiach bliskich 0 eV (odpowiednio 0,1 eV i 0,04 eV). Dominującą konfiguracją związaną z biegunami najbliższymi energii rezonansu jest s.p. $\otimes (a_2)^1$. Orbital LUMO+1 (a_2) typu π^* zdelokalizowany na pierścieniu benzonitrylu przedstawiono na Rys. 7.2.17b. Jest to stan odpowiadający pierwszej strukturze rezonansowej pirydyny i jej pochodnych halogenowych. Wyniki analizy biegunów R-macierzy zostały podsumowane w Tab. 7.2.19. Kolejne maksimum na zależności energetycznej przekrojów czynnych w modelu SEP występuje w symetrii 2B_2 . Orbitale tworzące dominujące konfigu-

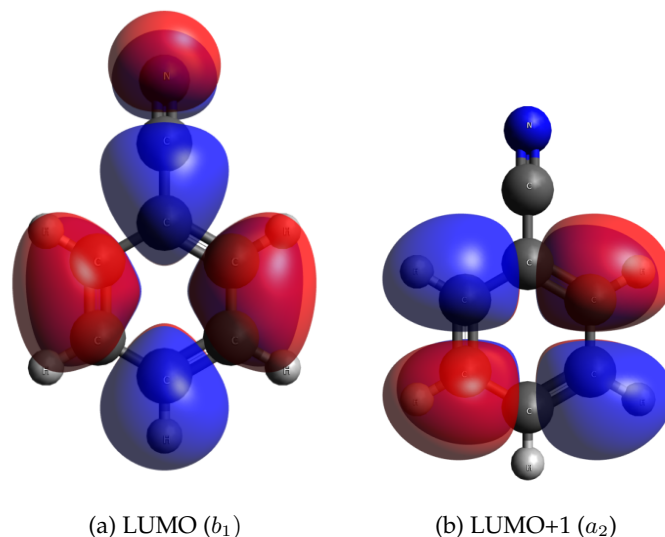
Tabela 7.2.17: Obliczone, w tej pracy, przekroje czynne na sprężyste rozpraszanie elektronów (ECS) na cząsteczce 4-cyanopirydyny.

E (eV)	ECS (10^{-20} m ²)	E (eV)	ECS (10^{-20} m ²)	E (eV)	ECS (10^{-20} m ²)	E (eV)	ECS (10^{-20} m ²)
0,1	510,13	1,2	56,97	3,2	44,63	6,3	53,23
0,2	262,57	1,3	54,60	3,3	45,83	6,5	52,53
0,3	179,52	1,4	52,71	3,4	49,52	7,0	56,21
0,31	174,11	1,5	51,20	3,5	55,33	7,5	51,70
0,32	169,07	1,6	50,00	3,6	54,16	8,0	51,99
0,33	173,42	1,7	49,05	3,7	50,58	8,5	51,98
0,34	159,95	1,8	48,32	3,8	48,50	9,0	53,56
0,35	155,60	1,9	47,79	3,9	47,40	9,5	54,50
0,36	151,55	2,0	47,47	4,0	46,81	10,0	54,59
0,37	147,74	2,1	47,44	4,1	46,50	10,5	54,70
0,38	144,13	2,2	47,88	4,3	46,35	11,0	53,47
0,39	140,70	2,3	49,35	4,5	46,60	11,5	51,62
0,4	137,45	2,4	53,48	4,7	47,22	12,0	52,49
0,5	112,09	2,5	61,07	4,9	48,33	12,5	49,10
0,6	95,33	2,6	56,56	5,1	50,52	13,0	49,84
0,7	83,61	2,7	49,32	5,3	48,09	13,5	48,56
0,8	75,06	2,8	46,39	5,5	52,36	14,0	48,50
0,9	68,66	2,9	45,15	5,7	54,44	14,5	45,75
1,0	63,77	3,0	44,58	5,9	54,86	15,0	45,65
1,1	59,96	3,1	44,38	6,1	54,24	–	–

Tabela 7.2.18: Energie i szerokości stanów rezonansowych benzonitrylu i cyjanopirydyny.

		$\pi_1^*a_2$	$\pi_2^*b_2$	$\pi_3^*b_1$	$\pi_4^*b_1$
benzonitryl	R-mat SEP 40 VOs	0,43(0,007)	2,88(0,30)	3,74(0,30)	$\approx 6,1$
	Lit.	0,57	2,57	3,19	4,62
2-CNPy	R-mat SEP	0,1(0,003)	2,85(0,26)	3,57(0,54)	$\approx 5,9$
3-CNPy	R-mat SEP	0,04(0,001)	2,67(0,27)	3,50(0,25)	$\approx 6,0$
4-CNPy	R-mat SEP	0,33(0,009)	2,53(0,24)	3,50(0,29)	$\approx 5,8$

racje odpowiadające biegunowi najbliższemu energii rezonansu π_2^* dla benzonitrylu i przedstawiono na rysunku Rys. 7.2.18. Z rysunku tego wynika, że anion tymczasowy tworzy się

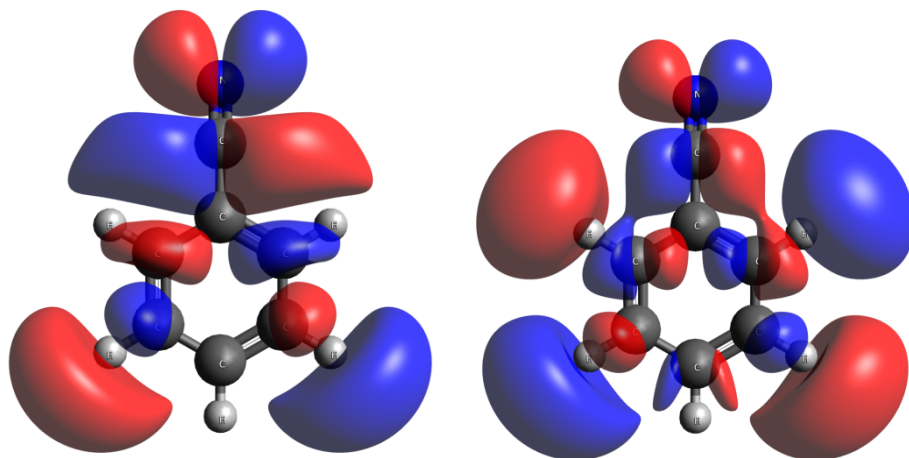


Rysunek 7.2.17: Niskoleżące niezajęte orbitale w cząsteczce benzonitrylu.

Tabela 7.2.19: Zestawienie biegunów R-macierzy oraz współczynników konfiguracji dla stanu rezonansowego π_1^* benzonitrylu i cyjanopirydyn.

cząsteczka	symetria	biegun	współczynnik
benzonitryl	2A_2	$E_k = 0,43 \text{ eV}$	0,9336
2-cyjanopirydyna	${}^2A''$	$E_k = 0,10 \text{ eV}$	0,9388
3-cyjanopirydyna	${}^2A''$	$E_k = 0,04 \text{ eV}$	0,9367
4-cyjanopirydyna	2A_2	$E_k = 0,33 \text{ eV}$	0,9412

na orbitalach typu $\pi_{||}^*$. Analogiczne konfiguracje i orbitale zaobserwowano dla cyjanopirydyn. Pozycje rezonansów π_1^* i π_2^* są w dość dobrej zgodności z danymi literaturowymi dla benzonitrylu [Burrow et al. 1992]. Choć według analizy biegunów R-macierzy stan π_2^* ma czysty charakter *shape*, leży on przy niższej energii, niż wskazano poprzez spektroskopię transmisyjną [Burrow et al. 1992]. Może to wynikać z nieodpowiedniego opisu Rydbergowskich orbitali $\pi_{||}^*$. Trzeci anion tymczasowy π_3^* jest obserwowany w symetrii 2B_1 . Analiza biegunów R-macierzy wskazuje na prawdopodobny mieszany charakter tego rezonansu *shape* i CE II. Dla wszystkich czterech cząsteczek dominującą konfiguracją jest $s.p. \otimes 5b_1$ dla benzonitrylu i 4-cyjanopirydyny (Rys. 7.2.19a) lub $s.p. \otimes 7a''$ w przypadku 2-cyjanopirydyny i 3-cyjanopirydyny. Orbital LUMO+8 ($5b_1$) dla benzonitrylu przedstawiono na Rys. 7.2.20a, na którym wyraźnie widać wspomniane wyżej mieszanie się orbitali pierścienia i grupy CN.

(a) LUMO+5 (b_2), $c = 0.6427$, $E_k = 2.86$ eV (b) LUMO+7 (b_2), $c = 0.4154$, $E_k = 2.86$ eV

Rysunek 7.2.18: Orbitale pojedynczo obsadzone, tworzące dominujące konfiguracje stanu rezonansowego $\pi_2 b_2$ dla benzonitrylu.

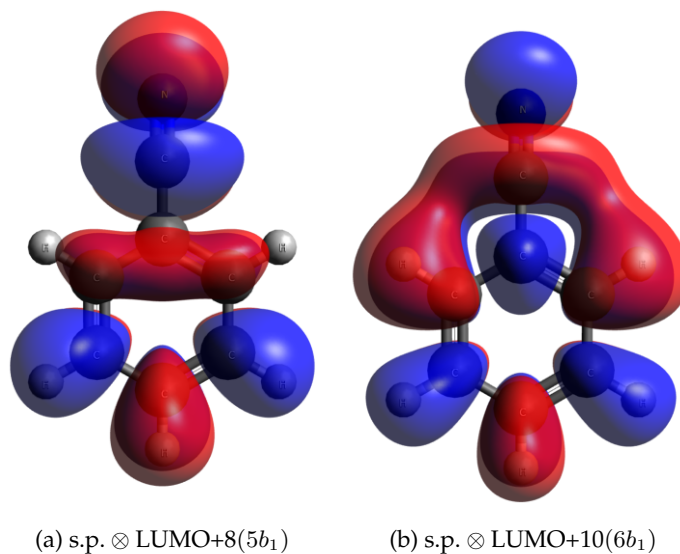
Tabela 7.2.20: Zestawienie biegunów R-macierzy oraz współczynników konfiguracji dla stanu rezonansowego π_3^* benzonitrylu i cyjanopirydyn.

cząsteczka	symetria	biegun	$c(\text{konf. I})$	$c(\text{konf. II})$	$c(\text{konf. III})$
benzonitryl	2B_1	$E_k = 3,76$ eV	0,6917	0,1964	0,1494
2-cyjanopirydyna	${}^2A''$	$E_k = 3,66$ eV	0,6689	0,1854	0,1348
3-cyjanopirydyna	${}^2A''$	$E_k = 3,62$ eV	0,7038	0,2060	0,1347
4-cyjanopirydyna	2B_1	$E_k = 3,50$ eV	0,6834	0,1937	0,1484

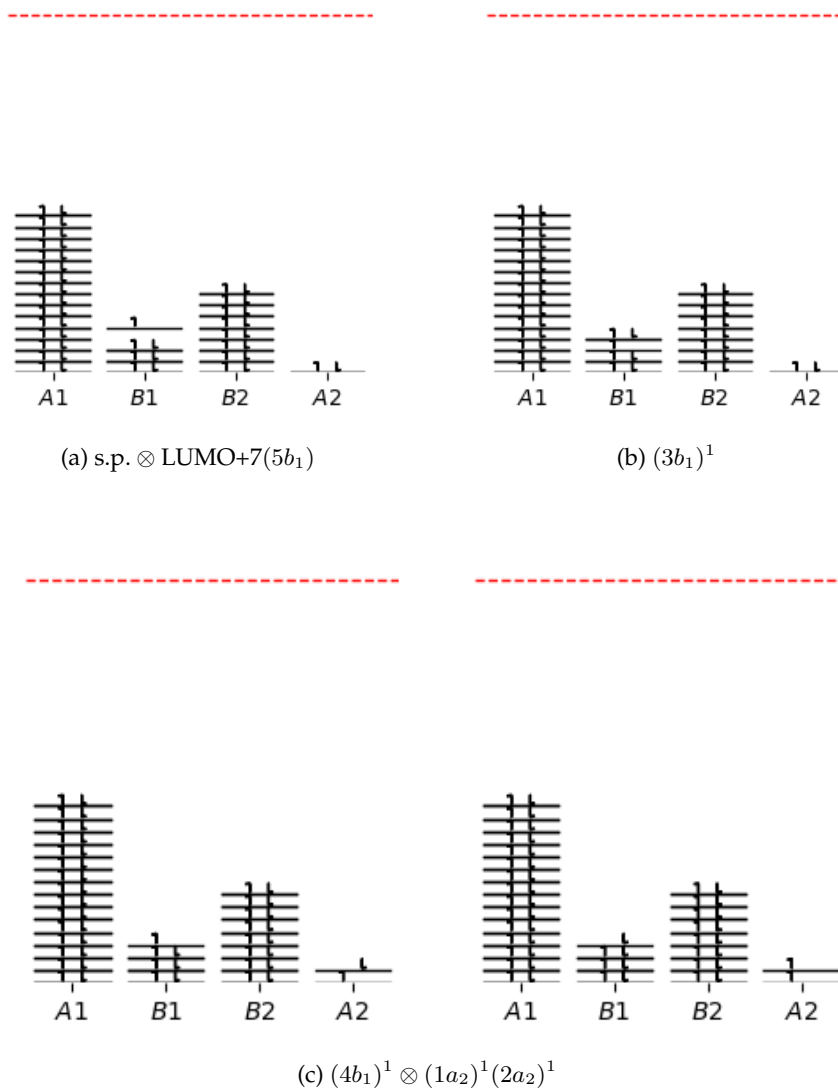
Kolejne konfiguracje odpowiadają dwóm najniższym stanom wzbudzonym cząsteczek. W przypadku benzonitrylu i 4-cyjanopirydyny są to stany [Rajasekhar et al. 2022]: $1B_2$ (przejście $1a_2 \rightarrow 4b_1$ i $3b_1 \rightarrow 2a_2$, Rys. 7.2.19c) oraz $2A_1$ (przejście $3b_1 \rightarrow 4b_1$, Rys. 7.2.19b). Odpowiednie konfiguracje można wyznaczyć dla cząsteczek o niższym stopniu symetrii. Współczynniki trzech typów konfiguracji dla wszystkich czterech cząsteczek podano w Tab. 7.2.20. Dla benzonitrylu, ze względu na mieszanie się stanu *shape* i CE II oraz niewystarczający opis stanów wzbudzonych cząsteczki-tarczy, energia rezonansu π_3^* jest zawyżona w stosunku do wartości eksperymentalnej [Burrow et al. 1992].

Ostatnia struktura również występuje w symetrii 2B_1 i według prezentowanych obliczeń dla benzonitrylu przy energii wyższej o około 1,5 eV niż dla wyniku doświadczalnego, uzyskanego na drodze pomiarów spektroskopii transmisyjnej [Burrow et al. 1992]. Przy tej

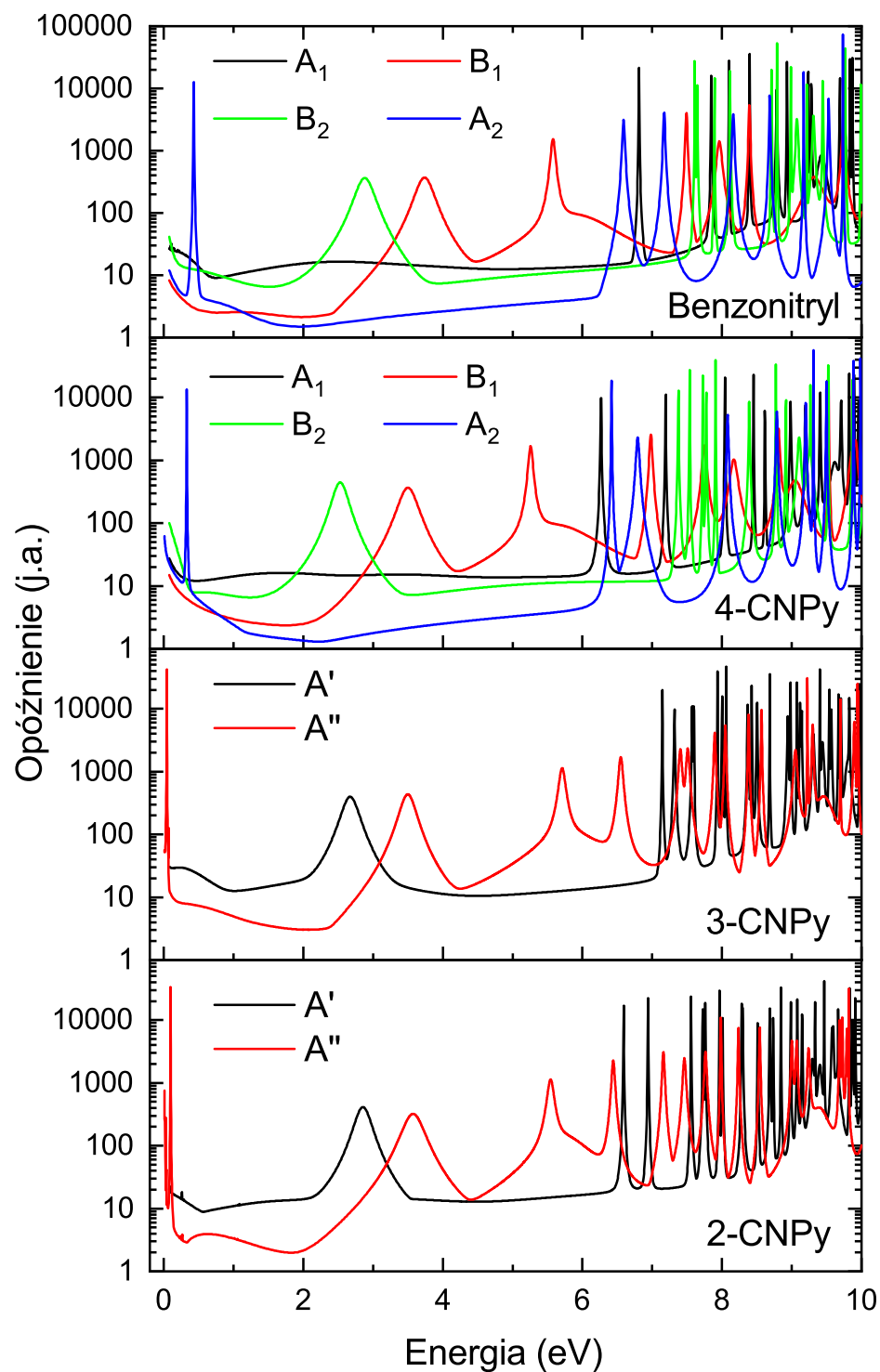
konfiguracji parametrów obliczeniowych jest ona obserwowana powyżej progu występowania stanów pseudorezonansowych. Przebieg wartości własnych macierzy Q nie wskazuje na obecność stanu rezonansowego. Z tego powodu nie dopasowano odpowiedniego lorentzianu oraz nie znaleziono parametrów rezonansu za pomocą programu TIMEDELn. W przekroju czynnym SEP, dla wszystkich czterech rozważanych tutaj cząsteczek, widać szeroką strukturę zlokalizowaną przy energii około 6 eV (Tab. 7.2.18). W przybliżeniu SE natomiast obserwuje się niewielkie maksimum w symetrii 2B_1 przy około 10 eV. Ze względu na oddalenie biegunów R-macierzy na skali energii od położenia maksimum w przekroju czynnym, nie przyporządkowano konkretnego bieguna opisującego stan rezonansowy. Na podstawie analizy sąsiednich biegunów oraz biorąc pod uwagę diagram korelacyjny benzonitrylu, benzeny i pirydyny, stwierdzono, że prawdopodobnie jest to stan analogiczny do rezonansu π_3^* , w którym główna konfiguracja składowej typu *shape* to $s.p. \otimes LUMO + 10$ w przypadku benzonitrylu oraz 4-cyjanopirydyny oraz $s.p. \otimes LUMO + 9$ dla 2-cyjanopirydyny i 3-cyjanopirydyny. Orbital LUMO+10 benzonitrylu przedstawiono na Rys. 7.2.20b.



Rysunek 7.2.20: Orbitale LUMO+8($5b_1$) i LUMO+10($6b_1$) benzonitrylu.



Rysunek 7.2.19: Dominujące konfiguracje stanu rezonansowego π_3^* dla badanych cząsteczek o symetrii C_{2v} , zawierających grupę nitrylową. Wygenerowano za pomocą skryptu `congen_visualizer.py` [Mašín et al. 2021].



Rysunek 7.2.21: Wyznaczona w tej pracy największa wartość własna macierzy Q w zależności od energii rozpraszania dla badanych związków aromatycznych zawierających grupę nitrylową.

Rozdział 8

Podsumowanie

W ramach prezentowanej rozprawy doktorskiej wyznaczono i przeanalizowano, przy użyciu technik eksperymentalnych i obliczeniowych, przekroje czynne na rozpraszanie elektronów dla kilku- i kilkunastoatomowych cząsteczek o znaczeniu astrochemicznym. W szczególności, zmierzono całkowite przekroje czynne na rozpraszanie elektronów, w zakresie energii od około 0,5 eV do 300 eV, dla trzech pochodnych węglowodorów zawierających tlen: mrówczanu metylu (HCOOCH_3), kwasu octowego (CH_3COOH) oraz aldehydu propionowego ($\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$). Ponadto, wykorzystując metodę R-macierzy zaimplementowaną w programie UKRMol+, obliczono przekroje czynne na sprężyste rozpraszanie elektronów, w zakresie niskich (< 15 eV) energii, na pięciu alifatycznych pochodnych węglowodorów zawierających grupę $\text{C}=\text{O}$, dziesięciu wybranych związkach aromatycznych oraz na czterochlorku tytanu. Wszystkie prezentowane dane doświadczalne są pierwszymi takimi wynikami dostępnymi w literaturze, a w przypadku aldehydu propionowego oraz dwóch grup związków aromatycznych: cyjanopirydyn oraz halogenopirydyn wyznaczone przekroje czynne są pierwszymi dostępnymi danymi dotyczącymi absolutnych przekrojów czynnych na rozpraszanie elektronów w zakresie niskich energii. Stwierdzono, że w obrębie poszczególnych grup badanych cząsteczek występują następujące niskoenergetyczne stany rezonansowe:

- Alifatyczne pochodne węglowodorów zawierające grupę $\text{C}=\text{O}$ (CH_3COOH , HCOOCH_3 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$, CH_3CHO i HCOOH): stan rezonansowy π^* przy energii 1-2 eV zlokalizowany na wiązaniu $\text{C}=\text{O}$ a także szeroka struktura typu σ^* przy energii około 7 eV i 9 eV odpowiednio według danych doświadczalnych i teoretycznych, prawdopodobnie zlokalizowana na wiązaniach $\text{C}-\text{H}$.

- Pochodne halogenowe pirydyny (2-X-pirydyna, 3-X-pirydyna i 4-X-pirydyna, gdzie $X=\text{Cl, Br}$): $\pi^*(b_1)$ przy około 0,3–0,4 eV $\pi^*(a_2)$ przy 0,6–0,8 eV $\pi^*(b_1)$ przy 5,2–5,3 eV zlokalizowane na pierścieniu, przy czym wyznaczona energia rezonansu $\pi^*(b_1)$ jest zawyżona względem danych literaturowych oraz σ^* zlokalizowana na wiązaniu C-X. Ponadto potwierdzono występowanie stanów $\pi_1^*(b_1)$, $\pi_2^*(a_2)$ i $\pi_3^*(b_1)$ dla pirydyny przy energiach odpowiednio 0,67 eV, 1,15 eV i 5,40 eV.
- Związki aromatyczne zawierające grupę nitrylową (2-cyjanopirydyna, 3-cyjanopirydyna i 4-cyjanopirydyna oraz benzonitryl): zlokalizowany na pierścieniu $\pi^*(a_2)$ przy energiach z zakresu 0–0,6 eV, $\pi^*(b_2)$ występujący na orbitalach typu π_{II}^* przy 2,5–2,9 eV, oraz dwa stany typu mieszanego – $\pi^*(b_1)$ przy energii 3,5–3,75 oraz $\pi^*(b_1)$ przy około 6 eV.
- Czterochlorek tytanu (TiCl_4): możliwe dwie słabe struktury rezonansowe przy energii 5 eV (o symetrii 2T_d) i 6,3 eV (2A_1).

Przeanalizowano również wpływ podstawników z dwóch różnych grup funkcyjnych na procesy rozproszeniowe zachodzące dla cząsteczki pirydyny. Potwierdzono, że obecność grupy halogenowej (chloru lub bromu) prowadzi do pojawienia się wyraźnej struktury typu σ^* , a także stabilizacji stanów rezonansowych π^* pirydyny zlokalizowanych na pierścieniu. Zaobserwowano, że zmiana halogenku nie wpływała znacząco na charakterystykę stanów π^* . W przypadku grupy nitrylowej zaobserwowano znaczną stabilizację stanów rezonansowych pirydyny a także dwa dodatkowe stany rezonansowe π^* , związane obecnością fragmentu -CN. Przekroje czynne dla cyjanopirydyn pod względem jakościowym i ilościowym są zbliżone do wyników otrzymanych dla benzonitrylu. Dodatkowo wykazano, że wpływ podstawnika uzależniony jest od jego pozycji w cząsteczce – zmiany momentu dipolowego wynikające z różnego usytuowania grupy wpływają nie tylko na wartość przekroju czynnego, ale w niektórych przypadkach również na położenie energetyczne obserwowanych struktur rezonansowych.

Wiarygodność metody R-macierzy, z uwzględnieniem jej ograniczeń, została potwierdzona na podstawie porównania wyników obliczeń z całkowitymi przekrojami czynnymi wyznaczonymi na drodze pomiarów, a także z wynikami teoretycznymi uzyskanymi wielokanałową metodą Schwingera przez grupę prof. Márcio H. F. Bettęgi z Uniwersytetu Federalnego stanu Parana w Kurytybie w Brazylii.

Uzyskane wyniki mają istotne potencjalnie znaczenie dla modelowania procesów zachodzących w środowiskach astrochemicznych, takich jak atmosfery planetarne, czy przestrzeń międzygwiazdowa, gdzie niskoenergetyczne elektrony odgrywają kluczową rolę w syntezie chemicznej cząsteczek. Charakterystyka stanów rezonansowych oraz obserwacje dotyczące wpływu podstawników, metylacji i izomerii strukturalnej na przekroje czynne dostarczają cennych danych do opisu procesów zderzeniowych takich jak wychwyt dysocjacyjny, odpowiedzialny za rozpad i indukowanie reakcji prowadzących do formowania się złożonych cząsteczek organicznych. Wyniki pomiarów całkowitych przekrojów czynnych, jako wielkości absolutne, mogą być również wykorzystane do skalowania danych dotyczących cząstkowych przekrojów czynnych oraz do walidacji teoretycznych modeli stosowanych do opisu oddziaływań elektronów z cząsteczkami.

W perspektywie dalszych badań naturalnym krokiem są obliczenia przekrojów czynnych na rozpraszanie elektronowo niesprężyste na badanych cząsteczkach. Równolegle interesujące byłoby podjęcie - choćby uproszczonej - analizy dynamiki procesu wychwytu dysocjacyjnego z wykorzystaniem metody R-macierzy i innych zaawansowanych metod chemii kwantowej takich jak metody wieloreferencyjne do badania powierzchni energii potencjalnych. Niezwykle cenne dla dalszej weryfikacji metod doświadczalnych i obliczeniowych mogą być różniczkowe przekroje czynne na rozproszenie sprężyste i niesprężyste w zakresie niskich energii i małych kątów rozpraszania.

Spis tabel

4.4.1	Zestawienie niepewności systematycznych i statystycznych dla trzech badanych związków: mrówczanu metylu, kwasu octowego i aldehydu propionowego.	50
5.0.1	Przekroje czynne na sprężyste rozpraszanie elektronów (ECS) na cząsteczce TiCl_4 [Tańska et al. 2022].	53
6.1.1	Parametry zastosowane do opisu cząsteczek i modelu rozpraszania dla badanych związków zawierających wiązanie $\text{C}=\text{O}$. W tabeli podano parametry zastosowane do opisu cząsteczki-tarczy: bazę funkcyjną, moment dipolowy d otrzymany metodą HF i wartość eksperymentalną, oraz liczbę elektronów cząsteczki n_e . W ostatniej kolumnie zamieszczono parametry modelu rozpraszania: liczbę orbitali wirtualnych n_{VO} , elektrony rdzenia (zamrożone podczas obliczeń SEP), liczbe fal parcjalnych l_{max} , promień R-macierzy a oraz promień propagacji macierzy a_g (a_0 - promień atomu Bohra).	60
6.1.2	Zestawienie czystości związków dla których wykonano pomiary całkowitego przekroju czynnego.	65
6.1.3	Zakresy energii dla których wykonano pomiary całkowitego przekroju czynnego.	66
6.1.4	Wyniki pomiarów całkowitego przekroju czynnego (TCS) na rozpraszanie elektronów na cząsteczkach HCOOCH_3 [Tańska et al. 2023]	69
6.1.5	Wyniki pomiarów całkowitego przekroju czynnego (TCS) na rozpraszanie elektronów na cząsteczkach CH_3COOH [Tańska et al. 2025]	70
6.1.6	Wyniki pomiarów całkowitego przekroju czynnego (TCS) na rozpraszanie elektronów na cząsteczkach $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$ [Tańska et al. 2023]	71

6.1.7	Przekroje czynne na sprężyste rozpraszanie elektronów (ECS) na cząsteczce HCOOCH_3 [Tańska et al. 2023]	72
6.1.8	Przekroje czynne na sprężyste rozpraszanie elektronów (ECS) na cząsteczce CH_3COOH [Tańska et al. 2025]	74
6.1.9	Przekroje czynne na sprężyste rozpraszanie elektronów (ECS) na cząsteczce $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$	75
6.2.10	Przekroje czynne na sprężyste rozpraszanie elektronów (ECS) na cząsteczce HCOOH	81
6.2.11	Przekroje czynne na sprężyste rozpraszanie elektronów (ECS) na cząsteczce CH_3CHO	82
6.3.12	Zestawienie zaobserwowanych i przewidzianych, w tej pracy, wraz z porównaniem z danymi literaturowymi, położeń stanu rezonansowego π^* i σ^* dla cząsteczek HCOOCH_3 [Tańska et al. 2023], CH_3COOH [Tańska et al. 2025], $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$, HCOOH i CH_3CHO . W nawiasach podano szerokości stanów rezonansowych.	86
6.3.13	Dominujące konfiguracje rezonansowe dla kwasu mrówkowego (HCOOH), acetaldehydu (CH_3CHO) i propanalu ($\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$) na podstawie wykonanych, w tej pracy, obliczeń. Czerwona linia przerywana oznacza próg energii <i>continuum</i>	90
6.3.14	Dominujące konfiguracje rezonansowe dla cząsteczek CH_3COOH i HCOOCH_3 na podstawie danych uzyskanych na drodze przeprowadzonych, w tej pracy, obliczeń.	91
7.1.1	Parametry zastosowane do opisu cząsteczek i modelu rozpraszania dla pirydyny i jej badanych pochodnych halogenowych.	97
7.1.2	Przekroje czynne na sprężyste rozpraszanie elektronów (ECS) na cząsteczce pirydyny.	102
7.1.3	Przekroje czynne na sprężyste rozpraszanie elektronów (ECS) na cząsteczce 2-chloropirydyny.	105
7.1.4	Przekroje czynne na sprężyste rozpraszanie elektronów (ECS) na cząsteczce 2-bromopirydyny.	106

7.1.5	Przekroje czynne na sprężyste rozpraszanie elektronów (ECS) na cząsteczce 3-chloropirydyny.	107
7.1.6	Przekroje czynne na sprężyste rozpraszanie elektronów (ECS) na cząsteczce 3-bromopirydyny.	108
7.1.7	Przekroje czynne na sprężyste rozpraszanie elektronów (ECS) na cząsteczce 4-chloropirydyny.	110
7.1.8	Przekroje czynne na sprężyste rozpraszanie elektronów (ECS) na cząsteczce 4-bromopirydyny.	111
7.1.9	Położenia stanów rezonansowych pirydyny i jej pochodnych halogenowych (w eV). W nawiasach podano szerokości stanów wyznaczone programem TIMEDELn.	112
7.1.10	Zestawienie biegunów R-macierzy oraz współczynników konfiguracji dla stanu rezonansowego π_1^*	112
7.1.11	Zestawienie biegunów R-macierzy oraz współczynników konfiguracji dla stanu rezonansowego π_2^*	113
7.1.12	Dominujące konfiguracje stanu rezonansowego σ^* dla cząsteczek 2-XPY, X=Cl, Br.	115
7.2.13	Parametry zastosowane do opisu cząsteczek i modelu rozpraszania dla badanych związków aromatycznych zawierających grupę $C\equiv N$	119
7.2.14	Przekroje czynne na sprężyste rozpraszanie elektronów (ECS) na cząsteczce benzonitrylu.	122
7.2.15	Przekroje czynne na sprężyste rozpraszanie elektronów (ECS) na cząsteczce 2-cyjanopirydyny.	124
7.2.16	Przekroje czynne na sprężyste rozpraszanie elektronów (ECS) na cząsteczce 3-cyjanopirydyny.	125
7.2.17	Obliczone, w tej pracy, przekroje czynne na sprężyste rozpraszanie elektronów (ECS) na cząsteczce 4-cyjanopirydyny.	126
7.2.18	Energie i szerokości stanów rezonansowych benzonitrylu i cyjanopirydyn. .	126
7.2.19	Zestawienie biegunów R-macierzy oraz współczynników konfiguracji dla stanu rezonansowego π_1^* benzonitrylu i cyjanopirydyn.	127
7.2.20	Zestawienie biegunów R-macierzy oraz współczynników konfiguracji dla stanu rezonansowego π_3^* benzonitrylu i cyjanopirydyn.	128

Spis rysunków

2.1.1	Schemat procesu zderzeniowego.	13
2.2.2	Rozróżnienie stanów rezonanowych ze względu na ich położenie na skali energii w stosunku do stanu macierzystego.	18
3.4.1	Schemat obliczeń wykonywanych za pomocą programu UKRMol+. Bloki z fioletowym tłem oznaczają programy cząstkowe niezbędne do wykonania pełnych obliczeń przekrojów czynnych.	40
4.0.1	Idea liniowej metody transmisyjnej.	43
4.1.2	Schemat spektrometru elektronowego z monochromatorem 127° zastosowany w doświadczeniu.	44
4.1.3	Zasada działania 127° selektora energii.	45
5.0.1	Porównanie wyników doświadczalnych TCS i teoretycznych ECS wyznaczonych metodą R-macierzy i SMC dla cząsteczki TiCl_4 . [Tańska et al. 2022]	54
5.0.2	Rozkład przekroju czynnego otrzymanego metodą R-macierzy dla cząsteczki TiCl_4 na symetrię rozpraszania w grupie C_{2v} [Tańska et al. 2022].	55
5.0.3	Składowa przekroju czynnego odpowiadająca rozpraszaniu $s \rightarrow s$ oraz suma przesunięć fazowych w symetrii rozpraszania 2A_1 dla cząsteczki TiCl_4	56
6.1.1	Wzory strukturalne badanych cząsteczek.	67
6.1.2	Całkowite przekroje czynne otrzymane dla cząsteczki mrówczanu metylu (HCOOCH_3) [Tańska et al. 2023], kwasu octowego (CH_3COOH) [Tańska et al. 2025] i aldehydu propionowego ($\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$) [Tańska et al. 2023].	68

6.1.3	Sprawdzenie reguły addytywności i efektu izomerii strukturalnej dla badanej cząsteczki C_2H_5CHO	73
6.1.4	Wyznaczone doświadczalnie całkowite przekroje czynne na rozpraszanie (TCS) w zakresie niskich energii oraz przekroje czynne na rozpraszanie sprężyste obliczone metodą R-macierzy [Tańska et al. 2023, 2025; Tańska et al. 2023] oraz porównanie z innymi danymi literaturowymi.	76
6.1.5	Porównanie całkowitych przekrojów czynnych i teoretycznych przekrojów czynnych uzyskanych metodą R-macierzy z uwzględnieniem fal parcjalnych $l_{max} = 5$ oraz z poprawką Borna dla cząsteczek $HCOOCH_3$ [Tańska et al. 2023], CH_3COOH [Tańska et al. 2025] i C_2H_5CHO Tańska et al. [2023].	77
6.2.6	Porównanie obliczonych przekrojów czynnych na rozproszenie sprężyste z danymi literaturowymi dla cząsteczki $HCOOH$ i CH_3CHO . Na rysunku zamieszczono także całkowite przekroje czynne wyznaczone doświadczalnie na Politechnice Gdańskiej dla $HCOOH$ [Możejko et al. 2017] i CH_3CHO [Szymtkowski 2010].	81
6.3.7	Porównanie wyników otrzymanych, w tej pracy, w przybliżeniach SE i SEP. Rozkład obliczonych przekrojów czynnych na symetrie rozpraszania w przybliżeniu SEP.	87
6.3.8	Drugie maksimum w przekroju czynnym na rozpraszanie sprężyste otrzymanym za pomocą metody R-macierzy (po lewej) oraz w wyznaczonym doświadczalnie całkowitym przekroju czynnym (po prawej) dla badanych pochodnych węglowodorów: mrówczanu metylu ($HCOOCH_3$) [Tańska et al. 2023], kwasu octowego (CH_3COOH) [Tańska et al. 2025], aldehydu propionowego (C_2H_5CHO) [Tańska et al. 2023], acetaldehydu (CH_3CHO) i kwasu octowego ($HCOOH$). Dla porównania zamieszczono także wyniki doświadczalne dla $HCOOH$ [Możejko et al. 2017] i CH_3CHO [Szymtkowski 2010].	88
6.3.9	Największa wartość własna macierzy opóźnień wyznaczona w ramach tej pracy dla badanych pochodnych węglowodorów zawierających tlen: $HCOOCH_3$ [Tańska et al. 2023], CH_3COOH [Tańska et al. 2025], C_2H_5CHO , CH_3CHO i $HCOOH$	92

7.1.1	Przekroje czynne otrzymane metodą R-macierzy w modelu SEP dla pirydyny. Porównanie z danymi dostępnymi w literaturze.	96
7.1.2	Obliczone, w tej pracy, przekroje czynne otrzymane metodą R-macierzy w modelu SEP dla pochodnych halogenowych pirydyny.	101
7.1.3	Rozkład na symetrie wyznaczonych przekrojów czynnych na rozpraszanie sprężyste w modelu SEP.	103
7.1.4	Rozkład na symetrie wyznaczonych przekrojów czynnych na rozpraszanie sprężyste w modelu SE.	103
7.1.5	Przebieg wartości własnych macierzy Q w zależności od energii rozpraszania.	104
7.1.6	Rozkład struktury rezonansowej π_3^* pirydyny na kanały rozproszeniowe. . .	109
7.1.7	Rozkład gęstości elektronowej orbitali LUMO (b_1), LUMO+1 (a_2) i LUMO+7 (b_1) w cząsteczce pirydyny.	109
7.1.8	Dominujące konfiguracje elektronowe dla bieguna $E_k = 5,40$ eV dla pirydyny. Czerwona linia przerywana oznacza próg energii <i>continuum</i>	113
7.1.9	Rozkład struktury rezonansowej σ^* 4-chloropirydyny na kanały rozproszeniowe.	114
7.1.10	Niskoleżące niezajęte orbitale o symetrii a_1 w cząsteczce 4-chloropirydyny uzyskane, w tej pracy.	114
7.1.11	Krzywa energii potencjalnej dla cząsteczki 2-chloropirydyny [Tańska 2021].	116
7.1.12	Cząsteczka 2-chloropirydyny (numeracja atomów). [Tańska 2021]	117
7.2.13	Przekroje czynne otrzymane metodą R-macierzy w modelu SEP dla związków zawierających grupę CN.	118
7.2.14	Porównanie przekroju czynnego obliczonego w modelu SEP z wkładem od wyższych fal parcjalnych uzyskanym w przybliżeniu Borna z danymi eksperymentalnymi [Tatreau et al. 2020].	121
7.2.15	Rozkład przekrojów czynnych dla beznionitrylu, 2-cyjanopirydyny, 3-cyjanopirydyny oraz 4-cyjanopirydyny na symetrie rozpraszania w przybliżeniu SEP.	123
7.2.16	Obliczone w pracy przekroje czynne na rozpraszanie dla beznionitrylu, 2-cyjanopirydyny, 3-cyjanopirydyny oraz 4-cyjanopirydyny w przybliżeniu SE.	123

7.2.17	Niskoleżące niezajęte orbitale w cząsteczce benzonitrylu.	127
7.2.18	Orbitale pojedynczo obsadzone, tworzące dominujące konfiguracje stanu rezonansowego $\pi_2 b_2$ dla benzonitrylu.	128
7.2.20	Orbitale LUMO+8($5b_1$) i LUMO+10($6b_1$) benzonitrylu.	129
7.2.19	Dominujące konfiguracje stanu rezonansowego π_3^* dla badanych cząsteczek o symetrii C_{2v} , zawierających grupę nitrylową. Wygenerowano za pomocą skryptu <code>congen_visualizer.py</code> [Mašín et al. 2021].	130
7.2.21	Wyznaczona w tej pracy największa wartość własna macierzy Q w zależności od energii rozpraszania dla badanych związków aromatycznych zawierających grupę nitrylową.	131

Bibliografia

NIST computational chemistry comparison and benchmark database (cccbdb). <http://cccbdb.nist.gov/>, May 2022. URL <http://cccbdb.nist.gov/>. NIST Standard Reference Database Number 101, Release 22.

H. Abdoul-Carime, B. Lathuiliere, P. Nedelec, and J. Kopyra. Synthesis of benzene and phenol from the irradiation of benzonitrile: Water ices by (< 10 eV) electrons: Application to the planets and meteorites surface chemistry. *Journal of Geophysical Research: Planets*, 129(3):e2023JE008151, 2024a.

H. Abdoul-Carime, G. Thiam, and F. Rabilloud. Low Energy (< 10 eV) Electron Collision with Benzonitrile- CCl_4 Admixture: A Combined Theoretical and Experimental Study. *ChemPhysChem*, 25(20):e202400287, 2024b.

M. J. Abplanalp, S. Gozem, A. I. Krylov, C. N. Shingledecker, E. Herbst, and R. I. Kaiser. A study of interstellar aldehydes and enols as tracers of a cosmic ray-driven nonequilibrium synthesis of complex organic molecules. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 113(28):7727–7732, 2016.

M. Abramowitz and I. A. Stegun. *Handbook of mathematical functions with formulas, graphs, and mathematical tables*, volume 55. US Government printing office, 1968.

K. Aflatooni, B. Hitt, G. A. Gallup, and P. Burrow. Temporary anion states of selected amino acids. *The Journal of Chemical Physics*, 115(14):6489–6494, 2001.

M. Agúndez, N. Marcelino, B. Tercero, C. Cabezas, P. de Vicente, and J. Cernicharo. O-bearing complex organic molecules at the cyanopolyne peak of TMC-1: Detection of $\text{C}_2\text{H}_3\text{CHO}$, $\text{C}_2\text{H}_3\text{OH}$, HCOOCH_3 , and CH_3OCH_3 . *Astronomy & Astrophysics*, 649:L4, 2021.

- M. Agúndez, J.-C. Loison, K. Hickson, V. Wakelam, R. Fuentetaja, C. Cabezas, N. Marcelino, B. Tercero, P. de Vicente, and J. Cernicharo. Detection of ethanol, acetone, and propanal in TMC-1 New O-bearing complex organics in cold sources. *Astronomy & Astrophysics*, 673: A34, 2023.
- M. Allan. Experimental study of vibrational excitation of allene by slow electron impact: Vibronic coupling in the short-lived negative ion states. *The Journal of Chemical Physics*, 100(8):5588–5596, 1994.
- M. Allan. Electron collisions with formic acid monomer and dimer. *Physical Review Letters*, 98(12):123201, 2007.
- M. Allan and L. Andric. σ^* resonances in electron impact-induced vibrational excitation of n-propane, cyclopropane, ethylene oxide, cyclopentane, and cyclohexane. *The Journal of Chemical Physics*, 105(9):3559–3568, 1996.
- K. Altwegg, H. Balsiger, A. Bar-Nun, J.-J. Berthelier, A. Bieler, P. Bochslers, C. Briois, U. Calmonte, M. R. Combi, H. Cottin, J. D. Keyser, F. Dhooghe, B. Fiethe, S. A. Fuselier, S. Gasc, T. I. Gombosi, K. C. Hansen, M. Haessig, A. Jäckel, E. Kopp, A. Korth, L. L. Roy, U. Mall, B. Marty, O. Mousis, T. Owen, H. Réme, M. Rubin, T. Sémon, C.-Y. Tzou, J. H. Waite, and P. Wurz. Prebiotic chemicals—amino acid and phosphorus—in the coma of comet 67P/Churyumov-Gerasimenko. *Science Advances*, 2(5):e1600285, 2016.
- K. Altwegg, H. Balsiger, J. Berthelier, A. Bieler, U. Calmonte, S. Fuselier, F. Goesmann, S. Gasc, T. I. Gombosi, L. Le Roy, J. de Keyser, A. Morse, M. Rubin, M. Schuhmann, M. G. G. T. Taylor, C.-Y. Tzou, and I. Wright. Organics in comet 67P – a first comparative analysis of mass spectra from ROSINA-DFMS, COSAC and Ptolemy. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 469(Suppl_2):S130–S141, 2017.
- D. P. Andrade, A. L. de Barros, S. Pilling, A. Domaracka, H. Rothard, P. Boduch, and E. F. da Silveira. Chemical reactions induced in frozen formic acid by heavy ion cosmic rays. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 430(2):787–796, 2013.
- H. G. Arce, J. Santiago-García, J. K. Jørgensen, M. Tafalla, and R. Bachiller. Complex molecules in the L1157 molecular outflow. *The Astrophysical Journal*, 681(1):L21, 2008.

- T. Ari and M. H. Güven. Valence-shell electron energy-loss spectra of formic acid and acetic acid. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 106(1):29–35, 2000.
- C. R. Arumainayagam, H.-L. Lee, R. B. Nelson, D. R. Haines, and R. P. Gunawardane. Low-energy electron-induced reactions in condensed matter. *Surface Science Reports*, 65(1):1–44, 2010.
- C. R. Arumainayagam, R. T. Garrod, M. C. Boyer, A. K. Hay, S. T. Bao, J. S. Campbell, J. Wang, C. M. Nowak, M. R. Arumainayagam, and P. J. Hodge. Extraterrestrial prebiotic molecules: photochemistry vs. radiation chemistry of interstellar ices. *Chemical Society Reviews*, 48(8): 2293–2314, 2019.
- M. Asplund, N. Grevesse, A. J. Sauval, and P. Scott. The chemical composition of the Sun. *Annual Review of Astronomy and Astrophysics*, 47(2009):481–522, 2009.
- Avogadro Development Team. Avogadro: an open-source molecular builder and visualization tool. <http://avogadro.cc/>. Version 1.2.0.
- D. L. Azevedo, M. H. Bettega, L. G. Ferreira, and M. A. Lima. Scattering of low-energy electrons by TiCl_4 , GeCl_4 , SiCl_4 and CCl_4 : a comparison of elastic cross sections. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 33(24):5467, 2000.
- G. B. Bachelet, D. R. Hamann, and M. Schlüter. Pseudopotentials that work: From H to Pu. *Physical Review B*, 26:4199–4228, 1982.
- A. Bacmann, V. Taquet, A. Faure, C. Kahane, and C. Ceccarelli. Detection of complex organic molecules in a prestellar core: a new challenge for astrochemical models. *Astronomy & Astrophysics*, 541:L12, 2012.
- N. B. Balabanov and K. A. Peterson. Basis set limit electronic excitation energies, ionization potentials, and electron affinities for the 3d transition metal atoms: Coupled cluster and multireference methods. *The Journal of Chemical Physics*, 125(7):074110.
- E. Baranger and E. Gerjuoy. Helium excitation cross sections near threshold. *Physical Review*, 106(6):1182, 1957.
- E. Baranger and E. Gerjuoy. Some consequences of the compound ion model. *Proceedings of the Physical Society*, 72(3):326, 1958.

- A. S. Barbosa, D. F. Pastega, and M. H. Bettge. Shape resonances in the elastic scattering of slow electrons by pyridine. *Physical Review A—Atomic, Molecular, and Optical Physics*, 88(2):022705, 2013.
- T. J. Barnum, M. A. Siebert, K. L. K. Lee, R. A. Loomis, P. B. Changala, S. B. Charnley, M. L. Sita, C. Xue, A. J. Remijan, A. M. Burkhardt, et al. A Search for Heterocycles in GOTHAM Observations of TMC-1. *The Journal of Physical Chemistry A*, 126(17):2716–2728, 2022.
- R. Basner, M. Schmidt, K. Becker, V. Tarnovsky, and H. Deutsch. Absolute total and partial cross-sections for the electron impact ionization of TiCl_4 . *Thin Solid Films*, 374(2):291–297, 2000.
- D. R. Bates and H. S. W. Massey. The basic reactions in the upper atmosphere. I. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 187(1010):261–296, 1946.
- D. R. Bates and H. S. W. Massey. The basic reactions in the upper atmosphere II. The theory of recombination in the ionized layers. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 192(1028):1–16, 1947.
- C. J. Bennett and R. I. Kaiser. On the formation of glycolaldehyde (HCOCH_2OH) and methyl formate (HCOOCH_3) in interstellar ice analogs. *The Astrophysical Journal*, 661(2):899, 2007.
- C. J. Bennett, C. S. Jamieson, Y. Osamura, and R. I. Kaiser. A combined experimental and computational investigation on the synthesis of acetaldehyde [CH_3CHO (X^1A')] in interstellar ices. *The Astrophysical Journal*, 624(2):1097, 2005.
- C. J. Bennett, T. Hama, Y. S. Kim, M. Kawasaki, and R. I. Kaiser. Laboratory studies on the formation of formic acid (HCOOH) in interstellar and cometary ices. *The Astrophysical Journal*, 727(1):27, 2010.
- S. Bennett, R. Pabst, J. Margrave, and J. Franklin. Negative ion electron impact studies of titanium tetrahalides. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics*, 15(4):451–461, 1974.
- C. Benoit, R. Abouaf, and S. Cvejanovic. Selectivity in resonant vibrational excitation by e^- impact (0.3–4.5 eV) on formaldehyde, acetaldehyde and acetone. *Chemical physics*, 117(2):295–304, 1987.

- A. Bergantini, S. Pilling, H. Rothard, P. Boduch, and D. Andrade. Processing of formic acid-containing ice by heavy and energetic cosmic ray analogues. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 437(3):2720–2727, 2014.
- A. Bergantini, C. Zhu, and R. I. Kaiser. A photoionization reflectron time-of-flight mass spectrometric study on the formation of acetic acid (CH_3COOH) in interstellar analog ices. *The Astrophysical Journal*, 862(2):140, 2018.
- M. Bettega. Low-energy electron collisions with formic acid. *Physical Review A*, 74(5):054701, 2006.
- M. Bettega, L. Ferreira, and M. Lima. Transferability of local-density norm-conserving pseudopotentials to electron-molecule-collision calculations. *Physical Review A*, 47(2):1111, 1993.
- M. Bettega, M. Lima, and L. Ferreira. Elastic scattering of low-energy electrons by OCS. *Physical Review A*, 70(6):062711, 2004.
- N. Bhavsar, A. Shastri, P. Vinodkumar, and M. Vinodkumar. Electron impact scattering and electronic excitation in glycolaldehyde: The first ever detected sugar in space. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 304:123397, 2024a.
- N. Bhavsar, P. C. Vinodkumar, N. Mason, and M. Vinodkumar. Electron scattering study on acetic acid and methyl formate. *Physica Scripta*, 99(12):125409, 2024b.
- H. Bhutadia, M. Vinodkumar, and B. Antony. Electron impact total ionization cross sections for simple bio-molecules (H_2CO , HCOOH and CH_3COOH) using ICSP-ic method. In *Journal of Physics: Conference Series*, volume 388, page 052071, 2012.
- N. Biver, D. Bockelée-Morvan, R. Moreno, J. Crovisier, P. Colom, D. C. Lis, A. Sandqvist, J. Boissier, D. Despois, and S. N. Milam. Ethyl alcohol and sugar in comet C/2014 Q2 (Lovejoy). *Science Advances*, 1(9):e1500863, 2015.
- E. H. Bjarnason, B. Ómarsson, S. Engmann, F. H. Ómarsson, and O. Ingólfsson. Dissociative electron attachment to titanium tetrachloride and titanium tetraisopropoxide. *The European Physical Journal D*, 68:1–8, 2014.

- H. Blaauw, F. De Heer, R. Wagenaar, and D. Barends. Total cross sections for electron scattering from N₂ and He. *Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics*, 10(8):L299, 1977.
- F. Blanco and G. Garcia. Screening corrections for calculation of electron scattering from polyatomic molecules. *Physics Letters A*, 317(5-6):458–462, 2003.
- D. Bockelée-Morvan, D. Lis, J. Wink, D. Despois, J. Crovisier, R. Bachiller, D. Benford, N. Biver, P. Colom, J. Davies, et al. New molecules found in comet C/1995 O1 (Hale-Bopp). Investigating the link between cometary and interstellar material. *Astronomy & Astrophysics*, 353:1101–1114, 2000.
- S. Bottinelli, C. Ceccarelli, J. P. Williams, and B. Lefloch. Hot corinos in NGC 1333-IRAS4B and IRAS2A. *Astronomy & Astrophysics*, 463(2):601–610, 2007.
- B. Boudaiffa, 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*, 287(5458):1658–1660, 2000.
- M. C. Boyer, N. Rivas, A. A. Tran, C. A. Verish, and C. R. Arumainayagam. The role of low-energy (< 20 eV) electrons in astrochemistry. *Surface Science*, 652:26–32, 2016.
- G. Breit and E. P. Wigner. Capture of slow neutrons. *Physical Review*, 49:918–921, 1936.
- W. J. Brigg, J. Tennyson, and M. Plummer. R-matrix calculations of low-energy electron collisions with methane. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 47(18):185203, 2014.
- R. Brown, J. Crofts, F. Gardner, P. Godfrey, B. Robinson, and J. Whiteoak. Discovery of interstellar methyl formate. *Astrophysical Journal*, 197:L29–L31, 1975.
- J. N. Bull, J. W. Lee, and C. Vallance. Absolute electron total ionization cross-sections: Molecular analogues of dna and rna nucleobase and sugar constituents. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16(22):10743–10752, 2014.
- P. Burke, A. Hibbert, and W. Robb. Electron scattering by complex atoms. *Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics*, 4(2):153, 1971.
- P. G. Burke. *R-matrix theory of atomic collisions: Application to atomic, molecular and optical processes*. Springer Berlin, Heidelberg, 2011.

- P. G. Burke, I. Mackey, and I. Shimamura. R-matrix theory of electron-molecule scattering. *Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics*, 10(12):2497, 1977.
- P. Burrow, A. Howard, A. Johnston, and K. Jordan. Temporary anion states of hydrogen cyanide, methyl cyanide, and methylene dicyanide, selected cyanoethylenes, benzonitrile, and tetracyanoquinodimethane. *The Journal of Physical Chemistry*, 96(19):7570–7578, 1992.
- J. M. Carr, P. Galiatsatos, J. D. Gorfinkiel, A. G. Harvey, M. Lysaght, D. Madden, Z. Mašín, M. Plummer, J. Tennyson, and H. Varambhia. UKRmol: A low-energy electron-and positron-molecule scattering suite. *The European Physical Journal D*, 66:1–11, 2012.
- S. Cazaux, A. Tielens, C. Ceccarelli, A. Castets, V. Wakelam, E. Caux, B. Parise, and D. Teysier. The hot core around the low-mass protostar IRAS 16293–2422: Scoundrels rule! *The Astrophysical Journal*, 593(1):L51, 2003.
- J. Cernicharo, A. M. Heras, A. Tielens, J. R. Pardo, F. Herpin, M. Guélin, and L. Waters. Infrared space observatory’s discovery of C_4H_2 , C_6H_2 , and benzene in CRL 618. *The Astrophysical Journal*, 546(2):L123, 2001.
- J. Cernicharo, M. Agúndez, C. Cabezas, B. Tercero, N. Marcelino, J. R. Pardo, and P. De Vicente. Pure hydrocarbon cycles in TMC-1: Discovery of ethynyl cyclopropenylidene, cyclopentadiene, and indene. *Astronomy & Astrophysics*, 649:L15, 2021a.
- J. Cernicharo, M. Agúndez, R. I. Kaiser, C. Cabezas, B. Tercero, N. Marcelino, J. Pardo, and P. De Vicente. Discovery of benzyne, $o\text{-}C_6H_4$, in TMC-1 with the QUIJOTE line survey. *Astronomy & Astrophysics*, 652:L9, 2021b.
- D. Chakraborty, G. Kharchilava, I. Carmichael, and S. Ptasinska. Dissociative electron attachment studies of gas-phase acetic acid using a velocity map imaging technique. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 56(24):245202, 2024.
- H.-Y. Chen, H.-F. Chen, C.-L. Kao, P.-Y. Yang, and S. C. Hsu. Interaction of electrons with cisplatin and the subsequent effect on DNA damage: a density functional theory study. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16(36):19290–19297, 2014.
- Y. Chen, R. Garrod, M. Rachid, E. van Dishoeck, C. Brogan, R. Loomis, A. Lipnicky, and B. McGuire. CoCCoA: Complex Chemistry in hot Cores with ALMA-The chemical evolution of acetone from ice to gas. *Astronomy & Astrophysics*, 696:A198, 2025.

- L. Christophorou and A. Christodoulides. Scattering of thermal electrons by polar molecules. *Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics*, 2(1):71, 1969.
- K.-J. Chuang, G. Fedoseev, D. Qasim, S. Ioppolo, E. Van Dishoeck, and H. Linnartz. Production of complex organic molecules: H-atom addition versus UV irradiation. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 467(3):2552–2565, 2017.
- K.-J. Chuang, G. Fedoseev, C. Scirè, G. Baratta, C. Jäger, T. Henning, H. Linnartz, and M. E. Palumbo. Formation of complex organic molecules in molecular clouds: acetaldehyde, vinyl alcohol, ketene, and ethanol via the “energetic” processing of C₂H₂ ice. *Astronomy & Astrophysics*, 650:A85, 2021.
- E. Churchwell and G. Winnewisser. Observations of methyl formate in the galactic center. *Astronomy & Astrophysics*, 45:229–231, 1975.
- A. Coates, F. Crary, D. Young, K. Szego, C. Arridge, Z. Bebesi, E. Sittler Jr, R. . Hartle, and T. Hill. Ionospheric electrons in Titan’s tail: Plasma structure during the Cassini T9 encounter. *Geophysical Research Letters*, 34(24), 2007.
- B. Cooper, M. Tudorovskaya, S. Mohr, A. O’Hare, M. Hanicinec, A. Dzarasova, J. D. Gorfin-kiel, J. Benda, Z. Mašín, A. F. Al-Refaie, P. J. Knowles, and J. Tennyson. Quantemol Electron Collisions (QEC): An enhanced expert system for performing electron molecule collision calculations using the R-Matrix method. *Atoms*, 7(4):97, 2019.
- F. Costa, A. Traoré-Dubuis, L. Álvarez, A. I. Lozano, X. Ren, A. Dorn, P. Limão-Vieira, F. Blanco, J. C. Oller, A. Muñoz, et al. A complete cross section data set for electron scattering by pyridine: Modelling electron transport in the energy range 0–100 eV. *International Journal of Molecular Sciences*, 21(18):6947, 2020.
- J. Crovisier, D. Bockelée-Morvan, P. Colom, N. Biver, D. Despois, and D. C. Lis. The composition of ices in comet C/1995 O1 (Hale-Bopp) from radio spectroscopy-further results and upper limits on undetected species. *Astronomy & Astrophysics*, 418(3):1141–1157, 2004.
- C. W. Cumper and A. I. Vogel. Physical properties and chemical constitution. Part XXX. The dipole moments of some halogeno-and cyano-pyridines. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, pages 4723–4728.

- R. F. da Costa, M. T. d. N. Varella, M. H. Bettega, and M. A. Lima. Recent advances in the application of the Schwinger multichannel method with pseudopotentials to electron-molecule collisions. *The European Physical Journal D*, 69:1–24, 2015.
- L. da Silva, J. Ferraz, M. Homem, M. Fujimoto, I. Iga, M. T. Lee, and L. Machado. Elastic and absorption electron collisions with acetaldehyde. *The European Physical Journal D*, 75:1–8, 2021.
- A. S. Dawydow. *Mechanika kwantowa*. Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa, 1967.
- A. De Barros, A. Domaracka, D. Andrade, P. Boduch, H. Rothard, and E. Da Silveira. Radiolysis of frozen methanol by heavy cosmic ray and energetic solar particle analogues. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 418(2):1363–1374, 2011.
- G. de Souza, L. da Silva, W. de Sousa, R. Sugohara, I. Iga, A. dos Santos, L. Machado, M. Homem, L. Brescansin, R. Lucchese, et al. Electron collisions with small esters: A joint experimental-theoretical investigation. *Physical Review A*, 93(3):032711, 2016.
- C. D. Dieleman, W. Ding, L. Wu, N. Thakur, I. Bepalov, B. Daiber, Y. Ekinici, S. Castellanos, and B. Ehrler. Universal direct patterning of colloidal quantum dots by (extreme) ultraviolet and electron beam lithography. *Nanoscale*, 12(20):11306–11316, 2020.
- A. R. Dixon, D. Khuseynov, and A. Sanov. Benzonitrile: Electron affinity, excited states, and anion solvation. *The Journal of Chemical Physics*, 143(13), 2015.
- A. Dora, L. Bryjko, T. van Mourik, and J. Tennyson. Low-energy electron scattering with the purine bases of DNA/RNA using the R-matrix method. *The Journal of Chemical Physics*, 136(2):024324, 2012.
- R. Dressler and M. Allan. CH_3^- formation through predissociation of Feshbach resonances in acetaldehyde. *Chemical Physics Letters*, 118(1):93–96, 1985.
- R. Dressler and M. Allan. Energies and decay channels of negative ion resonances in acetaldehyde. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 41(2):275–287, 1986.
- A. T. Dubuis, F. Costa, F. F. da Silva, P. Limão-Vieira, J. Oller, F. Blanco, and G. García. Total electron scattering cross section from pyridine molecules in the energy range 10–1000 eV. *Chemical Physics Letters*, 699:182–187, 2018.

- T. Dunham Jr. Interstellar neutral potassium and neutral calcium. *Publications of the Astronomical Society of the Pacific*, Vol. 49, No. 287, p. 26-28, 49:26-28, 1937.
- C. P. Endres, S. Schlemmer, P. Schilke, J. Stutzki, and H. S. Müller. The cologne database for molecular spectroscopy, CDMS, in the virtual atomic and molecular data centre, VAMDC. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 327:95-104, 2016.
- R. Escobar-Galindo, E. Guillén, I. Heras, G. Rincón-Llorente, M. Alcón-Camas, F. Lungwitz, F. Munnik, E. Schumann, I. Azkona, and M. Krause. Design of high-temperature solar-selective coatings based on aluminium titanium oxynitrides $\text{Al}_y\text{Ti}_{1-y}(\text{O}_x\text{N}_{1-x})$. Part 2: Experimental validation and durability tests at high temperature. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 185:183-191, 2018.
- S. Esmaili, A. D. Bass, P. Cloutier, L. Sanche, and M. A. Huels. Synthesis of complex organic molecules in simulated methane rich astrophysical ices. *The Journal of Chemical Physics*, 147(22):224704.
- S. Esmaili, A. D. Bass, P. Cloutier, L. Sanche, and M. A. Huels. Glycine formation in $\text{CO}_2:\text{CH}_4:\text{NH}_3$ ices induced by 0-70 eV electrons. *The Journal of Chemical Physics*, 148(16), 2018.
- E. E. Etim, P. Gorai, A. Das, and E. Arunan. Theoretical investigation of interstellar C-C-O and C-O-C bonding backbone molecules. *Astrophysics and Space Science*, 363:1-14, 2018.
- I. I. Fabrikant, S. Eden, N. J. Mason, and J. Fedor. Recent progress in dissociative electron attachment: from diatomics to biomolecules. *Advances in Atomic, Molecular, and Optical Physics*, 66:545-657, 2017.
- A. G. Falkowski, R. F. da Costa, M. A. Lima, A. de A Cadena, R. Pocoroba, R. Jones, M. Mathur, J. Childers, M. A. Khakoo, and F. Kossoski. Electron impact electronic excitation of benzene: Theory and experiment. *The Journal of Chemical Physics*, 159(19):194301, 2023.
- C. Favre, D. Despois, N. Brouillet, A. Baudry, F. Combes, M. Guélin, A. Wootten, and G. Włodarczak. HCOOCH_3 as a probe of temperature and structure in Orion-KL. *Astronomy & Astrophysics*, 532:A32, 2011.

- L. Feketeová, A. Pelc, A. Ribar, S. E. Huber, and S. Denifl. Dissociation of methyl formate (HCOOCH_3) molecules upon low-energy electron attachment. *Astronomy & Astrophysics*, 617:A102, 2018.
- C. Folsome, J. Lawless, M. Romiez, and C. Ponnampereuma. Heterocyclic compounds indigenous to the Murchison meteorite. *Nature*, 232(5306):108–109, 1971.
- R. G. Ford. The microwave spectra and dipole moments of the cyanopyridines. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 58(2):178–184, 1975.
- R. Fox, W. Hickam, D. Grove, and T. Kjeldaas. Ionization in a mass spectrometer by mono-energetic electrons. *Review of Scientific Instruments*, 26(12):1101–1107, 1955.
- J. Franck and G. Hertz. Über Zusammenstöße zwischen Elektronen und Molekülen des Quecksilberdampfes und die Ionisierungsspannung desselben. *Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft*, 16:457–467, 1914a.
- J. Franck and G. Hertz. Über die Erregung der Quecksilberresonanzlinie 253.6 durch Elektronenstöße. *Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft*, 16:512–518, 1914b.
- T. Freitas and M. Bettega. Scattering of low-energy electrons by $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$. *Physical Review A*, 79(4):042714, 2009.
- M. M. Fujimoto, E. V. R. de Lima, and J. Tennyson. Elastic scattering of low-energy electrons by CH_3CN and CH_3NC molecules. *European Physical Journal D*, 69:153, 2015.
- M. C. Fuss, A. G. Sanz, F. Blanco, J. C. Oller, P. Limão-Vieira, M. J. Brunger, and G. García. Total electron-scattering cross sections from pyrimidine as measured using a magnetically confined experimental system. *Physical Review A*, 88(4):042702, 2013.
- M. Gailitis. New forms of asymptotic expansions for wavefunctions of charged-particle scattering. *Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics*, 9(5):843, 1976.
- G. A. Gallup, P. D. Burrow, and I. I. Fabrikant. Electron-induced bond breaking at low energies in HCOOH and glycine: The role of very short-lived σ^* anion states. *Physical Review A*, 79(4):042701, 2009a.

- G. A. Gallup, P. D. Burrow, and I. I. Fabrikant. Reply to “Comment on ‘Electron-induced bond breaking at low energies in HCOOH and glycine: The role of very short-lived σ^* anion states’”. *Physical Review A*, 80(4):046702, 2009b.
- A. Gauf, C. Navarro, G. Balch, L. R. Hargreaves, M. A. Khakoo, C. Winstead, and V. McKoy. Low-energy elastic electron scattering by acetaldehyde. *Physical Review A*, 89(2):022708, 2014.
- M. Gell-Mann. A schematic model of baryons and mesons. *Physics Letters*, 8(3):214–215, 1964.
- P. Gerakines, W. Schutte, and P. Ehrenfreund. Ultraviolet processing of interstellar ice analogs. I. Pure ices. *Astronomy & Astrophysics*, 312:289–305, 1996.
- F. Gianturco and R. R. Lucchese. One-electron resonances and computed cross sections in electron scattering from the benzene molecule. *The Journal of Chemical Physics*, 108(15):6144–6159, 1998.
- F. Gianturco, R. Lucchese, and N. Sanna. On the scattering of low-energy electrons by sulphur hexafluoride. *The Journal of Chemical Physics*, 102(14):5743–5751, 1995.
- F. A. Gianturco and A. Jain. The theory of electron scattering from polyatomic molecules. *Physics Reports*, 143(6):347–425, 1986.
- F. A. Gianturco and R. Lucchese. Nanoscopic models for radiobiological damage: metastable precursors of dissociative electron attachment to formic acid. *New Journal of Physics*, 6(1):66, 2004.
- F. A. Gianturco and R. Lucchese. Electron scattering by formic acid in the gas phase: comparing measured and computed angular distributions. *The European Physical Journal D*, 39:399–405, 2006.
- F. A. Gianturco, R. Lucchese, J. Langer, I. Martin, M. Stano, G. Karwasz, and E. Illenberger. Modelling electron-induced processes in “condensed” formic acid: Resonant states of $(\text{HCOOH})_2$ -at low energies. *The European Physical Journal D*, 35:417–428, 2005.
- D. P. Glavin, J. P. Dworkin, C. M. O. Alexander, J. C. Aponte, A. A. Baczynski, J. J. Barnes, H. A. Bechtel, E. L. Berger, A. S. Burton, P. Caselli, et al. Abundant ammonia and nitrogen-rich soluble organic matter in samples from asteroid (101955) Bennu. *Nature Astronomy*, 9:199—210, 2025.

- F. Goesmann, H. Rosenbauer, J. H. Bredehöft, M. Cabane, P. Ehrenfreund, T. Gautier, C. Giri, H. Krüger, L. Le Roy, A. J. MacDermott, et al. Organic compounds on comet 67P/Churyumov-Gerasimenko revealed by COSAC mass spectrometry. *Science*, 349(6247): aab0689, 2015.
- D. Golden and H. Bandel. Absolute total electron-helium-atom scattering cross sections for low electron energies. *Physical Review*, 138(1A):A14, 1965.
- C. A. Gottlieb. Detection of acetaldehyde in Sagittarius. In M. Gordon and L. E. Snyder, editors, *Molecules in the Galactic Environment*, page 181, New York, NY, 1973. John Wiley and Sons. Symposium held at the University of Virginia, November 4–7, 1971.
- D. Gupta and B. Antony. Electron impact ionization of cycloalkanes, aldehydes, and ketones. *The Journal of Chemical Physics*, 141(5):054303, 2014.
- M. D. Hanwell, D. E. Curtis, D. C. Lonie, T. Vandermeersch, E. Zurek, and G. R. Hutchison. Avogadro: An advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform. *Journal of Cheminformatics*, 4:17, 2012.
- L. R. Hargreaves, M. A. Khakoo, C. Winstead, and V. McKoy. Excitation of the lowest electronic transitions in ethanol by low-energy electrons. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 49(18):185201, 2016.
- A. Harris and J. Nepomuceno. A data-driven machine learning approach for electron-molecule ionization cross sections. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 57(2):025201, 2024.
- J. Hasted and D. Mathur. Electron–Molecule Resonances. In L. Christophorou, editor, *Electron–Molecule Interactions and their Applications*, pages 403–475. Academic Press, 1984.
- A. U. Hazi. Behavior of the eigenphase sum near a resonance. *Physical Review A*, 19:920, 1979.
- A. U. Hazi and H. S. Taylor. Stabilization method of calculating resonance energies: Model problem. *Physical Review A*, 1(4):1109, 1970.
- M. Head-Gordon, R. J. Rico, M. Oumi, and T. J. Lee. A doubles correction to electronic excited states from configuration interaction in the space of single substitutions. *Chemical Physics Letters*, 219(1-2):21–29, 1994.

- J. Heitkämper, S. Suchaneck, J. García de la Concepción, J. Kästner, and G. Molpeceres. The reactivity of pyridine in cold interstellar environments: The reaction of pyridine with the CN radical. *Frontiers in Astronomy and Space Sciences*, 9:1020635, 2022.
- M. Heni and E. Illenberger. Electron attachment by saturated nitriles, acrylonitrile ($\text{C}_2\text{H}_3\text{CN}$), and benzonitrile ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$). *International Journal of Mass Spectrometry and Ion processes*, 73(1-2):127–144, 1986.
- E. Herbst. The synthesis of large interstellar molecules. *International Reviews in Physical Chemistry*, 36(2):287–331, 2017.
- J. Hollis, S. Vogel, L. Snyder, P. Jewell, and F. Lovas. The spatial scale of glycolaldehyde in the galactic center. *The Astrophysical Journal*, 554(1):L81, 2001.
- J. M. Hollis, P. R. Jewell, F. J. Lovas, A. Remijan, and H. Møllendal. Green bank telescope detection of new interstellar aldehydes: propenal and propanal. *The Astrophysical Journal*, 610(1):L21, 2004.
- D. M. Hudgins, C. W. Bauschlicher Jr, and L. Allamandola. Variations in the peak position of the $6.2\ \mu\text{m}$ interstellar emission feature: A tracer of N in the interstellar polycyclic aromatic hydrocarbon population. *The Astrophysical Journal*, 632(1):316, 2005.
- A. L. Hughes and V. Rojansky. On the analysis of electronic velocities by electrostatic means. *Physical Review*, 34(2):284, 1929.
- W. M. Huo and F. A. Gianturco, editors. *Computational Methods for Electron—Molecule Collisions*. Springer, New York, NY, 1995.
- M. A. Hussein, N. Ankah, A. M. Kumar, M. A. Azeem, S. Saravanan, A. A. Sorour, and N. Al Aqeeli. Mechanical, biocorrosion, and antibacterial properties of nanocrystalline TiN coating for orthopedic applications. *Ceramics International*, 46(11):18573–18583, 2020.
- W. Hwang, Y. Kim, and M. E. Rudd. New model for electron-impact ionization cross sections of molecules. *The Journal of Chemical Physics*, 104(8):2956–2966, 1996.
- S. Iglesias-Groth. A search for tryptophan in the gas of the IC 348 star cluster of the Perseus molecular cloud. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 523(2):2876–2886, 2023.

- M. Ikeda, M. Ohishi, A. Nummelin, J. Dickens, P. Bergman, Å. Hjalmarson, and W. M. Irvine. Survey observations of $c\text{-C}_2\text{H}_4\text{O}$ and CH_3CHO toward massive star-forming regions. *The Astrophysical Journal*, 560(2):792, 2001.
- S. Incerti, I. Kyriakou, M. Bernal, M. Bordage, Z. Francis, S. Guatelli, V. Ivanchenko, M. Karmitos, N. Lampe, S. B. Lee, et al. Geant4-DNA example applications for track structure simulations in liquid water: a report from the Geant4-DNA Project. *Medical Physics*, 45(8): e722–e739, 2018.
- O. Ingólfsson. *Low-Energy Electrons: Fundamentals and Applications*. CRC Press, 2019.
- N. Inostroza-Pino, O. E. Godwin, D. Mardones, and J. Ge. Formation pathways of formic acid (HCOOH) in regions with methanol ices. *Astronomy & Astrophysics*, 688:A140, 2024.
- W. M. Irvine, R. Brown, D. Cragg, P. Friberg, P. Godfrey, N. Kaifu, H. Matthews, M. Ohishi, H. Suzuki, and H. Takeo. A new interstellar polyatomic molecule-Detection of propynal in the cold cloud TMC-1. *Astrophysical Journal*, 335:L89–L93, 1988.
- A. Ishibashi, H. Hidaka, Y. Oba, A. Kouchi, and N. Watanabe. Efficient formation pathway of methyl formate: The role of OH radicals on ice dust. *The Astrophysical Journal Letters*, 921(1):L13, 2021.
- Y. Itikawa. Cross sections for electron collisions with nitrogen molecules. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 35(1):31–53, 2006.
- A. Jain. Spherical-complex-optical-potential (SCOP) model for electron–monosilane (SiH_4) collisions at 30–400 eV: Total (elastic+absorption), momentum transfer, and differential cross sections. *The Journal of Chemical Physics*, 86(3):1289–1300, 1987.
- C. S. Jamieson, A. M. Mebel, and R. I. Kaiser. Understanding the kinetics and dynamics of radiation-induced reaction pathways in carbon monoxide ice at 10 K. *The Astrophysical Journal Supplement Series*, 163(1):184, 2006.
- Y. Jiang, J. Sun, and L. Wan. Total cross sections for electron scattering by polyatomic molecules at 10–1000 eV: H_2S , SiH_4 , CH_4 , CF_4 , CCl_4 , SF_6 , C_2H_4 , CCl_3F , CClF_3 , and CCl_2F_2 . *Physical Review A*, 52(1):398, 1995.

- C. Jiao, C. DeJoseph Jr, R. Lee, and A. Garscadden. Kinetics of electron impact ionization and ion-molecule reactions of pyridine. *International Journal of Mass Spectrometry*, 257(1-3): 34–40, 2006.
- M. Jin, A. J. Remijan, R. T. Garrod, G. Baek, M. Cordiner, S. Charnley, E. Herbst, and J.-E. Lee. The robust detection and spatial distribution of acetaldehyde in Orion KL: ALMA observations and chemical modeling. *arXiv e-prints*, page arXiv:2503.19059, 2025.
- K. D. Jordan and P. D. Burrow. Studies of the temporary anion states of unsaturated hydrocarbons by electron transmission spectroscopy. *Accounts of Chemical Research*, 11(9): 341–348, 1978.
- K. Joshipura and N. Mason. *Atomic-molecular ionization by electron scattering: theory and applications*. Cambridge University Press, 2019.
- K. Jost. Fringing field correction for 127 degrees and 180 degrees electron spectrometers. *Journal of Physics E: Scientific Instruments*, 12(10):1001, 1979.
- A. Kabziński. *Kosmochemia. Ewolucja i budowa Wszechświata*. PWN, 2023.
- T. Kambara. Dissociation and ionization of acetone and acetic acid molecules by electron impacts. *Journal of the Physical Society of Japan*, 5(2):84–90, 1950.
- S. H. Kim and G. A. Somorjai. Stereospecific Ziegler- Natta Model Catalysts Produced by Electron Beam-Induced Deposition of TiCl_4 : Deposition Kinetics, Film Structure, and Surface Structure. *The Journal of Physical Chemistry B*, 106(6):1386–1391, 2002.
- M. Kimura, O. Sueoka, A. Hamada, and Y. Itikawa. A comparative study of electron-and positron-polyatomic Molecule Scattering. *Advances in Chemical Physics*, pages 537–622, 2000.
- R. W. Kiser, J. G. Dillard, and D. L. Dugger. *Mass spectrometry of inorganic halides*, chapter 12, pages 153–180. ACS Publications, 1968.
- M. Kitajima, T. Kishino, T. Okumura, N. Kobayashi, A. Sayama, Y. Mori, K. Hosaka, T. Odagiri, M. Hoshino, and H. Tanaka. Low-energy and very-low energy total cross sections for electron collisions with N_2 . *The European Physical Journal D*, 71:1–8, 2017.

- N. F. Kleimeier, A. K. Eckhardt, and R. I. Kaiser. A mechanistic study on the formation of acetic acid (CH_3COOH) in polar interstellar analog ices exploiting photoionization reflectron time-of-flight mass spectrometry. *The Astrophysical Journal*, 901(1):84, 2020.
- M. Knudsen. Eine Revision der Gleichgewichtsbedingung der Gase. Thermische Molekularströmung. *Annalen der Physik*, 336(1):205–229, 1909.
- W. Kohn. Variational methods in nuclear collision problems. *Physical Review*, 74:1763, 1948.
- J. Kopyra, H. Abdoul-Carime, F. Kossoski, and M. d. N. Varella. Electron driven reactions in sulphur containing analogues of uracil: the case of 2-thiouracil. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16(45):25054–25061, 2014.
- S. Kundu, V. S. Prabhudesai, and E. Krishnakumar. Electron induced reactions in condensed mixtures of methane and ammonia. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 19(37):25723–25733, 2017.
- A. Lafosse, M. Bertin, A. Domaracka, D. Pliszka, E. Illenberger, and R. Azria. Reactivity induced at 25 K by low-energy electron irradiation of condensed $\text{NH}_3\text{-CH}_3\text{COOD}$ (1:1) mixture. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 8(47):5564–5568, 2006.
- K. L. K. Lee, B. A. McGuire, and M. C. McCarthy. Gas-phase synthetic pathways to benzene and benzonitrile: a combined microwave and thermochemical investigation. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 21(6):2946–2956, 2019.
- K. L. K. Lee, P. B. Changala, R. A. Loomis, A. M. Burkhardt, C. Xue, M. A. Cordiner, S. B. Charnley, M. C. McCarthy, and B. A. McGuire. Interstellar detection of 2-cyanocyclopentadiene, $\text{C}_5\text{H}_5\text{CN}$, a second five-membered ring toward TMC-1. *The Astrophysical Journal Letters*, 910(1):L2, 2021.
- W. Lichten and S. Schultz. Cross sections for the excitation of the metastable $2s$ state of atomic hydrogen by electron collision. *Physical Review*, 116(5):1132, 1959.
- P. Limão-Vieira, A. Giuliani, J. Delwiche, R. Parafita, R. Mota, D. Duflot, J.-P. Flament, E. Drage, P. Cahillane, N. Mason, et al. Acetic acid electronic state spectroscopy by high-resolution vacuum ultraviolet photo-absorption, electron impact, He (I) photoelectron spectroscopy and ab initio calculations. *Chemical Physics*, 324(2-3):339–349, 2006.

- I. Linert and M. Zubek. Electron energy-loss spectroscopy of excited states of the pyridine molecules. *The European Physical Journal D*, 70:1–8, 2016.
- B. A. Lippmann and J. Schwinger. Variational Principles for Scattering Processes. I. *Physical Review*, 79:469–480, 1950.
- D. A. Little and J. Tennyson. An ab initio study of singlet and triplet Rydberg states of N₂. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 46(14):145102, 2013.
- D. A. Little, J. Tennyson, M. Plummer, C. J. Noble, and A. G. Sunderland. TIMEDELn: A programme for the detection and parametrization of overlapping resonances using the time-delay method. *Computer Physics Communications*, 215:137–148, 2017.
- A. Loupas and J. D. Gorfinkiel. Resonances in low-energy electron scattering from parabenzoquinone. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 19(28):18252–18261, 2017.
- A. Loupas and J. D. Gorfinkiel. Shape and core-excited resonances in electron scattering from alanine. *The Journal of Chemical Physics*, 150(6), 2019.
- A. Loupas, K. Regeta, M. Allan, and J. D. Gorfinkiel. Shape and core-excited resonances in thiophene. *The Journal of Physical Chemistry A*, 122(4):1146–1155, 2018.
- A. I. Lozano, J. Jiménez, F. Blanco, and G. García. Total electron-scattering cross sections from pyridine molecules in the energy range 1–200 eV. *Physical Review A*, 98(1):012709, 2018.
- A. I. Lozano, L. Álvarez, A. García-Abenza, C. Guerra, F. Kossoski, J. Rosado, F. Blanco, J. C. Oller, M. Hasan, M. Centurion, et al. Electron scattering from 1-methyl-5-nitroimidazole: cross-sections for modeling electron transport through potential radiosensitizers. *International Journal of Molecular Sciences*, 24(15):12182, 2023.
- J. Lykke, A. Coutens, J. Jørgensen, M. Van der Wiel, R. Garrod, H. Müller, P. Bjerkeli, T. Bourke, H. Calcutt, M. Drozdovskaya, et al. The ALMA-PILS survey: First detections of ethylene oxide, acetone and propanal toward the low-mass protostar IRAS 16293-2422. *Astronomy & Astrophysics*, 597:A53, 2017.
- S. Manigand, A. Coutens, J.-C. Loison, V. Wakelam, H. Calcutt, H. Müller, J. K. Jørgensen, V. Taquet, S. Wampfler, T. Bourke, et al. The ALMA-PILS survey: first detection of the unsaturated 3-carbon molecules Propenal (C₂H₃CHO) and Propylene (C₃H₆) towards IRAS 16293–2422 B. *Astronomy & Astrophysics*, 645:A53, 2021.

- B. P. Marinković, J. H. Bredehöft, V. Vujčić, D. Jevremović, and N. J. Mason. Rosetta Mission: Electron scattering cross sections—Data needs and coverage in BEAMDB database. *Atoms*, 5(4):46, 2017.
- T. D. Märk and G. H. Dunn. *Electron impact ionization*. Springer Science & Business Media, 2013.
- Z. Mašín and J. D. Gorfinkiel. Elastic and inelastic low-energy electron collisions with pyrazine. *The Journal of Chemical Physics*, 135(14), 2011.
- Z. Mašín and J. D. Gorfinkiel. Shape and core excited resonances in electron collisions with diazines. *The Journal of Chemical Physics*, 137(20):204312, 2012.
- Z. Mašín and J. D. Gorfinkiel. Effect of the third π^* resonance on the angular distributions for electron-pyrimidine scattering. *The European Physical Journal D*, 70:1–7, 2016.
- Z. Mašín, J. Benda, J. D. Gorfinkiel, A. G. Harvey, and J. Tennyson. UKRmol+: A suite for modelling electronic processes in molecules interacting with electrons, positrons and photons using the R-matrix method. *Computer Physics Communications*, 249:107092, 2020.
- H. S. W. Massey, E. H. S. Burhop, and H. B. Gilbody. *Electronic and ionic impact phenomena. Volume II: Electron collisions with molecules and photo-ionization*. Oxford University Press, 1969.
- C. K. Materese, D. P. Cruikshank, S. A. Sandford, H. Imanaka, and M. Nuevo. Ice chemistry on outer solar system bodies: Electron radiolysis of N_2^- , CH_4^- , and CO-containing ices. *The Astrophysical Journal*, 812(2):150, 2015.
- D. Mathur and J. Hasted. Temporary negative-ion states in pyridine and diazine molecules. *Chemical Physics*, 16(3):347–352, 1976.
- H. E. Matthews, P. Friberg, and W. M. Irvine. The detection of acetaldehyde in cold dust clouds. *Astrophysical Journal*, 290:609–614, 1985.
- Z. Mašín, J. Benda, A. G. Harvey, A. Al-Refaie, J. D. Gorfinkiel, and J. Tennyson. UKRMol+: UKRMol-in (3.2), 2021. URL <https://doi.org/10.5281/zenodo.5799110>.
- M. C. McCarthy, K. L. K. Lee, R. A. Loomis, A. M. Burkhardt, C. N. Shingledecker, S. B. Charnley, M. A. Cordiner, E. Herbst, S. Kalenskii, E. R. Willis, et al. Interstellar detection

- of the highly polar five-membered ring cyanocyclopentadiene. *Nature Astronomy*, 5(2): 176–180, 2021.
- C. W. McCurdy and T. N. Rescigno. Collisions of electrons with polyatomic molecules: Electron-methane scattering by the complex Kohn variational method. *Physical Review A*, 39:4487, 1989.
- B. A. McGuire. 2018 census of interstellar, circumstellar, extragalactic, protoplanetary disk, and exoplanetary molecules. *The Astrophysical Journal Supplement Series*, 239(2):17, 2018.
- B. A. McGuire. 2021 census of interstellar, circumstellar, extragalactic, protoplanetary disk, and exoplanetary molecules. *The Astrophysical Journal Supplement Series*, 259(2):30, 2022.
- B. A. McGuire, A. M. Burkhardt, S. Kalenskii, C. N. Shingledecker, A. J. Remijan, E. Herbst, and M. C. McCarthy. Detection of the aromatic molecule benzonitrile ($c\text{-C}_6\text{H}_5\text{CN}$) in the interstellar medium. *Science*, 359(6372):202–205, 2018.
- B. A. McGuire, R. A. Loomis, A. M. Burkhardt, K. L. K. Lee, C. N. Shingledecker, S. B. Charnley, I. R. Cooke, M. A. Cordiner, E. Herbst, S. Kalenskii, et al. Detection of two interstellar polycyclic aromatic hydrocarbons via spectral matched filtering. *Science*, 371(6535):1265–1269, 2021.
- B. Mehnen, H. Hendaoui, Y. Ajili, M. M. Al-Mogren, P. Żuchowski, and M. Hochlaf. Rotational excitation and de-excitation of interstellar chloronium cation in collisions with helium atoms. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 529(3):2753–2762, 2024.
- R. Mehrem. The plane wave expansion, infinite integrals and identities involving spherical Bessel functions. *Applied Mathematics and Computation*, 217(12):5360–5365, 2011.
- D. M. Mehringer, L. E. Snyder, Y. Miao, and F. J. Lovas. Detection and confirmation of interstellar acetic acid. *The Astrophysical Journal*, 480(1):L71, 1997.
- R. Meißner, L. Feketeová, E. Illenberger, and S. Denifl. Reactions in the radiosensitizer mimisondazole induced by low-energy (0–10 eV) electrons. *International Journal of Molecular Sciences*, 20(14):3496, 2019a.
- R. Meißner, J. Kočišek, L. Feketeová, J. Fedor, M. Fárník, P. Limão-Vieira, E. Illenberger, and S. Denifl. Low-energy electrons transform the nimorazole molecule into a radiosensitiser. *Nature Communications*, 10:2388, 2019b.

- H.-D. Meyer. The equivalence of the log derivative Kohn principle with the R-matrix method. *Chemical Physics Letters*, 223(5):465–468, 1994.
- W. Meyerhof. Threshold effects in average cross sections according to R-matrix theory. *Physical Review*, 129(2):692, 1963.
- T. Millar, C. Walsh, M. Van de Sande, and A. Markwick. The UMIST database for astrochemistry 2022. *Astronomy & Astrophysics*, 682:A109, 2024.
- S. L. Miller. A production of amino acids under possible primitive earth conditions. *Science*, 117(3046):528–529, 1953.
- A. Modelli. Electron attachment and intramolecular electron transfer in unsaturated chloro-derivatives. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 5(14):2923–2930, 2003.
- A. Modelli and P. Burrow. Electron-transmission study of the temporary anion states of substituted pyridines. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 32(3):263–276, 1983.
- A. Modelli, A. Foffani, F. Scagnolari, and D. Jones. Effect of halo-substitution on the lowest-lying empty π^* orbitals in benzene derivatives: electron transmission and dissociative attachment spectra. *Chemical Physics Letters*, 163(2-3):269–275, 1989.
- P. Modica and M. Palumbo. Formation of methyl formate after cosmic ion irradiation of icy grain mantles. *Astronomy & Astrophysics*, 519:A22, 2010.
- P. Modica, M. Palumbo, and G. Strazzulla. Formation of methyl formate in comets by irradiation of methanol-bearing ices. *Planetary and Space Science*, 73(1):425–429, 2012.
- L. A. Morgan. A generalized R-matrix propagation program for solving coupled second-order differential equations. *Computer Physics Communications*, 31(4):419–422, 1984.
- Y. Morino and H. Uehara. Vibronic interactions in vanadium tetrachloride by gas electron diffraction. *The Journal of Chemical Physics*, 45(12):4543–4550, 1966.
- P. Mozejko. Calculations of electron impact ionization cross section for simple biomolecules: Formic and acetic acids. *The European Physical Journal Special Topics*, 144(1):233–237, 2007.

- P. Możejko, G. Kasperski, C. Szmytkowski, G. P. Karwasz, R. S. Brusa, and A. Zecca. Absolute total cross section measurements for electron scattering on benzene molecules. *Chemical Physics Letters*, 257(3-4):309–313, 1996.
- P. Możejko, A. Domaracka, M. Zawadzki, E. Ptasińska-Denga, and C. Szmytkowski. Total cross section for low-energy electron scattering from formic acid, (HCOOH), molecules. *Journal of Physics: Conference Series*, 875(7):062047, 2017.
- H. Murai, Y. Ishijima, T. Mitsumura, Y. Sakamoto, H. Kato, M. Hoshino, F. Blanco, G. García, P. Limão-Vieira, M. J. Brunger, S. J. Buckman, and H. Tanaka. A comprehensive and comparative study of elastic electron scattering from OCS and CS₂ in the energy region from 1.2 to 200 eV. *The Journal of Chemical Physics*, 138:054302, 2013.
- K. Nagaraj, S. Radha, C. G. Deepa, K. Raja, V. Umapathy, N. P. Badgujar, N. M. Parekh, T. Manimegalai, L. A. Devi, and C. Uthra. Photocatalytic advancements and applications of titanium dioxide (TiO₂): Progress in biomedical, environmental, and energy sustainability. *Next Research*, page 100180, 2025.
- H. Nakatsuji, M. Ehara, M. H. Palmer, and M. F. Guest. Theoretical study on the excited and ionized states of titanium tetrachloride. *The Journal of Chemical Physics*, 97(4):2561–2570, 1992.
- R. Nelson and S. Colgate. Calculations of effusive-flow patterns. II. scattering chambers with semi-infinite slits. *Physical Review A*, 8(6):3045, 1973.
- I. Nenner and G. Schulz. Temporary negative ions and electron affinities of benzene and N-heterocyclic molecules: Pyridine, pyridazine, pyrimidine, pyrazine, and s-triazine. *The Journal of Chemical Physics*, 62(5):1747–1758, 1975.
- Y. Oba, Y. Takano, Y. Furukawa, T. Koga, D. P. Glavin, J. P. Dworkin, and H. Naraoka. Identifying the wide diversity of extraterrestrial purine and pyrimidine nucleobases in carbonaceous meteorites. *Nature Communications*, 13(1):2008, 2022.
- K. I. Öberg. Photochemistry and astrochemistry: Photochemical pathways to interstellar complex organic molecules. *Chemical Reviews*, 116(17):9631–9663, 2016.

- Y. Ono, T. Makita, and K. Koderu. Ionization and dissociation of formic acid, acetic acid, propanoic acid, and butanoic acid under electron impact. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 41(8):1793–1798, 1968.
- D. Paardekooper, J.-B. Bossa, and H. Linnartz. Laser desorption time-of-flight mass spectrometry of vacuum UV photo-processed methanol ice. *Astronomy & Astrophysics*, 592:A67, 2016.
- D. Pastega, E. Lange, J. Ameixa, A. S. Barbosa, F. Blanco, G. García, M. H. Bettega, P. Limão-Vieira, and F. Ferreira da Silva. Combined experimental and theoretical study on the differential elastic scattering cross sections for acetone by electron impact energy of 7.0–50 eV. *Physical Review A*, 93(3):032708, 2016.
- A. Pelc, W. Sailer, P. Scheier, N. Mason, and T. Märk. Low energy electron attachment to formic acid. *The European Physical Journal D-Atomic, Molecular, Optical and Plasma Physics*, 20:441–444, 2002a.
- A. Pelc, W. Sailer, P. Scheier, M. Probst, N. J. Mason, E. Illenberger, and T. D. Märk. Dissociative electron attachment to formic acid (HCOOH). *Chemical Physics Letters*, 361(3-4): 277–284, 2002b.
- A. Pelc, W. Sailer, P. Scheier, N. Mason, E. Illenberger, and T. Märk. Electron attachment to simple organic acids. *Vacuum*, 70(2-3):429–433, 2003.
- A. Pelc, W. Sailer, P. Scheier, and T. Märk. Generation of (M-H)⁻ ions by dissociative electron attachment to simple organic acids M. *Vacuum*, 78(2-4):631–634, 2005.
- S. Pilling, A. Santos, W. Wolff, M. Sant’Anna, A. Barros, G. De Souza, N. de Castro Faria, and H. Boechat-Roberty. Ionization and dissociation of cometary gaseous organic molecules by solar wind particles–I. Formic acid. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 372(3):1379–1388, 2006.
- S. M. Pimblott and J. A. LaVerne. Production of low-energy electrons by ionizing radiation. *Radiation Physics and Chemistry*, 76(8-9):1244–1247, 2007.
- V. S. Prabhudesai, D. Nandi, A. H. Kelkar, R. Parajuli, and E. Krishnakumar. Dissociative electron attachment to formic acid. *Chemical Physics Letters*, 405(1-3):172–176, 2005.

- V. S. Prabhudesai, D. Nandi, A. H. Kelkar, and E. Krishnakumar. Functional group dependent dissociative electron attachment to simple organic molecules. *The Journal of Chemical Physics*, 128(15), 2008.
- B. P. Pritchard, D. Altarawy, B. Didier, T. D. Gibson, and T. L. Windus. A new Basis Set Exchange: An open, up-to-date resource for the molecular sciences community. *Journal of Chemical Information and Modeling*, 59(11):4814–4820, 2019.
- S. Ptasinska, A. D. Bass, and L. Sanche. Low energy electron attachment to condensed formic acid. *Journal of Physics: Conference Series*, 115(1):012018, 2008.
- S. Ptasinska, M. T. d. N. Varella, M. A. Khakoo, D. S. Slaughter, and S. Denifl. Electron scattering processes: fundamentals, challenges, advances, and opportunities. *The European Physical Journal D*, 76(10):179, 2022.
- D. Qasim, T. Lamberts, J. He, K.-J. Chuang, G. Fedoseev, S. Ioppolo, A. Boogert, and H. Linartz. Extension of the HCOOH and CO₂ solid-state reaction network during the CO freeze-out stage: inclusion of H₂CO. *Astronomy & Astrophysics*, 626:A118, 2019.
- T. Ragesh Kumar, P. Nag, M. Rankovic, T. Luxford, J. Kočíšek, Z. Mašín, and J. Fedor. Distant symmetry control in electron-induced bond cleavage. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 13(48):11136–11142, 2022.
- M. Rahman and E. Krishnakumar. Electron impact ionization studies of acetic acid. *Journal of Physics: Conference Series*, 388:052062, 2012.
- B. Rajasekhar, V. Dharmarpu, A. K. Das, A. Shastri, A. Veeraiah, and S. Krishnakumar. A spectroscopic study of benzonitrile. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 283:108159, 2022.
- C. Ramsauer. Über den Wirkungsquerschnitt der Gasmoleküle gegenüber langsamen Elektronen. II. Fortsetzung und Schluß. *Annalen der Physik*, 377(21):345–352, 1923.
- P. A. Randi, G. M. Moreira, and M. H. Bettge. Electron collisions with formic acid. *The European Physical Journal D*, 75(12):306, 2021.
- D. Rapp and D. D. Briglia. Total cross sections for ionization and attachment in gases by electron impact. II. Negative-ion formation. *The Journal of Chemical Physics*, 43(5):1480–1489, 1965.

- P. Rawat, M. Homem, R. Sugohara, I. Sanches, I. Iga, G. de Souza, A. dos Santos, R. Lucchese, L. Machado, L. Brescansin, et al. Cross sections for electron scattering by ethane in the low- and intermediate-energy ranges. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 43(22):225202, 2010.
- A. Remijan, L. Snyder, S.-Y. Liu, D. Mehringer, and Y.-J. Kuan. Acetic acid in the hot cores of Sagittarius B2 (N) and W51. *The Astrophysical Journal*, 576(1):264, 2002.
- A. Remijan, L. E. Snyder, D. N. Friedel, S.-Y. Liu, and R. Y. Shah. A survey of acetic acid toward hot molecular cores. *The Astrophysical Journal*, 590(1):314, 2003.
- T. Rescigno, C. Trevisan, and A. Orel. Comment on “electron-induced bond breaking at low energies in HCOOH and glycine: The role of very short-lived σ^* anion states”. *Physical Review A*, 80(4):046701, 2009.
- T. N. Rescigno, C. S. Trevisan, and A. E. Orel. Dynamics of low-energy electron attachment to formic acid. *Physical Review Letters*, 96(21):213201, 2006.
- W. Rocha, E. Van Dishoeck, M. Ressler, M. Van Gelder, K. Slavicinska, N. Brunken, H. Linartz, T. Ray, H. Beuther, A. C. o Garatti, et al. JWST Observations of Young proto-Stars (JOYS+): Detecting icy complex organic molecules and ions-I. CH_4 , SO_2 , HCOO^- , OCN^- , H_2CO , HCOOH , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, CH_3CHO , CH_3OCHO , and CH_3COOH . *Astronomy & Astrophysics*, 683:A124, 2024.
- M. Ryszka, E. Alizadeh, Z. Li, and S. Ptasńska. Low-energy electron-induced dissociation in gas-phase nicotine, pyridine, and methyl-pyrrolidine. *The Journal of Chemical Physics*, 147(9):094303, 2017.
- W. Sailer, A. Pelc, M. Probst, J. Limtrakul, P. Scheier, E. Illenberger, and T. D. Märk. Dissociative electron attachment to acetic acid (CH_3COOH). *Chemical Physics Letters*, 378(3-4): 250–256, 2003.
- N. Sanna and F. Gianturco. Differential cross sections for electron/positron scattering from polyatomic molecules. *Computer Physics Communications*, 114(1-3):142–167, 1998.
- J. S. d. Santos, R. F. da Costa, and M. T. d. N. Varella. Low-energy electron collisions with glycine. *The Journal of chemical physics*, 136(8), 2012.

- A. Scheer, P. Mozejko, G. A. Gallup, and P. Burrow. Total dissociative electron attachment cross sections of selected amino acids. *The Journal of chemical physics*, 126(17):174301, 2007.
- F. Schmidt, P. Swiderek, T. Scheele, and J. H. Bredehöft. Mechanisms of methyl formate production during electron-induced processing of methanol-carbon monoxide ices. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 23(20):11649–11662, 2021.
- B. I. Schneider. R-matrix theory for electron-molecule collisions using analytic basis set expansions. II. Electron-H₂ scattering in the static-exchange model. *Physical Review A*, 11(6):1957, 1975.
- B. I. Schneider and T. N. Rescigno. Complex Kohn variational method: Application to low-energy electron-molecule collisions. *Physical Review A*, 37(10):3749, 1988.
- B. I. Schneider, T. N. Rescigno, B. H. L. III, and C. W. McCurdy. Accurate ab initio treatment of low-energy electron collisions with ethylene. *Physical Review Letters*, 66:2728, 1991.
- M. Schuhmann, K. Altwegg, H. Balsiger, J.-J. Berthelier, J. De Keyser, S. A. Fuselier, S. Gasc, T. I. Gombosi, N. Hänni, M. Rubin, et al. CHO-bearing molecules in comet 67P/Churyumov-Gerasimenko. *ACS Earth and Space Chemistry*, 3(9):1854–1861, 2019.
- G. Schulz. Resonance in the elastic scattering of electrons in helium. *Physical Review Letters*, 10(3):104, 1963.
- G. J. Schulz. Resonances in electron impact on atoms. *Reviews of Modern Physics*, 45(3):378, 1973a.
- G. J. Schulz. Resonances in electron impact on diatomic molecules. *Reviews of Modern Physics*, 45(3):423, 1973b.
- M. Seaton. The Hartree-Fock equations for continuous states with applications to electron excitation of the ground configuration terms of OI. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 245(901):469–499, 1953.
- A. Sharpe and S. Walker. Electric dipole moments of substituted pyridines, pyridine 1-oxides, and nitrobenzenes. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, pages 4522–4530, 1961.
- I. Shimamura and K. Takayanagi. *Electron-molecule collisions*. Springer Science & Business Media, 2013.

- K. E. Shulenberger, J. L. Zhu, K. Tran, S. Abdullahi, C. Belvin, J. Lukens, Z. Peeler, E. Mulikin, H. M. Cumberbatch, J. Huang, et al. Electron-induced radiolysis of astrochemically relevant ammonia ices. *ACS Earth and Space Chemistry*, 3(5):800–810, 2019.
- A. Sieradzka and J. D. Gorfinkiel. Theoretical study of resonance formation in microhydrated molecules. I. Pyridine-(H₂O)_n, n = 1, 2, 3, 5. *The Journal of Chemical Physics*, 147:034302, 2017a.
- A. Sieradzka and J. D. Gorfinkiel. Theoretical study of resonance formation in microhydrated molecules. II. Thymine-(H₂O)_n, n = 1, 2, 3, 5. *The Journal of Chemical Physics*, 147:034303, 2017b.
- A. Sieradzka, F. Blanco, M. C. Fuss, Z. Mašín, J. D. Gorfinkiel, and G. García. Electron scattering from pyridine. *The Journal of Physical Chemistry A*, 118(33):6657–6663, 2014.
- D. Silva, T. Tejo, J. Muse, D. Romero, M. Khakoo, and M. Lopes. Total electron scattering cross sections for methanol and ethanol at intermediate energies. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 43(1):015201, 2009.
- M. O. Silva, G. M. Moreira, J. Rosado, F. Blanco, G. García, M. H. Bettega, and R. F. da Costa. Elastic and electronically inelastic scattering of electrons by the pyrazine molecule. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 26(9):7276–7286, 2024.
- S. K. Singh, N. F. Kleimeier, A. K. Eckhardt, and R. I. Kaiser. A mechanistic study on the formation of Acetone (CH₃COCH₃), Propanal (CH₃CH₂CHO), Propylene Oxide (c-CH₃CHOCH₂) along with their propenol enols (CH₃CHCHOH/CH₃C(OH)CH₂) in interstellar analog ices. *The Astrophysical Journal*, 941(2):103, 2022.
- M. L. Sita, P. B. Changala, C. Xue, A. M. Burkhardt, C. N. Shingledecker, K. L. K. Lee, R. A. Loomis, E. Momjian, M. A. Siebert, D. Gupta, et al. Discovery of interstellar 2-cyanoindene (2-C₉H₇CN) in GOTHAM observations of TMC-1. *The Astrophysical Journal Letters*, 938(2): L12, 2022.
- D. Skouteris, N. Balucani, C. Ceccarelli, F. Vazart, C. Puzzarini, V. Barone, C. Codella, and B. Lefloch. The genealogical tree of ethanol: gas-phase formation of glycolaldehyde, acetic acid, and formic acid. *The Astrophysical Journal*, 854(2):135, 2018.
- F. T. Smith. Lifetime matrix in collision theory. *Physical Review*, 118:349–356, 1960a.

- F. T. Smith. Erratum: Lifetime matrix in collision theory. *Physical Review*, 119:2098, 1960b.
- T. Soma, N. Sakai, Y. Watanabe, and S. Yamamoto. Complex organic molecules in Taurus Molecular Cloud-1. *The Astrophysical Journal*, 854(2):116, 2018.
- S. Stefanowska-Tur. Oddziaływanie elektronów z wybranymi prekursorami metalicznych i półprzewodnikowych nanostruktur wytwarzanych za pomocą skupionych wiązek elektronowych, 2020.
- D. T. Stibbe and J. Tennyson. TIMEDEL: A program for the detection and parameterization of resonances using the time-delay matrix. *Computer Physics Communications*, 114(1–3): 236–242, 1998.
- H. Su, X. Cheng, B. Cooper, J. Tennyson, and H. Zhang. Elastic and inelastic low-energy electron scattering from pyridine. *The Journal of Chemical Physics*, 158(2), 2023.
- C. Szmytkowski. Scattering of electrons from acetaldehyde and acetone. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 43(5):055201, 2010.
- C. Szmytkowski and A. Krzysztofowicz. Electron scattering from isoelectronic, Ne=18, CH₃X molecules (X=F, OH, NH₂ and CH₃). *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 28(19):4291, 1995.
- C. Szmytkowski and P. Możejko. Spectrometer for the study of electron-assisted processes. *Vacuum*, 63(4):549–554, 2001.
- C. Szmytkowski and P. Możejko. Recent total cross section measurements in electron scattering from molecules. *The European Physical Journal D*, 74:1–19, 2020.
- C. Szmytkowski and M. Zubek. Stany rezonansowe w rozpraszaniu elektronów na atomach i drobinach gazu. II. Metody doświadczalne. *Zeszyty Naukowe Politechniki Gdańskiej. Fizyka*, 12, 1974.
- C. Szmytkowski, K. Maciag, and G. Karwasz. Absolute electron-scattering total cross section measurements for noble gas atoms and diatomic molecules. *Physica Scripta*, 54(3):271, 1996.
- C. Szmytkowski, A. Domaracka, P. Możejko, and E. Ptasńska-Denga. Electron scattering by trimethylene oxide, *c*-(CH₂)₃O, molecules. *The Journal of Chemical Physics*, 130(13), 2009.

- C. Szmytkowski, P. Możejko, M. Zawadzki, K. Maciag, and E. Ptasińska-Denga. Electron-scattering cross sections for selected alkyne molecules: Measurements and calculations. *Physical Review A*, 89(5):052702, 2014a.
- C. Szmytkowski, P. Możejko, M. Zawadzki, and E. Ptasińska-Denga. Scattering of electrons by a 1,2-butadiene (C_4H_6) molecule: measurements and calculations. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 48(2):025201, 2014b.
- C. Szmytkowski, S. Stefanowska, M. Zawadzki, E. Ptasińska-Denga, and P. Możejko. Electron collisions with methyl-substituted ethylenes: Cross section measurements and calculations for 2-methyl-2-butene and 2, 3-dimethyl-2-butene. *The Journal of Chemical Physics*, 143(6):064306, 2015.
- C. Szmytkowski, S. Stefanowska, M. Zawadzki, E. Ptasińska-Denga, and P. Możejko. Electron scattering from 2-methyl-1, 3-butadiene, C_5H_8 , molecules: Role of methylation. *Physical Review A*, 94(4):042706, 2016.
- 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. *Molecular Physics*, 117(4):395–403, 2019.
- R. Szmytkowski. *Metoda R-macierzy dla równań Schrödingera i Diraca*. Wydawnictwo Politechniki Gdańskiej, 1999.
- E. Szymańska, V. S. Prabhudesai, N. J. Mason, and E. Krishnakumar. Dissociative electron attachment to acetaldehyde, CH_3CHO . A laboratory study using the velocity map imaging technique. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15(3):998–1005, 2013.
- K. Takatsuka and V. McKoy. Extension of the Schwinger variational principle beyond the static-exchange approximation. *Physical Review A*, 24(5):2473, 1981.
- N. Tańska. Dft study of low-energy electron interaction with pyridine, pyrazine and their halo derivatives. *The European Physical Journal D*, 75:1–10, 2021.
- N. Tańska, P. A. Randi, S. Stefanowska-Tur, G. M. Moreira, E. Ptasińska-Denga, M. H. Bettega, C. Szmytkowski, and P. Możejko. Joint experimental and theoretical study on electron scattering from titanium tetrachloride ($TiCl_4$) molecule. *The Journal of Chemical Physics*, 157(15):154301, 2022.

- N. Tańska, E. Bandeira, A. S. Barbosa, K. Wójcik, S. Dylnicka, E. Ptasińska-Denga, C. Szmytkowski, M. H. Bettega, and P. Możejko. Electron scattering from methyl formate (HCOOCH_3): a joint theoretical and experimental study. *The Journal of Physical Chemistry A*, 127(36):7594–7604, 2023.
- N. Tańska, K. Wójcik, T. C. Freitas, M. H. Bettega, C. Szmytkowski, and P. Możejko. Experimental and theoretical study on electron interactions with acetic acid molecules. *The Journal of Physical Chemistry A*, 129(1):270–281, 2025.
- V. Taquet, E. S. Wirström, and S. B. Charnley. Formation and recondensation of complex organic molecules during protostellar luminosity outbursts. *The Astrophysical Journal*, 821(1):46, 2016.
- M. Tarana and J. Tennyson. Polarization effects in electron collisions with Li_2 : application of the molecular R-matrix method with pseudostates. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 41(20):205204, 2008a.
- M. Tarana and J. Tennyson. Polarization effects in electron collisions with Li_2 : Application of the molecular R-matrix method with pseudostates. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 41(20):205204, 2008b.
- G. Tatreau, B. Diaz, F. Alharthi, M. Zawadzki, and M. Khakoo. Low energy elastic electron scattering from benzonitrile ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$). *Journal of Physics: Conference Series*, 1412(18):182007, 2020.
- N. Tańska, K. Rogala, E. Ptasińska-Denga, C. Szmytkowski, and P. Możejko. Rozpraszanie niskoenergetycznych elektronów na aldehydzie propionowym, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$. In *Streszczenia referatów konferencyjnych*, 48. Zjazd Fizyków Polskich, pages 400–401, Gdańsk, Polska, 2023. Polskie Towarzystwo Fizyczne. ISBN 978-83-962260-9-9. Abstrakt konferencyjny.
- J. Tennyson. Electron–molecule collision calculations using the R-matrix method. *Physics Reports*, 491(2-3):29–76, 2010.
- J. Tennyson. Electron–molecule collision calculations: a primer. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 57(23):233001, 2024.
- J. Tennyson and C. J. Noble. RESON—A program for the detection and fitting of Breit-Wigner resonances. *Computer Physics Communications*, 33:421–424, 1984.

- J. J. Thomson. Cathode rays. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 44(269):293–316, 1897.
- R. M. Thorman, R. K. TP, D. H. Fairbrother, and O. Ingólfsson. The role of low-energy electrons in focused electron beam induced deposition: four case studies of representative precursors. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 6(1):1904–1926, 2015.
- A. Tielens. The molecular universe. *Reviews of Modern Physics*, 85(3):1021–1081, 2013.
- S. Tonzani. FERM3D: A finite element R-matrix electron molecule scattering code. *Computer Physics Communications*, 176(2):146–156, 2007.
- J. Tossell, J. Moore, and J. K. Olthoff. Electron attachment to TiCl_4 . *Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics*, 20(3):565, 1987.
- R. K. TP, J. Kočišek, K. Bravaya, and J. Fedor. Electron-induced vibrational excitation and dissociative electron attachment in methyl formate. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 22(2):518–524, 2020.
- C. S. Trevisan, A. E. Orel, and T. N. Rescigno. Elastic scattering of low-energy electrons by tetrahydrofuran. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 39(12):L255–L260, 2006.
- UK R-matrix community. UKRMol+: UKRMol-out (3.2), 2020. URL <https://doi.org/10.5281/zenodo.5799134>.
- Y. Umar. A comparative study on the molecular structures and vibrational spectra of 2-, 3-and 4-cyanopyridines by density functional theory. *IOSR Journal of Applied Chemistry (IOSR-JAC)*, 8(7):44–55, 2015.
- E. Van Veen, W. Van Dijk, and H. Brongersma. Low-energy electron-impact excitation spectra of formaldehyde, acetaldehyde and acetone. *Chemical Physics*, 16(3):337–345, 1976.
- K. Varela, L. Hargreaves, K. Ralphs, M. Khakoo, C. Winstead, V. McKoy, T. Rescigno, and A. Orel. Excitation of the 4 lowest electronic transitions in methanol by low-energy electrons. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 48(11):115208, 2015.

- M. Vinodkumar, K. Joshipura, C. Limbachiya, and B. K. Antony. Electron impact total and ionization cross-sections for some hydrocarbon molecules and radicals. *European Physical Journal D*, 37:67, 2006.
- M. Vinodkumar, C. Limbachiya, K. Joshipura, B. Vaishnav, and S. Gangopadhyay. Computation of total electron scattering cross sections for molecules of astrophysical relevance. 115 (1):012013, 2008.
- M. Vinodkumar, H. Bhutadia, B. Antony, and N. Mason. Electron-impact rotationally elastic total cross sections for H_2CO and HCOOH over a wide range of incident energy (0.01–2000 eV). *Physical Review A*, 84(5):052701, 2011a.
- M. Vinodkumar, H. Bhutadia, C. Limbachiya, and K. Joshipura. Electron impact total ionization cross sections for H_2S , PH_3 , HCHO and HCOOH . *International Journal of Mass Spectrometry*, 308(1):35–40, 2011b.
- M. Vinodkumar, C. Limbachiya, H. Desai, and P. Vinodkumar. Electron induced chemistry for acetaldehyde. *RSC Advances*, 5(85):69466–69478, 2015.
- V. Vizcaino, M. Jelisavcic, J. Sullivan, and S. Buckman. Elastic electron scattering from formic acid (HCOOH): absolute differential cross-sections. *New Journal of Physics*, 8(6):85, 2006.
- V. Vuitton, P. Lavvas, R. Yelle, M. Galand, A. Wellbrock, G. Lewis, A. Coates, and J.-E. Wahlund. Negative ion chemistry in Titan’s upper atmosphere. *Planetary and Space Science*, 57 (13):1558–1572, 2009.
- V. Wakelam, E. Herbst, J.-C. Loison, I. Smith, V. Chandrasekaran, B. Pavone, N. Adams, M.-C. Bacchus-Montabonel, A. Bergeat, K. Béroff, et al. A kinetic database for astrochemistry (KIDA). *The Astrophysical Journal Supplement Series*, 199(1):21, 2012.
- K. Wang, Y. Wang, J. Liu, Y. Wang, and H. Zhang. Elastic electron scattering with formamide- $(\text{H}_2\text{O})_n$ complexes ($n=1,2$): Influence of microsolvation on the π^* and σ^* resonances. *Chinese Physics B*, 30(12):123401, 2021.
- X.-D. Wang, C.-J. Xuan, W.-L. Feng, and S. X. Tian. Dissociative electron attachments to ethanol and acetaldehyde: A combined experimental and simulation study. *The Journal of Chemical Physics*, 142(6), 2015.

- W. Wentworth, L. W. Kao, and R. S. Becker. Electron affinities of substituted aromatic compounds. *The Journal of Physical Chemistry*, 79(12):1161–1169, 1975.
- G. Wenzel, S. Gong, C. Xue, P. B. Changala, M. S. Holdren, T. H. Speak, D. A. Stewart, Z. T. Fried, R. H. Willis, E. A. Bergin, et al. Discovery of the seven-ring polycyclic aromatic hydrocarbon cyanocoronene ($C_{24}H_{11}CN$) in GOTHAM observations of TMC-1. *The Astrophysical Journal Letters*, 984(1):L36, 2025a.
- G. Wenzel, T. H. Speak, P. B. Changala, R. H. Willis, A. M. Burkhardt, S. Zhang, E. A. Bergin, A. N. Byrne, S. B. Charnley, Z. T. Fried, et al. Detections of interstellar aromatic nitriles 2-cyanopyrene and 4-cyanopyrene in TMC-1. *Nature Astronomy*, 9(2):262–270, 2025b.
- H.-J. Werner, P. J. Knowles, G. Knizia, F. R. Manby, and M. Schütz. MOLPRO: A general-purpose quantum chemistry program package. *WIREs Computational Molecular Science*, 2: 242–253, 2012.
- H.-J. Werner, P. J. Knowles, P. Celani, W. Györfy, A. Hesselmann, D. Kats, G. Knizia, A. Köhn, T. Korona, D. Kreplin, R. Lindh, Q. Ma, F. R. Manby, A. Mitrushchenkov, G. Rauhut, M. Schütz, K. R. Shamasundar, T. B. Adler, R. D. Amos, J. Baker, S. J. Bennie, A. Bernhardsson, A. Berning, J. A. Black, P. J. Bygrave, R. Cimiraglia, D. L. Cooper, D. Coughtrie, M. J. O. Deegan, A. J. Dobbyn, K. Doll, M. Dornbach, F. Eckert, S. Erfort, E. Goll, C. Hampel, G. Hetzer, J. G. Hill, M. Hodges, T. Hrenar, G. Jansen, C. Köppl, C. Kollmar, S. J. R. Lee, Y. Liu, A. W. Lloyd, R. A. Mata, A. J. May, B. Mussard, S. J. McNicholas, W. Meyer, T. F. M. III, M. E. Mura, A. Nicklass, D. P. O'Neill, P. Palmieri, D. Peng, K. A. Peterson, K. Pflüger, R. Pitzer, I. Polyak, P. Pulay, M. Reiher, J. O. Richardson, J. B. Robinson, B. Schröder, M. Schwilk, T. Shiozaki, M. Sibaev, H. Stoll, A. J. Stone, R. Tarroni, T. Thorsteinsson, J. Toulouse, M. Wang, M. Welborn, and B. Ziegler. MOLPRO, version 2020, a package of ab initio programs, 2020a. see <https://www.molpro.net>.
- H.-J. Werner, P. J. Knowles, F. R. Manby, J. A. Black, K. Doll, A. Hesselmann, D. Kats, A. Köhn, T. Korona, D. A. Kreplin, Q. Ma, I. Thomas F. Miller, A. Mitrushchenkov, K. A. Peterson, I. Polyak, G. Rauhut, and M. Sibaev. The MOLPRO quantum chemistry package. *The Journal of Chemical Physics*, 152:144107, 2020b.
- E. P. Wigner and L. Eisenbud. Higher angular momenta and long range interaction in resonance reactions. *Physical Review*, 72(1):29, 1947.

- C. Winstead and V. McKoy. Parallel computational studies of electron–molecule collisions. *Computer Physics Communications*, 128(1-2):386–398, 2000.
- C. Winstead and V. McKoy. Resonant channel coupling in electron scattering by pyrazine. *Physical Review Letters*, 98(11):113201, 2007.
- Y.-L. Yang, N. Sakai, Y. Zhang, N. M. Murillo, Z. E. Zhang, A. E. Higuchi, S. Zeng, A. López-Sepulcre, S. Yamamoto, B. Lefloch, et al. The perseus ALMA chemistry survey (PE-ACHES). I. The complex organic molecules in Perseus embedded protostars. *The Astrophysical Journal*, 910(1):20, 2021.
- C. Yuen, N. Douguet, S. Fonseca dos Santos, A. Orel, and V. Kokoouline. Simplified model to treat the electron attachment of complex molecules: Application to H_2CN and the quest for the CN^- formation mechanism. *Physical Review A*, 99(3):032701, 2019.
- M. C. Zammit, D. V. Fursa, J. S. Savage, and I. Bray. Electron–and positron–molecule scattering: Development of the molecular convergent close-coupling method. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 50(12):123001, 2017.
- P. V. Zasimov, B. Keresztes, S. Góbi, A. D. Volosatova, and G. Tarczay. A chemical link between saturated and unsaturated aldehydes and ketenes in the interstellar medium—Laboratory experiments on the H-atom reactions of propenal (CH_2CHCHO) and propanal ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$) at low temperatures. *Astronomy & Astrophysics*, 693:A20, 2025.
- M. Zawadzki. Electron-impact ionization cross section of formic acid. *The European Physical Journal D*, 72:1–6, 2018.
- Y. Zheng and L. Sanche. Effective and absolute cross sections for low-energy (1-30 eV) electron interactions with condensed biomolecules. *Applied Physics Reviews*, 5(2), 2018.
- L. Zhou, W. Zheng, R. I. Kaiser, A. Landera, A. M. Mebel, M.-C. Liang, and Y. L. Yung. Cosmic-ray-mediated formation of benzene on the surface of Saturn’s moon Titan. *The Astrophysical Journal*, 718(2):1243, 2010.
- A. Zlatkis, C. Lee, W. Wentworth, and E. Chen. Constant current linearization for determination of electron capture mechanisms. *Analytical Chemistry*, 55(9):1596–1599, 1983.

- B. Zuckerman, J. A. Ball, and C. A. Gottlieb. Microwave detection of interstellar formic acid. *Astrophysical Journal*, 163:L41, 1971.
- G. Zweig. An SU(3) model for strong interaction symmetry and its breaking. Technical report, CM-P00042884, 1964.