

Załącznik nr 2

Autoreferat

1. Imię i Nazwisko

Tomasz Jarosław Wąsowicz

2. Posiadane dyplomy i stopnie naukowe

- Stopień doktora nauk fizycznych w zakresie fizyki, rozprawa doktorska pt. „Badania struktury linii i prawdopodobieństw przejść promienistych w widmie ołowiu”, 2006, Instytut Fizyki Doświadczalnej, Wydział Matematyki, Fizyki i Informatyki, Uniwersytet Gdański;
- Dyplom magistra fizyki z informatyką, praca magisterska pt. „Drobne ciała w Układzie Słonecznym”, 2002, Instytut Fizyki Teoretycznej i Astrofizyki, Wydział Matematyki, Fizyki i Informatyki, Uniwersytet Gdański.

3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych

- 01 września 2008 – do chwili obecnej – Katedra Fizyki Zjawisk Elektronowych, Wydział Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej, Politechnika Gdańska – stanowisko: adiunkt
- 02 stycznia 2002 – 01 lipca 2010 – Instytut Fizyki Doświadczalnej, Wydział Matematyki, Fizyki i Informatyki, Uniwersytet Gdański – stanowisko: specjalista

4. Wskazanie osiągnięcia* wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. nr 65, poz. 595 ze zm.):

a) tytuł osiągnięcia naukowego

Jako osiągnięcie naukowe przedstawiam jednotematyczny cykl publikacji zatytułowany:

**Dysocjacja cząsteczek heterocyklicznych w absorpcji promieniowania
i w zderzeniach z jonami**

b) publikacje wchodzące w skład osiągnięcia naukowego

- [H1] **Tomasz J. Wąsowicz**, Antti Kivimäki, Marcin Dampc, Marcello Coreno, Monica de Simone, Mariusz Zubek, 2011, *Photofragmentation of tetrahydrofuran molecules in the vacuum-ultraviolet region via superexcited states studied by fluorescence spectroscopy*, Phys. Rev. A **83**, 033411 (IF₂₀₁₀=2,861; MNiSW₂₀₁₂=40)
Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na zaplanowaniu i wykonaniu doświadczeń, analizie i interpretacji wyników badań, wykonaniu rysunków oraz napisaniu wstępnej wersji manuskryptu. Mój indywidualny udział procentowy szacuję na 60%.
- [H2] **Tomasz J. Wąsowicz**, Antti Kivimäki, Marcello Coreno, Mariusz Zubek, 2012, *Superexcited states in the vacuum-ultraviolet photofragmentation of isoxazole molecules*, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **45**, 205103 (IF₂₀₁₁=1,875; MNiSW₂₀₁₂=30)
Moim udziałem była koncepcja badań. Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na zaplanowaniu i wykonaniu doświadczeń, analizie i interpretacji wyników badań, wykonaniu rysunków oraz napisaniu wstępnej wersji manuskryptu. Mój indywidualny udział procentowy szacuję na 70%.
- [H3] Mariusz Zubek, **Tomasz J. Wąsowicz**, Iwona Dąbkowska, Antti Kivimäki, Marcello Coreno, 2014, *Hydrogen migration in formation of $NH(A^3\Pi)$ radicals via superexcited states in photodissociation of isoxazole molecules*, J. Chem. Phys. **141**, 064301 (IF₂₀₁₃=3,122; MNiSW₂₀₁₄=35)
Praca powstała w oparciu o wyniki grantów badawczych (PC 20110229, PC 20120133) zrealizowanych na synchrotronie Elettra we Włoszech. Byłem współautorem i głównym wykonawcą w/w grantów. Moim udziałem była też koncepcja badań. Ponadto mój wkład w powstanie tej pracy polegał na wstępnym zaplanowaniu i wykonaniu doświadczeń, analizie i interpretacji wyników badań, wykonaniu rysunków. Wspólnie z profesorem Zubkiem byliśmy pomysłodawcami wykonanych obliczeń teoretycznych. Mój indywidualny udział procentowy szacuję na 50%.
- [H4] **Tomasz J. Wąsowicz**, Iwona Dąbkowska, Antti Kivimäki, Marcello Coreno, Mariusz Zubek, 2017, *Elimination and migration of hydrogen in the vacuum-ultraviolet photodissociation of pyridine molecules*, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **50**, 015101 (IF₂₀₁₅=1,833; MNiSW₂₀₁₅=25)
Praca powstała w oparciu o wyniki grantów badawczych (PC 20120133 i PC

20145346) zrealizowanych na synchrotronie Elettra we Włoszech. Byłem współautorem i głównym wykonawcą w/w grantów. Moim udziałem była też koncepcja badań. Ponadto mój wkład w powstanie tej pracy polegał na wstępnym zaplanowaniu i wykonaniu doświadczeń, analizie i interpretacji wyników badań, wykonaniu rysunków 1-6 oraz napisaniu wstępnej wersji 1 i 2 rozdziału. Wspólnie z profesorem Zubkiem byliśmy pomysłodawcami wykonanych obliczeń teoretycznych. Mój indywidualny udział procentowy szacuję na 70%.

- [H5] **Tomasz J. Wąsowicz**, Antti Kivimäki, Marcello Coreno, Mariusz Zubek, 2014, *Formation of CN ($B^2\Sigma^+$) radicals in the vacuum-ultraviolet photodissociation of pyridine and pyrimidine molecules*, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **47**, 055103 (IF₂₀₁₃=1,916; MNiSW₂₀₁₄=30)

Praca powstała w oparciu o wyniki grantów badawczych (PC 20110229, PC 20120133, DS WFTiMS PG (2011/2012)) zrealizowanych na synchrotronie Elettra we Włoszech. Byłem współautorem i głównym wykonawcą w/w grantów. Moim udziałem była też koncepcja badań. Ponadto mój wkład w powstanie tej pracy polegał na zaplanowaniu i wykonaniu doświadczeń, analizie i interpretacji wyników badań, wykonaniu rysunków oraz napisaniu wstępnej wersji manuskryptu. Mój indywidualny udział procentowy szacuję na 75%.

- [H6] **Tomasz J. Wąsowicz**, Bogusław Pranszke, 2015, *Fragmentation of Tetrahydrofuran Molecules by H^+ , C^+ and O^+ Collisions at the Incident Energy Range of 25-1000 eV*, J. Phys. Chem. A **119**, 581–589 (IF₂₀₁₄=2,693; MNiSW₂₀₁₅=30)

Moim udziałem była koncepcja badań. Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na zaplanowaniu i wykonaniu doświadczeń, analizie i interpretacji wyników badań, wykonaniu rysunków, napisaniu manuskryptu, nadzorowaniu procesu publikacji oraz współpracy z edytorem i recenzentami. Jestem autorem korespondencyjnym pracy. Mój indywidualny udział procentowy szacuję na 95%.

- [H7] **Tomasz J. Wąsowicz**, Bogusław Pranszke, 2016, *Interactions of protons with furan molecules studied by collision-induced emission spectroscopy at the incident energy range of 50-1000 eV*, Eur. Phys. J. D **70**, 175 (IF₂₀₁₅=1,208; MNiSW₂₀₁₅=25)

Moim udziałem była koncepcja badań. Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na zaplanowaniu i wykonaniu doświadczeń, analizie i interpretacji wyników badań, wykonaniu rysunków, napisaniu manuskryptu, nadzorowaniu procesu publikacji oraz współpracy z edytorem i recenzentami. Jestem autorem korespondencyjnym pracy. Mój indywidualny udział procentowy szacuję na 95%.

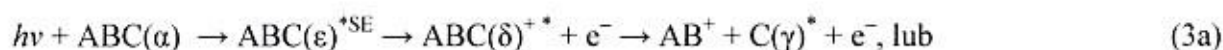
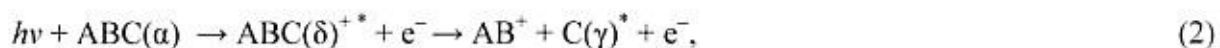
- [H8] **Tomasz J. Wąsowicz**, Bogusław Pranszke, 2016, *Observation of the Hydrogen Migration in the Cation-Induced Fragmentation of the Pyridine Molecules*, J. Phys. Chem. A **120**, 964–971 (IF₂₀₁₅=2,883; MNiSW₂₀₁₅=30)

Moim udziałem była koncepcja badań. Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na zaplanowaniu i wykonaniu doświadczeń, analizie i interpretacji wyników badań, wykonaniu rysunków, napisaniu manuskryptu, nadzorowaniu procesu publikacji, współpracy z edytorem i recenzentami. Jestem autorem korespondencyjnym pracy. Mój indywidualny udział procentowy szacuję na 95%.

c) omówienie celu naukowego ww. prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania.

4.c.1. Wstęp

Poznanie procesów dysocjacji związków chemicznych na mniejsze cząsteczki, atomy, jony lub rodniki¹ stanowi ważne zagadnienie dla współczesnej nauki. Reakcje chemiczne, występujące naturalnie w przyrodzie i wykorzystywane w inżynierii, zachodzą bowiem poprzez tworzenie się jednych wiązań i zrywanie innych. Dysocjacja cząsteczki może zachodzić na dwa sposoby [1]–[4]. Pierwszy polega na wzbudzeniu drobinę do obszaru kontinuum dysocjacyjnego podstawowego stanu elektronowego w trakcie na przykład termicznych zderzeń zachodzących przy odpowiednio wysokiej temperaturze. Drugim jest dysocjacja inicjowana promieniowaniem rozchodzącym się ze źródła w postaci fali elektromagnetycznej lub strumienia cząstek i przebiega ona ze wzbudzeniem elektronowym molekuly do wyższego stanu elektronowego, któremu może towarzyszyć wysokie wzbudzenie oscylacyjne (o ile jest to stan związany). Rozpad takiej cząsteczki poprzedzony jest szeregiem procesów powiązanych z redystrybucją energii i/lub przegrupowaniem jej atomów. Załóżmy, że cząsteczka ABC, nazywana zwyczajowo w literaturze „tarczą” (ang. *target*), początkowo znajduje się w podstawowym stanie elektronowym, α . Pochłonięcie kwantu promieniowania $h\nu$ przez tę drobinę może prowadzić do następujących reakcji:



Pierwszy schemat przedstawia mechanizm dysocjacji rozpoczynający się od wzbudzenia

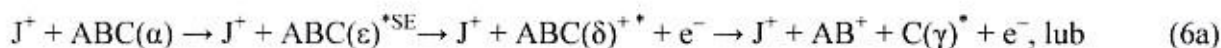
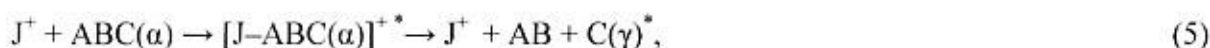
¹ Rodniki to wysoce reaktywne indywidua molekularne posiadające na jednym ze swoich orbitali niesparowany elektron.

cząsteczki do wyższego stanu energetycznego β w wyniku absorpcji promieniowania o energii $h\nu$ mniejszej od energii pierwszego potencjału jonizacji E_{jon} . Wzbudzeniu elektronowemu towarzyszy zazwyczaj wzbudzenie oscylacyjne i rotacyjne drobiny. Elektronowo wzbudzona cząsteczka, która nie podlega predysocjacji lub bezpośredniej dysocjacji, będzie się znajdować w stanie wzbudzonym do momentu emisji promieniowania, zajścia procesów bezpromienistych do sąsiednich stanów elektronowych położonych w obszarze przecinania się powierzchni energii potencjalnej, albo gdy nastąpi zderzeniowy przekaz energii [5]. Jeśli zaabsorbowana przez cząsteczkę energia przekracza granicę dysocjacji, nastąpi rozpad drobiny na fragmenty (np. AB i C), a nadmiar energii pojawi się w postaci energii kinetycznej rozdzielających się składników. Zakłada się, że im mniejszy produkt rozpadu cząsteczki wieloatomowej powstaje, tym bardziej złożony powinien być mechanizm fragmentacji. Nie dotyczy to obrzeżnych atomów i grup funkcyjnych, które mogą odłączyć się od cząsteczki w rozpadzie dwuciałowym. Ponadto, jeśli dysocjująca drobina znajduje się we wyżej wzbudzonym stanie elektronowym β , to jest również prawdopodobne, że przynajmniej jeden z produktów będzie w elektronowym stanie wzbudzonym (np. C w stanie γ). Ze względu na reguły korelacji spinowej Wignera-Witmera [6], stany elektronowe fragmentów powstających w wyniku dysocjacji muszą być skorelowane ze stanem elektronowym dysocjującej cząsteczki. Zarówno nadmiar energii kinetycznej, jak i energii elektronowej, może zwiększać reaktywność chemiczną powstałego fragmentu i wpływać na przebieg następującej później przemiany chemicznej [5],[7]. Ma to doniosłe znaczenie, zwłaszcza w badaniach wpływu promieniowania jonizującego na uszkodzenia DNA. Zależność (2) opisuje dysocjację zainicjowaną procesem fotojonizacji tarczy ($h\nu \geq E_{jon}$). W jego wyniku następuje emisja elektronu o energii równej $E_{e-} = h\nu - E_{jon}$. Prawdopodobieństwo zajścia fotojonizacji zmienia się z energią i jon dodatni (inaczej zwany jonom macierzystym) może pozostać w stanie wzbudzonym δ , jeżeli tylko energia będzie dostatecznie wysoka [12]. Wzbudzony jon macierzysty może ulec rozpadowi na kation i fragment neutralny, przy czym przynajmniej jeden z tych produktów może być w elektronowym stanie wzbudzonym. Dla energii dużo większej od wartości E_{jon} z fotojonizacją konkuruje mechanizm wzbudzenia do „stanów nadwzbudzonych” ϵ (ang. *superexcited state*) (reakcja 3) [8], [9]. Stany nadwzbudzone leżą powyżej pierwszego potencjału jonizacyjnego i mają charakter stanów rydbergowskich zbieżnych do kolejnych potencjałów jonizacyjnych. Nadwzbudzona cząsteczka ulega relaksacji poprzez autojonizację (3a) lub w procesie dysocjacji na neutralne fragmenty (3b) [10]. Dynamika dysocjacji stanów rydbergowskich może być opisana modelem rdzenia jonowego [11], zgodnie z którym elektron rydbergowski zostaje przekazany z cząsteczki do wzbudzonego fragmentu z jednoczesnym zachowaniem głównej liczby

kwantowej n . Oczywistym wnioskiem jest, iż nadwzbudzone fragmenty unoszą informację o pierwotnym wzbudzeniu cząsteczki.

W tym miejscu należy zwrócić uwagę na fakt, iż wzbudzona cząsteczka lub jon macierzysty zanim zdysocjuje może ulec przemianie izomerycznej. Polega ona na tym, że w obrębie takiej molekuly może dojść do zmiany konfiguracji przestrzennej atomów wynikającej ze zmiany sposobu lub kolejności wiązań chemicznych. Zazwyczaj z przegrupowaniem tym związany jest proces migracji (transferu) wodoru. Ze względu na reorientację chmury elektronowej w trakcie zrywania starych wiązań i tworzenia się nowych w procesie izomeryzacji może pojawić się znaczna bariera potencjału.

W odróżnieniu od absorpcji promieniowania w zderzeniach z cząstkami naładowanymi zachodzi bezpośrednie oddziaływanie kulombowskie pomiędzy jonami a elektronami tarczy molekularnej. Poniżej przedstawiono kilka schematów wybranych procesów dysocjacji inicjowanych zderzeniami jonu dodatniego (kationu) J^+ z cząsteczką ABC:



Zależność (4) opisuje rozpad drobiny poprzedzony reakcją przekazu ładunku polegającą na odłączeniu elektronu od tarczy i przechwyceniu go przez padający jon [12]. Zneutralizowany kation oraz powstały jon cząsteczki mogą być albo w swoich podstawowych, albo wzbudzonych stanach, przy czym J unosi znaczną część początkowej energii kinetycznej [13]. Podobnie jak w przypadku fotodysocjacji wzbudzony jon macierzysty może ulec izomeryzacji i zdysocjować na mniejsze fragmenty (np. kation AB^+ i fragment neutralny C), przy czym przynajmniej jeden z tych produktów może być w elektronowym stanie wzbudzonym. Istotą procesu opisanego schematem (5) jest pojawienie się dalekozasięgowego oddziaływania elektrostatycznego i formowanie się kompleksu przejściowego jon-cząsteczka [12]. W kompleksach tego typu ładunek jonu oddziałuje elektrostatycznie z trwałym momentem dipolowym cząsteczki tarczy. Taki nowo powstały kompleks można traktować jako cząsteczkę wzbudzoną do pseudo-jonowych stanów [14]. Ze zmianą rozkładu przestrzennego chmury elektronowej w kompleksach może dojść do przegrupowania atomów. Stają się wówczas niestabilnymi indywiduami molekularnymi i łatwo ulegają dysocjacji.

Zderzenie z cząstką naładowaną może prowadzić do wzbudzenia cząsteczki tarczy do stanów nadwzbudzonych (reakcje 6a i b) lub jej jonizacji (7). Taka cząsteczka może ulec rozpadowi w mechanizmach analogicznych do mechanizmów opisanych w przypadku absorpcji promieniowania elektromagnetycznego.

W najprostszym przybliżeniu reakcje zderzeniowe rozpatruje się jako ruch pocisku i atomów tarczy wzdłuż krzywej energii potencjalnej [15]. System pocisk-tarcza traktuje się wtedy jako tymczasową pseudo-molekulę, której ewolucję można śledzić w układzie współrzędnych związanych z odległością międzyjądrową pomiędzy środkiem masy tarczy a jonem [15]. W tak zdefiniowanym układzie współrzędnych, reakcje przechwyty ładunku i tworzenia się kompleksów zderzeniowych mogą zachodzić na znacznych odległościach, nawet rzędu kilku angstromów [15]. Pozostałe procesy wymagają znacznego zbliżenia się zderzanych obiektów.

Wyjaśnienie mechanizmów dysocjacji inicjowanej promieniowaniem jest istotne dla zrozumienia procesów fizycznych i chemicznych zachodzących w przestrzeni kosmicznej jako efekt działania wiatru gwiazdowego na materię międzygwiazdową [16], podczas laserowego kontrolowania reakcji termojądrowych w gorącej plazmie [17], [18], czy też w komórkach biologicznych poddanych działaniu promieniowania elektromagnetycznego [19], wiązek elektronów [20], protonów [19], [21] oraz ciężkich jonów [19], [22]-[26]. W szczególności w ostatnich latach obserwuje się znaczący wzrost aktywności w badaniach uszkodzeń DNA i jego analogów wywołanych promieniowaniem jonizującym [21]-[31]. Badania te prowadzone są głównie z dwóch powodów. Po pierwsze wynika to z potencjalnego zastosowania ich rezultatów w zakresie nowoczesnych terapii onkologicznych [19], [21]-[25]. W radioterapii lub hadronoterapii używa się silnych dawek wysokoenergetycznego promieniowania (fotonów, jonów), które działa² zarówno na komórki nowotworowe, jak i na komórki zdrowe. Efekty medyczne działania promieniowania jonizującego zachodzą w długiej skali czasowej (dni, miesiące, a nawet lat). Jednak nie ma wątpliwości, że są one inicjowane na poziomie molekularnym ultraszybkimi procesami zachodzącymi w skali czasowej od femtosekund (fm) do pikosekund (pm). DNA może ulec uszkodzeniu w wyniku bezpośredniego przekazania mu energii. Podstawowymi procesami są tu jonizacja i wzbudzenie cząsteczek, z których jest ono zbudowane. Przyjmuje się, że czas oddziaływania promieniowania z tymi drobinami odpowiada czasowi typowego przejścia elektronowego tj. 10^{-16} sekundy [32], [33]. W trakcie kolejnego etapu trwającego od 10^{-15} do 10^{-12} s dochodzi do redystrybucji energii na międzycząsteczkowe i wewnątrzcząsteczkowe

² W zasadzie prowadzi do uszkodzenia tych komórek.

mody oscylacyjne (10^{-14} - 10^{-12} s). Jeśli wzbudzony stan jest stanem dysocjacyjnym, to każde przekształcenie molekularnej konfiguracji jest ograniczone bezwładnością atomów i zmian wiązań chemicznych, powodując, iż dysocjacja zachodzi w czasie 10^{-14} - 10^{-13} s. W świetle mechanizmów wskazanych powyżej (reakcje 1-7), wzdłuż toru pierwotnej cząstki tworzą się elektrony, jony oraz reaktywne rodniki unoszące uwolnioną energię w postaci energii kinetycznej od kilku do setek elektronowoltów [27], [28]. DNA może dalej podlegać uszkodzeniom pośrednio w wyniku oddziaływania na nie tych nowo powstałych cząstek wtórnych [32], [33]. Cząstki wtórne zaczynają bowiem dyfundować poza tor cząstki pierwotnej inicjując kolejne wzbudzenia i jonizacje pobliskich atomów i cząsteczek należących do DNA, a także do otaczającego je ośrodka. Wymienione procesy łącznie prowadzą do fragmentacji części składowych helisy, a w ostateczności do pęknięcia jednej z nici (ang. *single strand break*, SSB) lub obu nici DNA (ang. *double strand break*, DSB) [34]. To wywołuje strukturalną i chemiczną modyfikację budowy DNA, która z kolei może prowadzić do zmian czynnościowych i morfologicznych komórek.

Zainteresowanie badaniem oddziaływania promieniowania jonizującego na cząsteczki biologiczne, związane jest także z eksploracją kosmosu i możliwością przeprowadzenia załogowej wyprawy do odległych obiektów Układu Słonecznego [35]. Po opuszczeniu magnetosfery Ziemi organizmy ludzi będą pod działaniem promieniowania kosmicznego – zarówno galaktycznego pochodzącego od gwiazd, jak i wiatru słonecznego emitowanego przez Słońce. Podobnie jak w przypadku terapii onkologicznej, na skutek ekspozycji na takie promieniowanie jonizujące, w komórkach każdego żywego organizmu uszkodzeniu może ulec DNA.

Istnieje więc konieczność prowadzenia badań doświadczalnych dotyczących wpływu fotonów oraz naładowanych cząstek (np. e^- , H^+ , He^+ , C^+ , O^+) na jednostki strukturalne czynnych biologicznie cząsteczek lub ich analogów. Związki heterocykliczne są tu obiektem szczególnego zainteresowania. Wiele z tych cząsteczek jest bowiem biosyntetyzowanych przez rośliny i zwierzęta, a niektóre mają elementarne znaczenie dla procesów życiowych. Do tej drugiej, ogromnie ważnej grupy związków heterocyklicznych, należą niektóre aminokwasy, witaminy oraz przede wszystkim zasady azotowe i cukry wbudowane w struktury DNA i RNA. W połączeniu z resztą fosforanową tworzą one szkielet kwasów nukleinowych zawierających informację genetyczną organizmów żywych.

Pomimo wzrastającego zainteresowania badaniami oddziaływania promieniowania z pierścieniowymi cząsteczkami o znaczeniu biologicznym, brak jest publikacji dotyczących dysocjacji tych drobin prowadzących do powstania neutralnych fragmentów we wzbudzonych

stanach elektronowych. W dotychczasowych badaniach stosowana jest przede wszystkim spektrometria mas umożliwiająca detekcję zjonizowanych produktów jednak bez identyfikacji stanów końcowych jonów.

Dlatego zasadniczym celem poznawczym wyodrębnionego zbioru prac [H1]-[H8] było zbadanie i opisanie procesów dysocjacji modelowych cząsteczek heterocyklicznych inicjowanych absorpcją promieniowania elektromagnetycznego (synchrotronowego) oraz zderzeniami z jonami atomu (H^+) i cząsteczki (H_2^+) wodoru, helu (He^+ , He^{++}), węgla (C^+) i tlenu (O^+). W szczególności wykorzystując techniki pomiaru widm optycznych oraz obliczenia kwantowo-mechaniczne otrzymano informacje o mechanizmach powstawania neutralnych fragmentów we wzbudzonych stanach elektronowych, oscylacyjnych i rotacyjnych. Do badań wybrano pięciocłonowe cząsteczki heterocykliczne: furan, tetrahydrofuran i izoksazol zbudowane na bazie pierścienia furanowego, który jest najprostszym analogiem cukru deoksyrybozy w fazie gazowej. Ponadto przebadano sześciocłonowe azabenzeny, pirydynę i pirymidynę, powstałe przez zastąpienie odpowiednio jednego lub dwóch ugrupowań CH w drobinie benzenu atomami azotu. Cząsteczki zawierające heteroatomy azotu (pirymidyna) występują w strukturach zasad azotowych, cytozyny i tyminy w DNA oraz uracylu w RNA. W badaniach oddziaływania promieniowania jonizującego na komórki wymienione drobinę można więc traktować jako elementarne modele molekularne cząsteczek, z których zbudowane jest DNA. Poznanie i opis procesów prowadzących do ich dysocjacji umożliwia lepsze zrozumienie zjawisk leżących u podstaw uszkodzenia elementów strukturalnych helisy DNA na drodze zrywania wiązań molekularnych, pod działaniem padającego promieniowania.

4.c.2. Techniki doświadczalne

Promieniowanie synchrotronowe charakteryzuje się dużą intensywnością, kontrolowaną polaryzacją wiązki, silną jej kolimacją, szerokim zakresem strojenia energii fotonów oraz wysoką rozdzielczością energetyczną, co czyni z niego jedno z najefektywniejszych źródeł promieniowania elektromagnetycznego. Dlatego w celu doświadczalnego zbadania procesów prowadzących do rozpadu cząsteczek heterocyklicznych na neutralne fragmenty pod wpływem absorpcji promieniowania elektromagnetycznego, przeprowadzono szereg eksperymentów na synchrotronie Elettra we Włoszech. Pomiary wykonano głównie na linii badawczej *GasPhase Photoemission Beamline* przeznaczonej do pomiarów atomów i molekuł w fazie gazowej w zakresie energii 14-900 eV [36]. W doświadczeniach stosowano technikę spektroskopową opartą na obserwacji fluorescencji indukowanej promieniowaniem

synchrotronowym pochodzącej od wzbudzonych fragmentów gazowej tarczy molekularnej (ang. *Photon-Induced Fluorescence Spectroscopy (PIFS)*) [37]. Zasadniczą część spektrometru optycznego stanowiła próżniowa komora zderzeń z zamontowaną linią gazu przedstawiona przez Coreno i współpracowników [37]. W układzie tym monochromatyczna wiązka promieniowania synchrotronowego, dostarczana z ringu, krzyżowała się z wiązką par badanego związku formowaną za pomocą igły o niewielkiej średnicy. Pozostałe elementy układu doświadczalnego (np. układ detekcji) były każdorazowo modyfikowane i dostosowywane do realizacji celów badawczych.³ W konfiguracji najczęściej używanej fluorescencja emitowana w obszarze zderzeń była kierowana przez sferyczne lustro na soczewkę, która skupiała ją na szczelinie wejściowej spektrografu siatkowego. Po opuszczeniu spektrografu, światło rejestrowano przy użyciu kamery CCD chłodzonej ciekłym azotem. Procedura pomiaru techniką PIFS polegała na ustawieniu spektrometru optycznego w wybranym zakresie spektralnym i przygotowaniu go do rejestracji sygnału fluorescencji o określonej długości fali w funkcji energii padających fotonów. W doświadczeniach używano promieniowania o energii fotonów 14-70 eV, czyli z tzw. zakresu walencyjnego [38]. W wyniku takiego pomiaru dokonujemy identyfikacji wzbudzonego fragmentu oraz otrzymujemy funkcję wzbudzenia tego fragmentu (jego wydajności tworzenia się), która przedstawia przekrój czynny na fragmentację ze wzbudzeniem do określonego stanu elektronowego (i/lub oscylacyjnego, rotacyjnego). Przekrój czynny jest miarą prawdopodobieństwa wystąpienia danego procesu. Na podstawie kształtu funkcji wzbudzenia można wyciągnąć wnioski o przebiegu reakcji.

W celu zbadania procesów prowadzących do rozpadu cząsteczek heterocyklicznych pod wpływem padających jonów przeprowadziłem szereg doświadczeń na Uniwersytecie Gdańskim we współpracy z pracownikami Zakładu Fizyki Atomowej wykorzystując układ doświadczalny opisany w pracach [39], [40]. Aparatura składała się z czterech głównych części: komory źródła jonów, magnetycznego selektora masowego, komory zderzeniowej oraz spektrometru optycznego. W komorze źródła jonów wytwarzano żądane pociski doprowadzając w bezpośrednie otoczenie gorącej katody odpowiedni gaz (między innymi H_2 , He, CH_4 , O_2). W zderzeniach z elektronami atomy ulegały procesowi jonizacji, zaś cząsteczki dysocjacji jonizacyjnej. Przy użyciu napięcia o wartości 1000 V jony wyciągano ze źródła i kierowano do 60° magnetycznego selektora masowego, w którym ulegały rozdziałowi według stosunku ich masy do ładunku. Wyselekcjonowane kationy były następnie spowalniane do energii wymaganej w doświadczeniu i kierowane do komory zderzeń, gdzie

³Wynika to ze specyfiki linii GasPhase. Na swym wyposażeniu nie posiada ona stałej stacji końcowej, bowiem wiele projektów zaakceptowanych do realizacji na tej linii wymaga użycia różnych układów doświadczalnych.

zderzały się z molekułami tarczy. Stosowano energie wiązki jonów w zakresie 5-1000 eV. Wówczas w zależności od masy pociski poruszały się z prędkościami od 20 do 439 km/s. Promieniowanie optyczne powstające w wyniku tych zderzeń rejestrowano w spektrometrze optycznym przez układ detekcji wyposażony w czuły wielokanałowy detektor fotonów. Przedstawiony układ doświadczalny wykorzystuje technikę emisyjnej spektroskopii zderzeniowej (ang. *Collision-Induced Emission Spectroscopy (CIES)*), która umożliwia identyfikację wzbudzonych produktów reakcji poprzez analizę wyemitowanej przez nie luminescencji w wyniku zderzeń wiązki kationów z gazową tarczą molekularną. Procedura pomiaru techniką CIES była analogiczna do zasady pomiaru metodą PIFS⁴ i polegała na ustawieniu spektrometru optycznego w wybranym zakresie spektralnym w celu rejestracji luminescencji o określonej długości fali w funkcji energii padających kationów. W efekcie otrzymuje się funkcję wzbudzenia danego produktu, która przedstawia przekrój czynny (σ) na zajście danej reakcji ze wzbudzeniem produktu do określonego stanu energetycznego. Ponieważ jony dodatnie różnią się często masą i stopniem jonizacji krzywe wzbudzenia otrzymane metodą CIES zwyczajowo przedstawia się w funkcji prędkości pocisków [13], [27], [28]. Ułatwia to porównywanie przekrojów czynnych przy przejściu od jednego układu zderzeniowego do innego.

4.c.3. Dysocjacja inicjowana promieniowaniem

Cukier deoksyrybozy występuje w fazie gazowej w formie pyranozowej, zaś w DNA obecny jest w formie furanozowej. Ponieważ tetrahydrofuran, C_4H_8O , jest zbudowany na bazie pierścienia furanozowego, zatem w badaniach wpływu promieniowania jonizującego na DNA uznaje się go za najprostszy molekularny analog cukru deoksyrybozy. Dotychczasowe badania koncentrowały się na procesach dekompozycji termicznej [41], [42] i fotolizy [43]-[47] tetrahydrofuranu prowadzących do stabilnych produktów znajdujących się w podstawowych stanach elektronowych.

W pracy [H1] po raz pierwszy przebadano procesy fotodysocjacji cząsteczki tetrahydrofuranu w zakresie walencyjnym, które prowadzą do powstania neutralnych fragmentów atomowych i dwuatomowych znajdujących się we wzbudzonych stanach elektronowych. W widmach zmierzonych techniką PIFS zidentyfikowano emisyjne linie atomu wodoru z serii Balmera, H_α - H_0 , ($H(n)$, gdzie $n=3-9$), struktury pasm oscylacyjno-rotacyjnych $A^2\Delta \rightarrow X^2\Pi_r$ i $B^2\Sigma^- \rightarrow X^2\Pi_r$ rodnika CH oraz bardzo słabe linie pasma $d^3\Pi_g \rightarrow a^3\Pi_u$ cząsteczki C_2 (rysunek 4 w [H1]). Analiza otrzymanych krzywych wzbudzenia

⁴ Dzięki temu stało się możliwe bezpośrednie porównanie rezultatów dysocjacji indukowanej fotonami i jonami.

poszczególnych fragmentów ($H(n)$, $n=3-7$, i $CH(A^2\Delta)$) dowodzi, że położenia i kształt obserwowanych struktur wynikają ze wzbudzenia cząsteczki tetrahydrofuranu do stanów nadwzbudzonych. Istotnie, przeprowadzony proces dopasowania numerycznego wskazuje na istnienie szeregu pików, których położenia są zgodne z energiami kolejnych potencjałów jonizacyjnych tetrahydrofuranu zidentyfikowanych w widmach progowych fotoelektronów. Symulacje pokazują przy tym, że maksima poszczególnych pasm w różnych funkcjach wzbudzenia położone są przy zgodnych wartościach energii. To nakrywanie się energii sugeruje, że zarówno $H(n)$ i $CH(A^2\Delta)$ są produktem dysocjacji tych samych stanów nadwzbudzonych. Przeprowadzona w pracy [H1] analiza umożliwiła sformułowanie modelu⁵ fotodysocjacji cząsteczki heterocyklicznej na neutralne, wzbudzone fragmenty. Zakłada on, że po absorpcji fotonu następuje wzbudzenie cząsteczki do tymczasowego stanu nadwzbudzonego (reakcja (3)). Dla energii fotonów nieprzekraczających ~ 25 eV jest to stan pośredni prowadzący do selektywnego rozpadu cząsteczki na wzbudzone fragmenty atomowe i dwuatomowe. Przy czym, różne ścieżki rozpadu mogą być rezultatem dysocjacji tych samych stanów nadwzbudzonych. Powyżej 25 eV z dysocjacją może konkurować proces autojonizacji. W przypadku dysocjacji THFu zaproponowano, iż wzbudzone atomy wodoru mogą być produktem reakcji polegającej na zerwaniu wiązania C–H bezpośrednio we wzbudzonym pierścieniu C_4H_8O . Fragmenty molekularne $CH(A^2\Delta; B^2\Sigma^-)$ oraz $C_2(d^3\Pi_g)$ powstają tylko z fragmentacji produktów przejściowych. Reakcje te otwierają kanały rozpadu, w których generowane są również atomy wodoru. W pracy [H1] pokazano, że najkorzystniejszy energetycznie proces fotodysocjacji cząsteczki THF'u rozpoczyna się od zerwania najsłabszego wiązania pomiędzy atomem węgla i tlenu [45], co stanowi ogólnie przyjęty mechanizm dekompozycji cząsteczek heterocyklicznych posiadających jeden heteroatom [45], [47]. W efekcie tworzy się przejściowy dwurodnik $\cdot CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-O\cdot$, który następnie ulega rozpadowi na mniejsze części. Na podstawie porównania zmierzonych progów pojawiania się poszczególnych fragmentów i oszacowanych energii dysocjacji przedyskutowano w [H1] najbardziej prawdopodobne scenariusze dysocjacji dwurodnika prowadzące do powstania obserwowanych fragmentów.

Do dalszych badań wybrano cząsteczkę izoksazolu (C_3H_3NO), która jest izoelektronowym analogiem furanu (C_4H_4O).⁶ Pięciorzędowy pierścień izoksazolu składa się z trzech atomów węgla, trzech atomów wodoru oraz położonych koło siebie heteroatomów tlenu i azotu. Jest to organiczny związek aromatyczny występujący naturalnie w niektórych

⁵ Wyniki doświadczeń przedstawionych w pracach [H2-H5] potwierdziły słuszność modelu oraz dodatkowo pozwoliły go rozwijać.

⁶ Cząsteczka furanu jest odwodornionym analogiem tetrahydrofuranu. W kilku eksperymentach zbadano także fotodysocjację furanu. Doświadczalne wyniki są jakościowo zgodne z wynikami otrzymanymi dla THFu i izoksazolu.

alkaloidach np. kwasie ibotenowym oraz powszechnie stosowany w syntezie leków (antybiotyki β -laktamowe z grupy penicelin). Ogólnie rzecz biorąc, izoksazol jest modelową cząsteczką, bowiem w strukturę tej drobiny, w odróżnieniu od THF'u i furanu, wbudowany jest dodatkowy heteroatom, tj. azot. Z tego względu, zwiększa się prawdopodobieństwo pojawienia nowych ścieżek rozpadu i utworzenia dodatkowych fragmentów.

Doświadczalne dane literaturowe dotyczące fragmentacji izoksazolu są skąpe i dotyczą tylko pirolizy tej drobiny [48] i jej rozpadu indukowanego zderzeniami z elektronami [49]. Dlatego w pracy [H2] przebadano procesy fotodysocjacji cząsteczki izoksazolu prowadzące do powstania wzbudzonych oscylacyjnie i rotacyjnie rodników $\text{CH}(A^2\Delta; B^2\Sigma^-)$, $\text{CN}(B^2\Sigma^+)$ i $\text{C}_2(d^3\Pi_g)$ oraz atomów wodoru $\text{H}(n)$, $n=3-9$. Uwzględniając istniejące obliczenia półempiryczne oraz *ab initio* wykonane dla dekompozycji termicznej izoksazolu zachodzącej w stanach podstawowych [50] w pracy [H2] założono, że dysocjacja tej drobiny poprzedzona jest przemianą izomeryczną, w której istotną rolę odgrywa mechanizm przemieszczania się protonów lub atomów wodoru wzdłuż pierścienia. W oparciu o wyniki obliczeń teoretycznych [50], [51] zaproponowano [H2], że rozpad izoksazolu rozpoczyna się od zerwania wiązania pomiędzy atomami O(1) i N(2). Jednocześnie wodór migruje z C(3) na C(4), umożliwiając utworzenie wiązania potrójnego $\text{N}\equiv\text{C}$ oraz podwójnego $\text{C}=\text{O}$. W rezultacie powstaje stabilny, pseudo-liniowy nityl 3-oksopropanowy $\text{N}\equiv\text{CCH}_2\text{HC}=\text{O}$, który podlega dalszym reakcjom. Ponieważ zarejestrowane funkcje wzbudzenia ujawniły istnienie szeregu pasm założono, że powyższa przemiana izomeryczna cząsteczki izoksazolu, a później jej rozpad powinien zachodzić z określonego stanu nadwzbudzonego. Następnie w oparciu o zmierzone progi pojawiania się fragmentów oraz oszacowania teoretyczne zaproponowano najbardziej prawdopodobne ścieżki dysocjacji nitylu izoksazolu prowadzące do powstania obserwowanych fragmentów (rysunek 8 w [H2]).

Wspomniany transfer wodoru zachodzi w femtosekundowej skali czasowej i jest szybszy od dysocjacji [52], [53]. Potencjalnie może być użyty do kontrolowanego zrywania starych wiązań chemicznych lub formowania nowych w procesach spalania, katalizy oraz oddziaływania promieniowania jonizującego z materiałem biologicznym [54], [55]. Pomimo, że obliczenia teoretyczne wskazują na istotną rolę procesu migracji w wielu różnych reakcjach chemicznych, dopiero od dekady są prowadzone odpowiednie prace doświadczalne. Migrację wodoru dotychczas obserwowano w zjonizowanych, prostych węglowodorach organicznych, znajdujących się w swoich stanach podstawowych, zazwyczaj naświetlanych wiązkami laserowymi o bardzo dużej gęstości mocy [52], [53], [56]-[65].

W pracy [H3] po raz pierwszy doświadczalnie pokazano, że migracja wodoru może

zachodzić wzdłuż pierścienia neutralnej cząsteczki heterocyklicznej, znajdującej się w nadwzbudzonym stanie elektronowym. W istocie, wśród wzbudzonych produktów fotofragmentacji izoksazolu, przy długości fali 325–346 nm zarejestrowano emisję, którą zidentyfikowano jako pasmo $A^3\Pi \rightarrow X^3\Sigma^-$ rodnika NH (rysunek 3 w [H3]). Ponieważ pierścień izoksazolu nie posiada grupy wodorozotowej, zatem detekcja pasm fluorescencji $NH(A^3\Pi \rightarrow X^3\Sigma^-)$ jest dowodem migracji wodoru i formowania się unikatowych kanałów rozpadu izoksazolu. Aby poznać mechanizm migracji wodoru prowadzący do tworzenia się $NH(A^3\Pi)$ przyjęto model dysocjacji zaproponowany w [H1] i wykonano obliczenia kwantowo-mechaniczne stosując teorię funkcyjną gęstości (DFT od ang. *density functional theory*) z użyciem hybrydowego funkcyjnego gęstości elektronowej B3LYP, bazy funkcyjnej 6-311++G(d,p) i optymalizacji rachunku zaburzeń drugiego rzędu metodą Møllera-Plesseta [H3]. W rezultacie wyłonił się następujący mechanizm przedstawiony na rysunku 7 w pracy [H3]. Absorpcja fotonu przez cząsteczkę izoksazolu prowadzi do przeniesienia elektronów do rydbergowskich⁷ stanów nadwzbudzonych zbieżnych do odpowiednich potencjałów jonizacyjnych (zgodnie ze schematem (3)). Natychmiast dochodzi do elektronowej relaksacji z wyższych stanów (np. $(12a')^{-1}$) na orbital $(3a'')^{-1}$ o najniższej energii, rozerwania pojedynczego wiązania O(1)–N(2) i reorganizacji pozostałych wiązań w cząsteczce. Późniejszy wzrost odległości między atomami tlenu i azotu zwiększa energię jonu macierzystego izoksazolu. Stan przejściowy pojawia się przy odległości 2,318 Å. Dalsze zwiększanie się odległości między atomami O(1)–N(2) powoduje przekroczenie punktu siodłowego na hiperpowierzchni energii potencjalnej. Energia kationu zaczyna spadać i rozpoczyna się migracja wodoru z atomu węgla C(3) na atom azotu N(2). Równolegle skraca się podwójne wiązanie pomiędzy C(3) i N(2). Gdy odległość pomiędzy tlenem O(1) i azotem N(2) przyjmuje wartość 2,496 Å, migrujący wodór znajduje się już w połowie odległości pomiędzy atomami C(3) i N(2). Powyżej 2,5 Å tworzy się wiązanie N–H. Dalsze oddalanie się tlenu O(1) i azotu N(2) sukcesywnie obniża energię kationu. Gdy O(1) znajdzie się w odległości 3,3 Å od N(2) ustalają się wiązania⁸ $C\equiv N$ i $N-H$ o długościach odpowiednio 1,143 i 1,011 Å. Powstaje aldehyd keteniminowy (ang. *formylketenimine*), czyli otwarta, płaska konformacja kationu izoksazolu, która stabilizuje się przy energii –1,1 eV. Uwolnienie cząsteczki NH następuje po zerwaniu wiązania pomiędzy C i N (8,84 eV [H3]). Należy dodać, że ze względu na dość wysoką barierę potencjału omówiony kanał dysocjacji nie był

⁷ Elektrony rydbergowskie są słabo związane z rdzeniem atomowym ze względu na duże promienie ich orbit. Z dobrym przybliżeniem cząsteczkę taką można traktować jako układ zjonizowany. Dlatego w modelu teoretycznym założono, że obliczenia zostaną wykonane dla kationu izoksazolu.

⁸ Jest to interesujący rezultat, bowiem formalnie powinno ustalić się wiązanie podwójne $C=N$. Jednakże odległość między atomami C i N jest na tyle mała, że do rozerwania tego wiązania potrzeba energii porównywalnej z energią dysocjacji potrójnego wiązania w cząsteczce CN [66].

wcześniej obserwowany podczas pirolizy izoksazolu [48].

Fotodysocjacja węglowodorów heterocyklicznych indukowana promieniowaniem laserowym z zakresu 190-250 nm (6,5-4,9 eV) wskazuje na to [52], [67], [68], że cząsteczki tego typu pozbywają się nadmiaru energii poprzez rozerwanie pierścienia [67] i bezpromienistą wewnętrzną konwersję do podstawowych stanów elektronowych położonych w obszarze przecinania się hiperpowierzchni energii potencjalnej [68], [69]. W procesie tym istotną rolę odgrywa migracja wodoru [52]. Inne publikacje [70]-[72] wskazują, że efektywnym procesem relaksacji może być bezpośrednie usunięcie wodoru, bez otwierania pierścienia.

Wobec powyższego w kolejnym doświadczeniu postanowiliśmy sprawdzić czy reakcja transferu wodoru może konkurować z eliminacją wodoru zwłaszcza jeśli chodzi o dysocjację cząsteczki heterocyklicznej w zakresie energii powyżej pierwszego progu jonizacji. Na przykładzie fotodysocjacji pirydyny w pracy [H4] udowodniono, że w nadwzbudzonej pirydynie oba kanały dysocjacji są równie prawdopodobne i że reakcje te mogą zachodzić niezależnie od siebie.

Pirydyna (C_5H_5N) jest modelową cząsteczką heterocykliczną z grupy azyn. Pod względem strukturalnym jej sześcioczłonowy pierścień jest analogiem benzenu (C_6H_6) z podstawionym jednym atomem azotu (zawierającym wolną parę elektronową) w miejsce grupy CH [73]. W pirydynie wszystkie atomy pierścienia mają hybrydyzacje sp^2 , a pozostałe orbitale p tworzą zdelokalizowany system elektronów π zamkniętych w pętli nad i pod płaszczyznę pierścienia [73]. Zainteresowanie pirydyną wynika głównie z obecności tego pierścienia w wielu związkach organicznych, takich jak nukleotydy NADH/NADPH pełniące fundamentalną rolę w procesach oddychania komórkowego oraz witaminy PP i B6 [73], [74]. Pirydyna używana jest także w przemyśle, głównie do syntezy nowych leków, pestycydów, impregnatów antykorozyjnych i wodoodpornych oraz barwników chinolinowych [73], [74]. Należy zwrócić uwagę na fakt, że sześcioczłonowe pierścienie aromatyczne zawierające azot stanowią jednostki strukturalne zasad azotowych wchodzących w skład DNA i RNA.

Wyniki badań nad dysocjacją cząsteczki pirydyny indukowaną promieniowaniem synchrotronowym o energii z zakresu od 16 do 70 eV przedstawiono w pracach [H4] i [H5]. W widmach fluorescencji dużej zdolności rozdzielczej ($\Delta\lambda=0,6$ nm FWHM) zidentyfikowano emisję następujących wzbudzonych fragmentów: $H(n)$, gdzie $n=4-7$, $CH(A^2\Delta; B^2\Sigma^-)$, $CN(B^2\Sigma^+)$ i $C_2(d^3\Pi_g)$ [H4],[H5]. Pośród typowych produktów fotofragmentacji pirydyny zaobserwowano też pasmo $A^3\Pi \rightarrow X^3\Sigma^-$ rodnika NH [H4]. Podobnie jak w przypadku izoksazolu, cząsteczka pirydyny w swojej strukturze nie posiada grupy NH. Identyfikacja

fluorescencji pochodzącej od tego rodnika jest więc dowodem migracji wodoru w trakcie reakcji przegrupowania.

Mechanizm migracji wodoru, który może prowadzić do tworzenia się $\text{NH}(\text{A}^3\Pi)$, wyznaczono w pracy [H4] w obliczeniach kwantowo-mechanicznych analogicznych do tych przeprowadzonych w przypadku izoksazolu [H3]. Wyniki dowiodły, że forma izomeryczna pirydyny o otwartej strukturze nie może powstać bez uprzedniej migracji wodoru z węgla na azot. Ponadto kiedy rezygnowano z narzuconych warunków na długość wiązania C(6)–N(1) tymczasowa forma izomeryczna o strukturze otwartej zawsze powracała do pierwotnej postaci kanonicznej cząsteczki. Dlatego zbadano mechanizm transferu wodoru z kolejnych atomów węgla C(2), C(3) i C(4) na atom azotu N(1) w geometrii zamkniętego pierścienia. Przebieg tego procesu w postaci graficznej przedstawiono w pracy [H4] na rysunku 5. Transfer wodoru ze zlokalizowanego na węglu C(2) pojedynczo obsadzonego orbitalu molekularnego SOMO o charakterze σ^* na przyległy azot prowadzi do przekształcenia jonu macierzystego w przejściowy cykliczny tautomer (energia równa 1,84 eV). Zwiększenie energii o 0,07 eV powoduje rozerwanie wiązania C(6)–N(1) i utworzenie nietrwałej otwartej struktury pirydyny. Taka forma izomeryczna łatwo zamyka się w pięcioczłonowy pierścień cyklopentadienu z dołączoną obrzeżnie grupą =NH i stabilizuje się przy energii 0,57 eV. Przedstawiona reakcja może stanowić wstępną fazę w odłączaniu NH, które następuje po zerwaniu podwójnego wiązania pomiędzy C i N i może wymagać dostarczenia energii równej 12,4 eV. Gdy wodór przeskakuje z C(3) lub C(4) otrzymuje się stabilne, cykliczne tautomery, o energiach równych odpowiednio 0,50 i 0,63 eV poniżej energii formy kanonicznej. Rozciągając wiązanie C(6)–N(1) od 1,35 do 3 Å sprawdzono, że obie formy izomeryczne nie tworzą stabilnych struktur o otwartych pierścieniach. W przypadku pierwszego tautomeru struktura otwarta nie mogła być opisana przez pojedynczy wyznacznik Slatera powodując brak zbieżności metody SCF. W przypadku drugiego tautomeru nie było problemu ze zbieżnością, jednak podczas optymalizacji tymczasowa struktura otwarta każdorazowo powracała do zamkniętej geometrii przy energii -0,63 eV. Powyższe wyniki wskazują na istotną rolę migracji wodoru w procesie dysocjacji pirydyny i są one zgodne z niedawnymi obliczeniami fragmentacji prowadzącej do powstania $\text{C}_4\text{H}_4^{++}$ w wyniku odłączenia cząsteczki HCN od pirydyny [75].

Z kolei najbardziej prawdopodobny proces odłączenia wodoru od drobiny pirydyny prowadzący do powstania wzbudzonego wodoru przebiega poprzez zerwanie jednego z wiązań C–H bezpośrednio z zamkniętego pierścienia pirydyny [H4]. Uwzględniając eksperymentalnie wyznaczoną energię dysocjacji wiązania C(4)–H równą 4,78 eV [76]

i energię wzbudzenia atomu wodoru do odpowiednich stanów $n=4-6$ w [H6] otrzymano oszacowanie progów dysocjacji na poziomie 17,3-18,1 eV [H4]. Poza tym kanałem, $H(n=4)$ może powstać przez usunięcie wodoru z otwartego izomeru pirydyny. Jednakże obliczenia pokazują [H4], iż pierścień pirydyny nie ulega łatwemu rozerwaniu, a jeśli już to otwarta struktura pirydyny nie może powstać bez uprzedniej migracji wodoru. Do uruchomienia tych kanałów potrzeba dostarczyć około 24 eV energii. W rzeczywistości poszczególne fragmenty $H(n)$ i $NH(A^3\Pi)$ pojawiają się przy energii ~ 19 eV. Dlatego w pracy [H4] zasugerowano, że ścieżki dysocjacji prowadzące do wygenerowania $H(n)$, inne niż eliminacja bezpośrednio z pierścienia, są mniej prawdopodobne.

W pracy [H5] przedstawiono rezultaty badań dotyczących fotofragmentacji cząsteczek pirymidyny ($C_4H_4N_2$) i pirydyny (C_5H_5N) i określenia roli kanałów rozpadu prowadzących do powstawania rodników CN. Pod względem strukturalnym sześciocłonowy pierścień pirymidyny jest analogiem benzenu z podstawionymi dwoma atomami azotu w miejsce dwóch grup CH [77]. Zainteresowanie pirymidyną wynika głównie z faktu, iż cytozyna, tymina i uracyl, czyli podstawowe zasady kwasów nukleinowych (DNA i RNA), są pochodnymi pirymidyny [77].

Widma fluorescencji zmierzone dla obu cząsteczek zdominowane są przez intensywne pasma oscylacyjno-rotacyjne drobiny CN wzbudzonej do elektronowego stanu $B^2\Sigma^+$ (rysunek 2 w [H5]). W tym miejscu należy zwrócić uwagę na fakt, iż widma fluorescencji fragmentów powstałych w procesie fotodysocjacji izoksazolu również wykazują bardzo silną emisję cząsteczki CN [H2]. Obserwacje te mogą w ogólności wskazywać na istotność tego kanału w dysocjacji cząsteczek heterocyklicznych posiadających heteroatomy azotu.

W celu dokładnej analizy dynamiki tworzenia się fragmentów CN zarejestrowano natężenia pasm oscylacyjno-rotacyjnych $B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$ w funkcji energii padających fotonów. Przeprowadzony proces numerycznego dopasowania wskazuje na istnienie szeregu pików (rysunki 7 i 8 w [H5]), których położenia są zgodne z energiami kolejnych potencjałów jonizacyjnych zidentyfikowanych w widmach progowych fotoelektronów obu cząsteczek (tabela 1 w [H5]). W przypadku pirydyny symulacje pokazują przy tym, że maksima pasm poszczególnych stanów nadwzbudzonych otrzymanych z analizy przekrojów czynnych $CN(B^2\Sigma^+)$ [H5] oraz funkcji wzbudzenia pozostałych fragmentów tj. $NH(A^3\Pi)$ i $H(n)$, $n=5,6$ [H4] są położone przy zgodnych wartościach energii. Rezultat ten jest zgodny z uprzednimi obserwacjami poczynionymi w badaniach nad fotodysocjacją THF^+ [H1] i izoksazolu [H2], [H3] i wyraźnie potwierdza, że poszczególne fragmenty są produktem dysocjacji tych samych stanów nadwzbudzonych.

Jednakże w przeciwieństwie do dotychczasowych obserwacji wykonanych dla pięcioczłonowych tarcz stwierdzono, że kształt pasm $B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$ zmienia się wyraźnie nawet z niewielką zmianą energii padających fotonów (rysunek 3 w [H5]). Dlatego do każdego widma doświadczalnego zmierzonego przy określonej energii dopasowano niezależnie teoretyczny kontur przy użyciu istniejących w literaturze doświadczalnych i teoretycznych stałych spektroskopowych.⁹ W oparciu o symulacje numeryczne przeprowadzono analizę widm określając wkłady od natężeń linii rotacyjnych dla poszczególnych przejść oscylacyjnych oraz określono temperatury oscylacyjne i rotacyjne. Na podstawie analizy natężeń poszczególnych przejść oscylacyjnych wyznaczono względne obsadzenia $N_{v'}$ kolejnych poziomów oscylacyjnych v' stanu elektronowego $B^2\Sigma^+$ korzystając z relacji:

$$I_{v'} \sim N_{v'} (\nu_{vv''})^3 q_{vv''} \quad (8)$$

gdzie $\nu_{vv''}$ jest częstością przejścia oscylacyjnego między stanami v' i v'' , a $q_{vv''}$ to czynniki FC. Dla obu cząsteczek wykreślono następnie diagramy $N_{v'}$ w funkcji energii promieniowania synchrotronowego. Z wykresów przedstawionych na rysunku 6 w [H5] wynika, że obsadzenia stanów oscylacyjnych v' zależą od energii padających fotonów. Jest to widoczne przede wszystkim dla pierwszego poziomu oscylacyjnego $v' = 0$. W pirydynie jego populacja zmniejsza się z 53% przy 16 eV do 42% przy 27 eV, zaś w pirymidynie obserwuje się jeszcze szybszy spadek, bo z 54% przy 15 eV do 38% już przy 21 eV. W odmienny sposób obsadzone są wyższe poziomy oscylacyjne – ich populacje nieznacznie wzrastają wraz z podnoszeniem energii fotonów od progów do ~21 eV i przy wyższych wartościach energii stabilizują się na stałym poziomie. Przeprowadzona analiza prowadzi do wniosku, że w procesie fotofragmentacji można generować produkty o selektywnie dobranym obsadzeniu poziomów energetycznych. Znaczące różnice populacji otrzymuje się przez modulację energii wzbudzających fotonów nawet w wąskim jej zakresie.

W oparciu o obserwowane progi pojawiania się $CN(B^2\Sigma^+)$ oraz oszacowania teoretyczne zaproponowano najbardziej prawdopodobne ścieżki dysocjacji pirydyny i pirymidyny prowadzące do powstania zarejestrowanych fragmentów CN [H5]. Stwierdzono [H5], że po absorpcji fotonu każda drobina zostaje wzbudzona do stanu nadwzbudzonego. Nim taka drobina rozpadnie się na neutralne, wzbudzone fragmenty może ulegać przemianie izomerycznej. Rozważano też możliwość zajścia procesu autojonizacji stanów

⁹ Wykorzystano znane stałe spektroskopowe oscylacyjne i rotacyjne. Prawdopodobieństwa przejść oscylacyjnych opisane były czynnikami Francka-Condon (FC), z kolei przejścia pomiędzy poziomami rotacyjnymi scharakteryzowane są przez współczynniki Hönl-Londona (HL). W procedurze dopasowania przyjęto równowagowe obsadzenia poziomów rotacyjnych, używając rozkładu Boltzmanna sparametryzowanego temperaturą T_r . Obsadzenia poziomów oscylacyjnych wyznaczone były po uprzednim unormowaniu obsadzeń rotacyjnych.

nadwzbudzonych. Wskazano stany leżące przy najwyższych energiach jako potencjalnych kandydatów tej ścieżki. Ponadto uznano, że w rozważanym zakresie energii fotonów proces fotodysocjacji jonizacyjnej jest mało prawdopodobny.

4.c.4. Dysocjacja inicjowana zderzeniami z naładowanymi cząstkami

Wiatr słoneczny składa się głównie z protonów i jonów helu, kilku procent naładowanych cząstek o $Z < 10$ i mniejszej ilości ciężkich jąder [78], [79]. Typowe prędkości tych cząstek mieszczą się w zakresie od 50 do 750 km/s [79]. Współczesna hadronoterapia do naświetlania guzów wykorzystuje protony i jony C^+ [19], [21], [22], [25], przy czym prowadzone są ustawiczne badania nad wprowadzeniem wiązek składających się z cięższych hadronów [23]-[26]. Dlatego do badań wybrano następujące jony dodatnie H^+ , H_2^+ , He^+ , He^{++} , C^+ i O^+ , które potencjalnie mogą mieć zastosowanie w wyżej wymienionych dziedzinach.

Najpierw zostaną omówione wyniki zderzeń kationów z tetrahydrofuranem [H6] i furanem [H7], a następnie z pirydyną [H8]. W tym miejscu należy zwrócić uwagę na fakt, iż dysocjacja cząsteczek heterocyklicznych na neutralne, wzbudzone fragmenty pod wpływem zderzeń z jonami dodatnimi nie była dotychczas przedmiotem badań naukowych.

W pracy [H6] przedstawiono wyniki zderzeń wiązek protonów H^+ , kationów węgla C^+ oraz tlenu O^+ z cząsteczką tetrahydrofuranu. Przeprowadzone w [H6] badania wykazały, że zderzenia jonów dodatnich z tetrahydrofuranem prowadzą do powstania tych samych fragmentów rozpadu co fotodysocjacja THFu [H1]. Przy tym stwierdzono, że mechanizm dysocjacji drobiny silnie zależy od użytego kationu, a zróżnicowanie produktów oraz ich natężenia luminescencji są różne dla każdego z użytych pocisków. Wynika to z faktu, że pociski różnią się strukturą zarówno jądrową, jak i elektronową i oprócz wzbudzenia (6a i b) i jonizacji (7) tarczy mogą na nią oddziaływać poprzez reakcje przekazu ładunku (4) i łączenia się w kompleks zderzeniowy (5).

Ponieważ w układzie zderzeniowym $H^+ + THF$ zarejestrowano silną luminescencję linii serii Balmera, $H_\beta - H_0$, pochodzących od wzbudzonego wodoru $H(n)$, gdzie $n=4-9$, oraz bardzo słabą emisję pochodzącą z przejścia $A^2\Delta \rightarrow X^2\Pi$, drobiny CH, w pracy [H6] stwierdzono, że u podłoża istnienia tak intensywnej emisji wzbudzonych atomów wodoru leży głównie reakcja przeniesienia elektronu z tetrahydrofuranu do protonu, a w mniejszym stopniu pozostałe procesy zderzeniowe. Stwierdzenie to znalazło swoje uzasadnienie w analizie stosunków natężeń $H(n=4)$ i $CH(A^2\Delta)$ dla każdego z trzech badanych systemów zderzeniowych (rysunek 7a w [H6]). Założono bowiem, że we wszystkich trzech systemach zderzeniowych rodnik CH

powinien powstać z rozpadu tetrahydrofuranu. W zderzeniach $C^+ + THF$ i $O^+ + THF$ również atomy wodoru muszą zostać oderwane od pierścienia. Zatem jeśli w zderzeniach z protonami wzbudzony wodór pojawia się z neutralizacji i wzbudzenia pocisku wskutek reakcji (4) to $\sigma_{H(n=4)}/\sigma_{CH(A^2\Delta)}$ może charakteryzować rząd wielkości procesu przechwytu ładunku w odniesieniu do innych mechanizmów zderzeniowych. I rzeczywiście dla $C^+ + THF$ i $O^+ + THF$, gdzie zarówno H i CH jest produktem dysocjacji tarczy, wartości $\sigma_{H(n=4)}/\sigma_{CH(A^2\Delta)}$ były o rząd wielkości mniejsze od wartości otrzymanych w przypadku zderzeń $H^+ + THF$. Skoro proces zderzenia kationów węgla i tlenu, znacznie cięższych od protonów, nie indukował efektywnej fragmentacji pierścienia THF'u na produkty H, to wzbudzone atomy wodoru powstałe w zderzeniach z protonami mogą powstać jedynie w wyniku reakcji przechwytu ładunku ujemnego przez ten pocisk. Stwierdzenie to znajduje również poparcie w obliczeniach *ab initio* przeprowadzonych przez Bacchus-Montabonel celem zbadania dynamiki reakcji przekazu ładunku w zderzeniach protonów z deoksyrybozą (dR) i zasadami azotowymi [15], [80]. Obliczenia pokazały [15], że w odległości międzyjądrowej $R = 2,5 \text{ \AA}$ dochodzi do unikania przecięcia (ang. *avoided crossing*) pomiędzy krzywymi energii potencjalnej stanów elektronowych kanału wejściowego $H^+ + dR$ a krzywymi energii potencjalnej stanów elektronowych kanału wyjściowego $H + dR^+$. Stwierdzono [15], że to unikanie przecinania się krzywych potencjalnych powinno efektywnie indukować transfer ładunku. A wynika to stąd, że wraz ze zmniejszaniem odległości międzyjądrowej następuje silna delokalizacja elektronów z tarczy do padającego jonu i ewolucja układu zderzeniowego przebiega wzdłuż diabatycznych krzywych potencjalnych (wprowadzonych przez Landaua i Zenera [81], [82]). W obszarze, w którym obie krzywe zbliżają się na minimalną odległość, ewolucja układu może przebiegać na dwa sposoby [14]. Może dojść do przecięcia krzywych potencjalnych albo ich odpychania. Ponieważ stany diabatyczne mają tę samą symetrię, więc nie mogą się przecinać [14]. Dochodzi wówczas do mieszania stanów elektronowych, uniknięcia przecięcia i układ ewoluuje adiabaticznie ku większym odległościom międzyjądrowym wzdłuż krzywych energii potencjalnej o charakterze mieszanym [14]. W praktyce oznacza to, że punkcie najbliższego zbliżenia zachodzi reorganizacja struktury oddziałującego pocisku i tarczy, gdyż następuje przeskok elektronu z dR na H^+ z utworzeniem atomu wodoru i jonu macierzystego dR^+ . Schlathölter i współpracownicy doświadczalnie wykazali [13], że pociski, których oddziaływanie z molekułą charakteryzują się wysokimi wartościami przekrojów czynnych na reakcję przekazu ładunku, nie inicjują efektywnego rozpadu tej cząsteczki, gdyż w procesie tym większość energii jest zachowana w pocisku a nie w tarczy.

Najbardziej niezwykłą cechą widm luminescencji zarejestrowanych dla $C^+ + THF$ i $O^+ + THF$ było występowanie emisji pochodzącej od atomów węgla wzbudzonych do stanów

$2p3s\ ^1P_1$, $2p4p\ ^1D_2$ i $2p4p\ ^3P$. Fragmenty te nie były obserwowane w zderzeniach z H^+ ani w fotodysocjacji THF'u [H1]. O ile w zderzeniach z kationami tlenu wzbudzone fragmenty C powstają w złożonym, wielociałowym procesie całkowitej dezintegracji pierścienia THF'u, to w przypadku zderzeń z C^+ założono, że atomy węgla mogą dodatkowo powstawać w procesie przeniesienia ładunku. Zatem dla $C^+ + THF$ i $O^+ + THF$ wykonano obliczenia $\sigma_{C(2p3s\ ^1P_1)}/\sigma_{CH(A^2\Delta)}$ i pokazano je na rysunku 7b w [H6]. Przy prędkościach kationów poniżej 63 km/s oba stosunki miały wartości mniejsze niż 1. Dlatego przyjęto, że przy niskich prędkościach mamy do czynienia z reżimem bliskich zderzeń C^+/O^+ z THF'em, w którym procesy zderzeniowe (6) i (7) mogą zachodzić jednocześnie. Powyżej 63 km/s stosunki natężeń w obu systemach zderzeniowych zachowują się w odmienny sposób. Dla $O^+ + THF$ produkcja atomów węgla nadal jest nieefektywna ($\sigma_{C(2p3s\ ^1P_1)}/\sigma_{CH(A^2\Delta)} < 1$), zaś w zderzeniach z C^+ natężenie luminescencji stanu $C(2p3s\ ^1P_1)$ wzrasta o rząd wielkości w stosunku do wartości natężenia luminescencji $CH(A^2\Delta)$. Obserwowany wzrost liczby wzbudzonych atomów węgla wytłumaczono mechanizmem zobojętniania kationów C^+ w reakcji transferu elektronu z cząsteczką tetrahydrofuranu. Taki zneutralizowany kation unosi znaczą część energii [13], przez co wzrasta prawdopodobieństwo jego wzbudzenia do różnych stanów elektronowych. I rzeczywiście w widmie luminescencji wśród emisji różnych produktów zderzeń C^+ z THF'em można zauważyć kilka linii spektralnych wzbudzonego atomu węgla [H6].

W pracy [H6] postawiono hipotezę, że w zderzeniach C^+ z tetrahydrofuranem fragment CH powstaje w wyniku tworzenia się i rozpadu kompleksu $[C-C_4H_8O]^+$ związanego przyciągającą siłą kulombowską pomiędzy ładunkiem jonu węgla i trwałym momentem dipolowym THF'u (1.63 D). Może o tym świadczyć pojawienie się nietypowego, pseudo-rezonansowego piku funkcji wzbudzenia $CH(A^2\Delta)$ (rysunek 5 [H6]). Istnieją doświadczenia, które pokazują [83]-[86], że takie zachowanie się funkcji przekroju czynnego może przemawiać za tworzeniem się przejściowego kompleksu jon-cząsteczka w efekcie oddziaływania elektrostatycznego. Kreacja kompleksu częstokroć zwiększa prawdopodobieństwo otwarcia określonego kanału rozpadu. Wówczas objawia się to natychmiastowym wzrostem przekroju czynnego na tę reakcję. Hipoteza ta znalazła poparcie we wstępnych wynikach obliczeń teoretycznych dla systemu zderzeniowego $C^{2+} + THF$ [87], które wykazały silną delokalizację elektronów pierścienia THF'u w kierunku jonu C^{2+} . Oprócz jedno- i dwuelektronowego transferu ładunku prowadziło to rzeczywistego wiązania pomiędzy atomem tlenu z pierścienia tarczy i pociskiem, sugerując wzrost prawdopodobieństwa utworzenia kompleksu. Wymaga to jednak stosunkowo długiego czasu życia takiego kompleksu. Przy prędkościach rezonansowych, które notabene były stosunkowo

niskie (63 km/s), czas działania kationu na cząsteczkę jest wystarczająco długi (>100 fs), żeby uformować kompleks. Może wówczas dojść do ultraszybkiego transferu wodoru (~ 30 fs [64]) i po rozpadzie kompleksu pojawia się fragment CH. Przy wyższych prędkościach czas oddziaływania między składnikami staje się za krótki, aby mogło dojść do wewnątrzcząsteczkowego przegrupowania atomów. W konsekwencji zmniejsza się prawdopodobieństwo zajścia tej reakcji i formowanie się fragmentu CH staje się nieefektywne. Ma to odzwierciedlenie w znacznym zmniejszeniu przekroju czynnego na ten proces.

W celu określenia kanałów rozpadu tetrahydrofuranu w pracy [H6] przyjęto, że dysocjacja drobiny THF⁺u jest poprzedzona głównie procesami przekazu ładunku (4), tworzenia się kompleksów (5) oraz dysocjacji jonizacyjnej (7), które prowadzą do powstania wzbudzonego jonu THF⁺u. Stwierdzono, że obserwowane fragmenty CH, H i C mogły powstać tylko poprzez rozpad jonu macierzystego tetrahydrofuranu, przy czym prawdopodobne ścieżki fragmentacji powinny być zgodne z rezultatami spektrometrii masowej. Ponieważ wówczas nie istniały żadne pomiary zderzeń kationów z THF⁺em, dlatego do porównania przyjęto widma masowe THF⁺u zderzanego z elektronami [88]. Z pracy tej wynika, że najliczniej występującym produktem tych zderzeń jest kation cyklopropanu $C_3H_6^+$ o stosunku masy do ładunku $m/z=42$. Odpowiadającym mu neutralnym fragmentem jest formaldehyd CH_2O ($m/z=30$). Formaldehyd może rozpaść się na CH, H, C, O, CO i H_2 . Drugim co do ilości zliczeń fragmentem jest kation $C_3H_5^+$ ($m/z=41$), który tworzy się wraz z neutralnym rodnikiem metoksylovym CH_3O ($m/z=31$). Rodnik ten może dalej ulegać fragmentacji prowadząc do obserwowanych fragmentów. Relatywnie liczny fragmentem był jeszcze kation $C_4H_7O^+$ powstały z oderwania od pierścienia jednego z wodorów.

W pracy¹⁰ [H7] przedstawiono wyniki zderzeń protonów H^+ z furanem w zakresie energii 50-1000 eV (98-439 km/s) oraz dodatkowo z cząsteczką tetrahydrofuranu, ponownie przebadaną, ale tym razem w szerszym zakresie energii 20-1000 eV (63-439 km/s) i przy zmniejszonym kroku równym 50 eV. Widma luminescencji w obu systemach zderzeniowych ujawniają silną luminescencję linii serii Balmera, H_β - H_θ , pochodzących od wzbudzonego wodoru $H(n)$, gdzie $n=4-9$, oraz bardzo słabą emisję pochodzącą z przejścia $A^2\Delta \rightarrow X^2\Pi$, drobiny CH (rysunek 2 [H7]). Powyższe porównanie wskazuje na słabą fragmentację obu cząsteczek pod wpływem padających protonów. W oparciu o analizę otrzymanych wartości $\sigma_{H(n=4)}/\sigma_{CH(A^2\Delta)}$ sformułowano tezę [H7], iż mechanizm przekazu ładunku dominuje w

¹⁰ Publikacja [H7] została wyróżniona przez komitet naukowy czasopisma The European Physical Journal D jako EPJ D Highlight..

zderzeniach protonów, a ilościowe różnice biorą się z geometrii układu. Stwierdzenie to znajduje swe uzasadnienie w obliczeniach teoretycznych, które pokazały [15], [89], że reakcja przekazu ładunku jest silnie anizotropowa. Na przykład w zderzeniach $C^{4+}+dR$ przekrój czynny na reakcję przekazu ładunku w orientacji prostopadłego zderzenia był niemalże o rząd wielkości większy niż dla zderzenia w płaszczyźnie deoksyrybozy [15]. Ale już przy bombardowaniu deoksyrybozy protonami zderzenie prostopadle prowadziło do przeszło trzydziestokrotnego wzrostu odpowiedniego przekroju czynnego [15]. Tetrahydrofuran jako uwodorniony analog furanu nie ma już planarnej budowy i składa się głównie z dwóch form konformacyjnych – krzesłkowej i kopertowej [90]. W konsekwencji gęstość elektronowa tej drobiny jest rozłożona w objętości większej niż w przypadku płaskiego furanu, co umożliwia niemalże takie samo oddziaływanie protonu na THF i to w dowolnym kierunku [87]. Przedstawiona własność THF'u wpływa zatem na zwiększenie prawdopodobieństwa przeskoaku elektronu do pocisku. Dlatego stosunek $\sigma_{H(n=4)}/\sigma_{CH(A^2\Delta)}$ dla zderzeń protonów z THF'em przyjmuje większe wartości niż dla zderzeń protonów z furanem.

Ponadto w pracy [H7] zaproponowano całkowicie nową metodę identyfikacji procesu transferu ładunku na tle innych mechanizmów zderzeniowych. Metoda ta bazuje na analizie tzw. dekrementów balmerowskich zdefiniowanych jako stosunki natężeń linii serii Balmera. Zgodnie z mechaniką kwantową natężenia te są odwrotnie proporcjonalne do trzeciej potęgi głównej liczby kwantowej n , zgodnie z relacją $I \sim n^{-3}$ [91]. Na podstawie diagramów wykreślonych w skali logarytmicznej stwierdzono [H7], że $\log(I_{H(m)})$ jest liniową funkcją $\log(n)$ (rysunek 6 w [H7]). Dla każdej energii protonu, do punktów doświadczalnych dopasowano metodą najmniejszych kwadratów proste zgodnie z relacją $\log(I) \sim k \cdot \log(n)$, gdzie współczynnik k był parametrem dopasowania. Założono [H7], że k określa depopulację wyższych stanów wzbudzonych wodoru. Jeśli współczynnik ten jest bliski -3 to atomy wodoru powstały z dysocjacji tarczy, do której doprowadziły procesy (5)-(7). Jeśli k przyjmie wartości mniejsze to będzie oznaczać, że emisja pochodzi od wzbudzonych pocisków, zobojętnionych w procesie przechwyty ładunku (4). Do celów porównawczych analogiczną procedurę przeprowadzono w stosunku do danych otrzymanych w zderzeniach C^++THF i O^++THF [H6]. Następnie wszystkie otrzymane współczynniki depopulacji wykreślono w funkcji energii kationów (rysunek 7 w [H7]). Z analizy wynika, że współczynniki k zależą od energii padających kationów. Jest to widoczne przede wszystkim dla zderzeń z protonami, dla których obsadzenia wyższych stanów wzbudzonych wodoru gwałtownie maleją wraz ze wzrostem energii pocisku $k = -(4,8 \div 7,3)$. Jako prawdopodobne wytłumaczenie tak szybkiego zmniejszania się obsadzeń wyżej położonych poziomów wodoru przyjęto starkowskie mieszanie się stanów energetycznych, które powstaje w wyniku ruchu naładowanej cząstki w

polu magnetycznym Ziemi. W zderzeniach $C^+ + THF$ współczynniki depopulacji również zmniejszają się ze wzrostem energii C^+ , tj. $k = (3,0 \div 4,4)$. Ponieważ w poprzedniej pracy [H6] w zderzeniach $THF^+ + H^+$ i C^+ przy wyższych energiach/prędkościach pocisków obserwowano efekty reakcji transferu elektronu, w pracy [H7] przyjęto, że depopulacja $H(n)$ w tych zderzeniach wynika z faktu dominacji procesu przechwytu ładunku nad innymi mechanizmami. Niemniej jednak wartości k w zderzeniach z kationami węgla były wyższe niż te otrzymane w kolizjach z protonami, wskazując na udział procesów dysocjacyjnych w procesie produkcji $H(n)$. Stwierdzenie to jest zgodne z obserwacją, że w układach, w których atomy wodoru powstają wyłącznie w procesach dysocjacyjnych (tj. $O^+ + THF$ [H6], w fotodysocjacji $THFu$ [H1] i izoksazolu [H2]) zaobserwowano, że zależności natężeń linii serii Balmera w funkcji głównej liczby kwantowej spełniały prawo $I \sim n^{-3}$.

Analiza stosunków natężeń linii balmerowskich (dekrementów balmerowskich) ma obecnie wiele zastosowań, między innymi służy do szacowania ekstynkcji międzygwiazdowej [92], [93], używana jest do diagnostyki plazmy [94] i w badaniach nad jej oddziaływaniem na powierzchnie [95]. Uwzględnienie powyższych wyników zderzeń jonowych i ich wpływu na zmianę natężeń linii serii Balmera może się zatem przyczynić do opracowania coraz bardziej realistycznych modeli teoretycznych przewidujących zjawiska fizykochemiczne w wymienionych aplikacjach.

Uzupełnieniem badań nad przekazem ładunku są prace konferencyjne dotyczące zderzeń He^+ i He^{++} z cząsteczkami furanu i pirydyny [96], [97]. W obu układach zderzeniowych w widmach luminescencji zarejestrowano linie atomowe helu. Obie cząsteczki nie posiadają w swojej strukturze atomów He, zatem powyższa obserwacja dostarcza bezpośredniego dowodu na istnienie reakcji transferu jednego elektronu lub dwóch elektronów z cząsteczki tarczy do padających pocisków He^+ lub He^{++} i prowadzi do wniosku, że jeśli kation nie ma swojego odpowiednika w strukturze pierścienia można jednoznacznie zidentyfikować proces przechwytu ładunku jedno-, dwu- a być może nawet wieloelektronowego.

W pracy [H8], na przykładzie zderzeń pirydyny z kationami: H^+ , H_2^+ , He^+ , He^{++} i O^+ , po raz pierwszy pokazano, że oddziaływanie jon-cząsteczka może prowadzić do izomeryzacji cząsteczki powiązanej z migracją wodoru. W każdym analizowanym układzie zderzeniowym zidentyfikowano luminescencję pasma $A^3\Pi \rightarrow X^3\Sigma^-$ rodnika NH (rysunki 2-4 w [H8]), pomimo, że cząsteczka pirydyny w swojej strukturze nie posiada grupy NH. Identyfikacja emisji tej cząsteczki jest więc dowodem procesu migracji wodoru. W celu zbadania mechanizmu migracji i tworzenia się tego nietypowego fragmentu zarejestrowano szereg widm luminescencji w funkcji energii/prędkości kationów i wyznaczono odpowiednie funkcje

wzbudzenia $\text{NH}(A^3\Pi)$. Krzywe te pokazują ([H8], rysunek 5), że powstawanie wzbudzonych fragmentów $\text{NH}(A^3\Pi)$ zależy od rodzaju użytego kationu i może być selektywnie kontrolowane przez odpowiednie dostrajanie energii/prędkości pocisku. Wynika to stąd, że poszczególne kationy mogą indukować różne procesy zderzeniowe wpływające w odmienny sposób na przegrupowanie atomów w tarczy. W szczególności w pracy [H8] stwierdzono, że oprócz dysocjacji jonizacyjnej i wzbudzeniowej zderzenia z H_2^+ , He^+ , i O^+ mogą prowadzić do powstania tymczasowego kompleksu $[\text{jon-C}_5\text{H}_5\text{N}]^+$. Uwidacznia się to na odpowiadających im przekrojach czynnych $\text{NH}(A^3\Pi)$ (rysunki 5a-5c w [H8]), na których widać przy niskich prędkościach charakterystyczne wąskie rezonanse, o szerokości połówkowej ~ 50 km/s, podobne do piku rezonansowego funkcji wzbudzenia $\text{CH}(A^2\Delta)$ dyskutowanego w przypadku zderzeń $\text{C}^+ + \text{THF}$. Przyjętą interpretację potwierdzają obliczenia teoretyczne [98]-[101], które pokazują, że z powodu obecności wolnej pary elektronowej atomu azotu oraz zdelokalizowanego systemu elektronów π zamkniętych w pętli nad i pod płaszczyzną pierścienia, pirydyna może łatwo koordynować jony metali alkalicznych oraz cząsteczki zawierające atomy z grupy fluorowców zarówno w pozycji tlenu, jak i pierścienia. Ponadto zaobserwowano, że formowanie się kompleksu zależy od masy pocisku: im cięższy pocisk tym mniejsza prędkość jest mu potrzebna do przyłączenia do tarczy. Z kolei funkcja wzbudzenia $\text{NH}(A^3\Pi)$ otrzymana w zderzeniach $\text{H}^+ + \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ma całkowicie odmienny przebieg (rysunek 5d w [H8]). Przede wszystkim nie ma na niej żadnych struktur rezonansowych. Luminescencja pasma $A^3\Pi \rightarrow X^3\Sigma^-$ pojawia się przy prędkości 275 km/s, która jest przynajmniej dwukrotnie wyższa od prędkości progów pojawiania się NH w pozostałych zderzeniach. Powyżej progu przekrój czynny narasta niemalże liniowo. Biorąc pod uwagę powyższe obserwacje oraz uprzednie wyniki dla $\text{H}^+ + \text{THF}/\text{furan}$ stwierdzono, że w przypadku zderzeń $\text{H}^+ + \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ izomeryzacja cząsteczki pirydyny jest poprzedzona jednoelektronowym transferem ładunku.

Na podstawie otrzymanych wyników zaproponowano indukowany jonami mechanizm izomeryzacji i fragmentacji cząsteczki pirydyny prowadzący do powstania wzbudzonych fragmentów NH [H8]. Zakłada on, że kation działa na drobinę poprzez reakcję przekazu ładunku (4), tworzenia się kompleksów (5) oraz dysocjacji jonizacyjnej (7). Przyjęto dodatkowo, że w rozważanym zakresie energii dysocjacja wzbudzeniowa (6) nie odgrywa znaczącej roli we wspomnianym mechanizmie. W oparciu o obliczenia wykonane przez Yim i Choe [75] rozważano izomeryzację kationu pirydyny, w której transfer wodoru następuje z węgla C(2) na przyległy azot. Przyjęto, iż nowa forma izomeryczna implikuje konieczność rozerwania pierścienia poprzez zerwanie pierwszego z wiązań łączących azot z węglem np. C(2)–N(1), a rozcięcie drugiego wiązania C(6)–N(1) uwalnia fragment NH . Zaproponowany

mechanizm został w znacznym stopniu potwierdzony w późniejszej naszej pracy [H4].

4.c.5. Podsumowanie

Podsumowując dotychczasowe rozważania stwierdzić należy, iż cykl prac zatytułowany „*Dysocjacja cząsteczek heterocyklicznych w absorpcji promieniowania i w zderzeniach z jonami*” prezentuje wyniki badań uzyskane przy użyciu metod spektroskopii optycznej oraz obliczeń kwantowo-mechanicznych, które pozwalają na zrozumienie mechanizmów dysocjacji modelowych drobin heterocyklicznych pięcio- i sześcioczłonowych na neutralne fragmenty we wzbudzonych stanach elektronowych, wywołanych działaniem promieniowania synchrotronowego oraz wiązek złożonych z jonów dodatnich. W zakresie rozpatrywanych energii promieniowania synchrotronowego (14-70 eV), jak i w zakresie energii użytych wiązek cząstek naładowanych (5-2000 eV) zaobserwowano silne oddziaływanie promieniowania na powłoki elektronowe badanych cząsteczek. Skutkiem tego oddziaływania są wzbudzenia i jonizacje, które prowadzą do izomeryzacji i dysocjacji tych drobin.

Na podstawie otrzymanych wyników stwierdzono, iż fotodysocjacja w zakresie walencyjnym wymaga wstępnego wzbudzenia cząsteczek heterocyklicznych do stanów nadwzbudzonych, czyli wysoko położonych stanów o charakterze rydbergowskim [H1]-[H5]. Nim taka drobina zdysocjuje na neutralne, wzbudzone fragmenty, może ulegać izomeryzacji powiązanej z migracją atomów wodoru wzdłuż pierścienia [H2]-[H4]. Otwierają się wówczas nowe, nieobserwowane do tej pory ścieżki dysocjacji [H3], [H4], które umożliwiają efektywne rozpady w stosunku do typowych kanałów dysocjacji [H4]. Przy tym, różne ścieżki rozpadu mogą być rezultatem dysocjacji tych samych stanów nadwzbudzonych [H1]-[H5]. Przeprowadzone obliczenia pokazują [H4], że izomeryzacja jest procesem wybiórczym i tylko transfer ściśle określonego atomu wodoru skutkuje powstaniem stabilnych produktów. Ponadto z analizy wykonanej w pracy [H5] wynika, że w procesie fotodysocjacji można generować produkty o selektywnie dobranym obsadzeniu poziomów energetycznych – przestrajając energię wzbudzających fotonów w zakresie nawet kilku elektronowoltów można otrzymać kilkunastoprocentowe różnice populacji. Badania przedstawione w [H4] i [H5] otwierają perspektywy wykorzystania fotodysocjacji do selektywnego kontrolowania reakcji chemicznych.

W przypadku poddania cząsteczek heterocyklicznych działaniu wiązek jonowych zaobserwowano, że zderzenia jonów dodatnich z tymi drobinami [H6]-[H8] prowadzą do powstania tych samych fragmentów rozpadu co fotodysocjacja [H1]-[H5]. Przy czym mechanizm dysocjacji drobin jest uwarunkowany tym jaki kation zostanie użyty w doświadczeniu. Między innymi zależy on od jego masy [H6], [H8], ładunku [96], [97] oraz

energii/prędkości [H6]-[H8]. Wynika to stąd, że poszczególne kationy mogą indukować różne procesy zderzeniowe. W szczególności w prezentowanych pracach [H6]-[H8] opisano mechanizmy powstawania produktów w procesach przekazu ładunku [H6]-[H8], [96], [97] i w reakcjach tworzenia się krótkożyciowych kompleksów zderzeniowych [H6], [H8]. Stwierdzono [H6], [H7], że jeśli kation posiada swojego neutralnego odpowiednika w strukturze cząsteczki tarczy, to w wyniku reakcji przechwytu ładunku gwałtownie wzrasta natężenie fluorescencji wzbudzonego atomu w stosunku do natężeń produktów fragmentacji. Na przykładzie zderzeń furanu i tetrahydrofuranu z protonami [H7] wywnioskowano, że zależności natężeń linii wodoru serii Balmera w funkcji głównej liczby kwantowej nie są zgodne z prawem $I \sim n^{-3}$, oraz zauważono, że przekaz ładunku jest procesem anizotropowym. W przypadku, gdy kation nie ma swojego odpowiednika w strukturze pierścienia można bezpośrednio zidentyfikować proces przechwytu ładunku jedno-, dwu-, a być może i wieloelektronowego [96], [97]. W pracy [H8] po raz pierwszy pokazano, że oddziaływanie jon-cząsteczka może prowadzić do izomeryzacji cząsteczki powiązanej z migracją wodoru. Obserwuje się wówczas powstawanie nietypowych, wzbudzonych rodników (np. $\text{NH}(\text{A}^3\Pi)$), których prawdopodobieństwo tworzenia się silnie zależy od rodzaju użytego kationu i może być selektywnie kontrolowane przez odpowiednie dostrajanie energii/prędkości pocisku. Może to mieć znaczenie w przypadku projektowania efektywnej terapii medycznej z użyciem wiązek hadronów o niskich energiach. Wzbudzone rodniki chemiczne są bowiem silnie reaktywne i z dużą łatwością przekształcają się w reakcjach odrywania atomów (substytucja rodnikowa) lub przenoszenia elektronów (addycja rodnikowa) [7], [77]. Wytworzenie ich większego stężenia w organizmie żywym może zatem wywołać zaburzenia procesów fizjologicznych [7]. Dla przykładu reaktywny rodnik OH, którego powstawanie ostatnio zaobserwowano we fragmentacji THF'u indukowanej zderzeniami z jonami [102], może uszkadzać wszystkie organiczne molekuly komórkowe, w tym DNA [103]. Dlatego rodnik ten może być stosowany do wybiórczego niszczenia komórek rakowych, zwłaszcza, że okres półtrwania OH wynosi tylko 10^{-9} s [103].

Na zakończenie podkreślić należy, że przeprowadzone prace badawcze dotyczące mechanizmów kontrolujących procesy rozpadu cząsteczek biologicznych wychodzą poza tradycyjny schemat doświadczeń, w których produkty zderzenia analizuje się za pomocą spektroskopii masowej. Przedstawione wyniki pogłębiają podstawy poznania rozpatrywanych procesów i stanowią dobrą bazę dla przyszłej weryfikacji poprawności różnych metod obliczeniowych stosowanych do wyznaczania przebiegu dynamiki zderzeniowej oraz struktury wysoko położonych poziomów energetycznych cząsteczek heterocyklicznych.

4.c.5. Piśmiennictwo

- [1] A. G. Suits, *Acc. Chem. Res.* **41**, 873–881(2008)
- [2] J. M. Bowman, A. G. Suits, *Phys. Today* **64** (11), 33 (2011)
- [3] P. Atkins, J. de Paula, *Chemia fizyczna*. Warszawa: Wydawnictwo Naukowe PWN SA (2016)
- [4] H. Haken, H. Ch. Wolf, *Fizyka molekularna z elementami chemii kwantowej*. Warszawa: Wydawnictwo Naukowe PWN (1998)
- [5] J. P. Simons, *Fotochemia i spektroskopia*. Warszawa: Państwowe Wydawnictwo Naukowe (1976)
- [6] E. Wigner, E. E. Witmer, *Z. Phys.* **51**, 859–886 (1928)
- [7] L. Stolarczyk, U. Stolarczyk, *Wolne rodniki*. Warszawa: Państwowe Wydawnictwo „Wiedza Powszechna” (1973)
- [8] R. L. Platzman, *Rad. Res.* **17**, 419 (1962)
- [9] R. L. Platzman, *Vortex* **23**, 372 (1962)
- [10] Y. Hatano, *Phys. Rep.* **313**, 109 (1999)
- [11] R. S. Freund, *High-Rydberg molecules*. In *Rydberg States of Atoms and Molecules*. Edited by R. F. Stebbing, F. B. Dunning. Cambridge: Cambridge University Press (1983)
- [12] H. Massey, *Zderzenia atomowe i cząsteczkowe*. Warszawa: Państwowe Wydawnictwo Naukowe (1982)
- [13] T. Schlathölter, F. Alvarado, S. Bari, R. Hoekstra, *Phys. Scr.* **73**, C113–C117 (2006)
- [14] R. Drozdowski, *Wzbudzanie atomów He w zderzeniach z jonami w zakresie energii pośrednich*, Gdańsk: Wydawnictwo Uniwersytetu Gdańskiego (2004)
- [15] M.-C. Bacchus-Montabonel, *J. Phys. Chem. A* **118**, 6326–6332 (2014)
- [16] W. I. Axford, *The Interaction of the Solar Wind With the Interstellar Medium in Solar Wind*. Edited by Charles P. Sonett, Paul J. Coleman, and John M. Wilcox. Washington, Scientific and Technical Information Office, National Aeronautics and Space Administration, s. 609 (1972)
- [17] P. Bogen, E. Hintz, *Plasma edge diagnostics using optical methods*, in *Physics of plasma-wall interactions in controlled fusion*. Edited by D. E. Post, R. Behrisch. New York, Plenum Press, s. 211 (1986)
- [18] W.W. Gibbs, *Świat Nauki*, Grudzień nr 12 (**304**), s. 28-35 (2016)
- [19] R. R. Allison, C. Sibata, R. Patel, *Future Oncology* **9**, 493-504 (2013)
- [20] L. Sanche, *Eur. Phys. J. D* **35**, 367–390 (2005)
- [21] A. Yogo, K. Sato, M. Nishikino, M. Mori, T. Teshima, H. Numasaki, M. Murakami, Y. Demizu, S. Akagi, *in Appl. Phys. Lett.* **94**, 181502 (2009)
- [22] H. Tsujii, T. Kamada, M. Baba, H. Tsuji, H. Kato, S. Kato, S. Yamada, S. Yasuda, T. Yanagi, H. Kato, R. Hara, N. Yamamoto, J. Mizoe, *New J. Phys.* **10**, 075009 (2008)
- [23] J. S. Loeffler, M. Durante, *Nature Reviews Clinical Oncology* **10**, 411-424 (2013)
- [24] D. Schulz-Ertner, O. Jäkel, W. Schlegel, *Seminars in Radiation Oncology* **16**, 249-259 (2006)
- [25] U. Amaldi, G. Kraft, *Rep. Prog. Phys.* **68**, 1861–1882 (2005)
- [26] H. Terato, R. Tanaka, Y. Nakaarai, T. Nohara, Y. Doi, S. IWai, R. Hirayama, Y. Furusawa, H. Ide, *J. Radiat. Res.* **49**, 133-146 (2008)
- [27] T. Schlathölter, R. Hoekstra, R. Morgenstern, *Int. J. Mass Spectrom.* **233**, 173–179 (2004)
- [28] J. de Vries, R. Hoekstra, R. Morgenstern, T. Schlathölter, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 053401 (2003)
- [29] Z. Deng, I. Bald, E. Illenberger, M. A. Huels, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 153201 (2005)
- [30] R. H. Duncan Lyngdoh, H. F. Schaefer III, *Acc. Chem. Res.* **42**, 563–572 (2005)
- [31] S. Maclot, M. Capron, R. Maisonne, A. Lawicki, A. Mery, J. Rangama, J.-Y. Chesnel, S.

- Bari, R. Hoekstra, T. Schlathölter, i inni *ChemPhysChem* **12**, 930–936 (2011)
- [32] E. Alizadeh, L. Sanche, *Chem. Rev.* **112**, 5578 (2012)
- [33] E. Alizadeh, T. M. Orlando, L. Sanche, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **66**, 379 (2015)
- [34] B. Boudaïffa, P. Cloutier, D. Hunting, M. A. Huels, L. Sanche, *Science* **287**, 1658 (2000)
- [35] Prezentacja: *NASA's Journey To Mars: Pioneering Next Steps in Space Exploration*. www.nasa.gov/sites/default/files/atoms/files/journey-to-mars-next-steps-20151008_508.pdf Dostęp 15-07-2017.
- [36] K. C. Prince, R. R. Blyth, R. Delaunay, M. Zitnik, J. Krempasky, J. Slezak, R. Camilloni, L. Avaldi, M. Coreno, G. Stefani, C. Furlani, M. de Simone, S. Stranges, J. Synchrotron Radiat. **5**, 565 (1998)
- [37] M. Coreno, M. de Simone, M. Danailov, R. Richter, A. Kivimäki, M. Zitnik, K. C. Prince, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **144–147**, 39 (2005)
- [38] S. Fliszar, *Atomic Charges, Bond Properties, and Molecular Energies*. Willey (2008)
- [39] Ch. Ottinger, *Electronically chemiluminescent ion-molecule exchange reactions*, in *Gas Phase Ion Chemistry*. M. Bowers Ed. Academic Press, New York, Vol. 3, 249 (1984)
- [40] A. Ehbrecht, A. Kowalski, Ch. Ottinger, *Chem. Phys. Lett.* **284**, 205 (1998)
- [41] C. H. Klute, and W. D. Walters, *J. Am. Chem. Soc.* **68**, 506 (1946)
- [42] A. Lifshitz, M. Bidani, and S. Bidani, *J. Phys. Chem.* **90**, 3422 (1986)
- [43] J. Kramer, *J. Phys. Chem.* **86**, 26 (1982)
- [44] A. A. Scala and W. J. Rourke, *J. Photochem.* **37**, 281 (1987)
- [45] A. A. Scala, E. W.-G. Diau, Z. H. Kim, and A. H. Zewail, *J. Chem. Phys.* **108**, 7933 (1998)
- [46] S.-H. Lee, *PhysChemChemPhys.* **12**, 2655 (2010)
- [47] S. SenGupta, H. P. Upadhyaya, A. Kumar, P. D. Naik, and P. Bajaj, *J. Chem. Phys.* **122**, 124309 (2005)
- [48] A. Lifshitz, D. Wohlfeiler, *J. Phys. Chem.* **96** 4505 (1992)
- [49] I. Linert, I. Lachowicz, T. J. Wąsowicz, M. Zubek, *Chem. Phys. Lett.* **498**, 27 (2010)
- [50] G. E. Davico, *J. Phys. Org. Chem.* **18**, 434–440 (2005)
- [51] C. M. Nunes, I. Reva, T. M. V. D. Pinho e Melo, R. Fausto, T. Šolomek, and T. Bally, *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 18911 (2011)
- [52] W. Fuß, W. E. Schmid, Trushin, S. A., *Chem. Phys.* **316**, 225–234 (2005)
- [53] H. Xu, Marceau, C.; Nakai, K.; Okino, T.; Chin, S.-L.; Yamanouchi, K., *J. Chem. Phys.* **133**, 071103 (2010)
- [54] D. R. Killelea, V. L. Campbell, N. S. Shuman, A. L. Utz, *Science* **319**, 790–793 (2008)
- [55] A. C. Davis, N. Tangprasertchai, J. S. Francisco, *Chem. - Eur. J.* **18**, 11296 (2012)
- [56] T. Okino, Y. Furukawa, P. Liu, T. Ichikawa, R. Itakura, K. Hoshina, K. Yamanouchi, H. Nakano, *Chem. Phys. Lett.* **423**, 220–224 (2006)
- [57] K. Hoshina, Y. Furukawa, T. Okino, K. Yamanouchi, *J. Chem. Phys.* **129**, 104302 (2008)
- [58] H. Xu, T. Okino, Yamanouchi, K. *J. Chem. Phys.* **131**, 151102 (2009)
- [59] H. Xu, T. Okino, i inni, *Chem. Phys. Lett.* **484**, 119–123 (2010)
- [60] Y. H. Jiang, A. Rudenko, i inni, *Phys. Rev. Lett.* **105**, 263002 (2010)
- [61] M. E.-A. Madjet, O. Vendrell, R. Santra, *Phys. Rev. Lett.* **107**, 263002 (2011)
- [62] K. Hoshina, H. Kawamura, M. Tsuge, M. Tamiya, M. Ishiguro, *J. Chem. Phys.* **134**, 064324 (2011)
- [63] P. M. Kraus, M. C. Schwarzer, Schirmel, N.; Urbasch, G.; Frenking, G.; Weitzel, K.-M. *J. Chem. Phys.* **134**, 114302 (2011)
- [64] S. Maclot, D. G. Piekariski, Domaracka, A.; Mery, A.; Vizcaino, V.; Adoui, L.; Martín, F.; Alcamí, M.; Huber, B. A.; Rousseau, P.; Diaz-Tendero, S, *J. Phys. Chem. Lett.* **4**, 3903–3909 (2013)
- [65] H. Wu, S. Zhang, J. Zhang, Y. Yang, L. Deng, T. Jia, Z. Wang, Z. Sun, *J. Phys. Chem. A* **119**, 2052–2057 (2015)
- [66] D. R. Lide (ed), *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. Boca Raton, FL: CRC Press

- (2004)
- [67] S. Salzmann, M. Kleinschmidt, J. Tatchen, R. Weinkauff, C. M. Marian, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10**, 380 (2008)
 - [68] J. Wei, J. Riedel, A. Kuczmam, F. Renth, F. Temps, *Faraday Discuss.* **127**, 267 (2004)
 - [69] M. N. R. Ashfold, G. A. King, D. Murdock, M. G. D. Nix, T. A. A. Oliver, A. G. Sage, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12**, 1218-1238 (2010)
 - [70] A. L. Sobolewski, W. Domcke, C. Dedonder-Lardeux, C. Jouvet, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **4**, 1093 (2002)
 - [71] J. Wei, J. Riedel, A. Kuczmam, F. Renth, F. Temps, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **5**, 315 (2003)
 - [72] H. Lippert, H.H. Ritze, I.V. Hertel, W. Radloff, *ChemPhysChem* **5**, 1423 (2004)
 - [73] M. Sainsbury, *Chemia związków heterocyklicznych*. Warszawa: Wydawnictwo Naukowe PWN (2009)
 - [74] M. Baumann, I. R. Baxendale, Beilstein J. Org. Chem. **9**, 2265 (2013)
 - [75] M. K. Yim, J. C. Choe, *J. Phys. Chem. A* **115**, 3087 (2011)
 - [76] S. W. Wren, K. M. Vogelhuber, J. M. Garver, S. Kato, L. Sheps, V. M. Bierbaum, W. C. Lineberger, *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 6584-6595 (2012)
 - [77] J. McMurry, *Chemia organiczna*. Warszawa: Wydawnictwo Naukowe PWN (2003)
 - [78] C. Zeitlin, *i inni*. *Science* **340**, 1080 (2013)
 - [79] U. Feldman, E. Landi, N. A. Schwadron, *On the sources of fast and slow solar wind*. *J. Geophys. Res.* **110**, A07109 (2005)
 - [80] M.-C. Bacchus-Montabonel, *Looking at Radiation Damage on Prebiotic Building Blocks*. *J. Phys. Chem. A* **117**, 14169-1417 (2013)
 - [81] L. D. Landau, *Phys. Z. Sowjetunion* **2**, 46 (1932)
 - [82] C. Zener, *Proc. Roy. Soc. Ser. A* **137**, 696 (1932)
 - [83] R. D. Bowen, *Acc. Chem. Res.* **24**, 364-371 (1991)
 - [84] A. Gappa, E. Herpers, R. Herrmann, V. Huelsewede, W. Kappert, M. Klar, W. Kirmse, *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 12096-12106 (1995)
 - [85] W. Ijaz, Z. Gregg, G. L. Barnes, *J. Phys. Chem. Lett.* **4**, 3935-3939 (2013)
 - [86] C.-C. Shen, T.-T. Tsai, J.-W. Ho, Chen, Y.-W.; Cheng, P.-Y. *J. Chem. Phys.* **141**, 171103 (2014)
 - [87] E. Erdmann, M. Łabuda, *J. Phys.: Conf. Ser.* **635**, 022097 (2015)
 - [88] M. Dampc, E. Szymanska, B. Mielewska, M. Zubek, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **44**, 055206 (2011)
 - [89] M.-C. Bacchus-Montabonel, M. Łabuda, Y. S. Tergiman, J. E. Sienkiewicz, *Phys. Rev. A* **72**, 052706 (2005)
 - [90] M. Zubek, M. Dampc, I. Linert, T. Neumann, *J. Chem. Phys.* **135**, 134317 (2011)
 - [91] H.E. Bethe, E.E. Salpeter, *Quantum Mechanics of One- and Two-Electron Atoms*. New York: Plenum Publishing Corporation (1977)
 - [92] A. Dominguez, *i inni* *Astrophys. J.* **763**, 145 (2013)
 - [93] G. La Mura, L.C. Popovic, S. Ciroi, P. Rafanelli, D. Ilic, *Astrophys. J.* **671**, 104 (2007)
 - [94] W. Songbai, L. Guangjiu, L. Dongping, Y. Size, *Plasma Sci. Technol.* **16**, 219 (2014)
 - [95] Yu.A. Lebedev, I.L. Epstein, E.V. Yusupova, *High Temp.* **52**, 150 (2014)
 - [96] T.J. Wąsowicz, B. Pranszke, *J. Phys.: Conf. Ser.* **635** 032055 (2015)
 - [97] T.J. Wąsowicz, *J. Phys.: Conf. Ser.* **635** 032114 (2015)
 - [98] V. Sladek, P. Skorna, P. Poliak, V. Lukes, *Chem. Phys. Lett.* **619**, 7-13 (2015)
 - [99] R. Amunugama, M. T. Rodgers, *Int. J. Mass Spectrom.* **195-196**, 439-457 (2000)
 - [100] Wang, Z.; Zheng, B.; Yu, X.; Li, X.; Yi, P. *J. Chem. Phys.* **132**, 164104 (2010)
 - [101] J. Wu, H. Yan, Y. Jin, G. Dai, A. Zhong, *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **944**, 70 (2010)
 - [102] T.J. Wąsowicz, B. Pranszke, *Zesz. Nauk. Akad. Morskiej w Gdyni* **96**, 134 (2016)
 - [103] R. Oliński, M. Jurgowiak, *Acta Angiologica* **8**, 37 (2002)

5. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo - badawczych

Wykaz szczegółowy opublikowanych prac naukowych oraz osiągnięć dydaktycznych, współpracy naukowej i popularyzacji nauki zamieszczono w Załączniku nr 3.

5.A. Przebieg pracy naukowej

5.A.1. Przed uzyskaniem stopnia doktora

Po ukończeniu Technikum Elektrycznego o specjalności Elektromechanika Ogólna w 1997r. rozpocząłem studia wyższe na Wydziale Matematyki, Fizyki i Informatyki Uniwersytetu Gdańskiego (UG). Studia ukończyłem w 2002 roku uzyskując dyplom magistra fizyki z informatyką. Pracę magisterską wykonałem pod kierunkiem prof. dra hab. Roberta Głębockiego. Jeszcze przed ukończeniem studiów w styczniu 2002r., z rekomendacji dra hab. Jerzego Kweli prof. UG, rozpocząłem pracę w Instytucie Fizyki Doświadczalnej UG. Tam też, pracując na stanowisku specjalisty, prowadziłem badania, które stały się podstawą mojej rozprawy doktorskiej. Dysertację doktorską pt: „Badania struktury linii i prawdopodobieństw przejść promienistych w widmie ołowiu”, której promotorem był prof. Jerzy Kwela, obroniłem w 2006 roku. Badania te dotyczyły spektroskopii atomowej wysokiej zdolności rozdzielczej. Aparaturę spektralną stanowił interferometr Fabry-Perota ze spektrografem siatkowym wyposażonym w linijkę CCD jako detektor. W interpretacji spektrogramów wykorzystywałem technikę symulacji numerycznej. Celem pracy był pomiar i analiza struktury nadsubtelnej i izotopowej „dozwolonych” i „wzbronionych” linii widmowych¹¹ atomu i jonu ołowiu. Pomiar rozkładu natężeń w strukturze nadsubtelnej linii elektrycznych dipolowych E1 przeprowadzony dla izotopu ^{207}Pb umożliwił wyznaczenie wartości stałych oddziaływania magnetycznego dipolowego A dla szeregu poziomów atomu ołowiu. Tego typu pomiary przeprowadzone dla linii E1 posiadających strukturę izotopową wynikającą z zastosowania próbki ołowiu o naturalnym składzie izotopowym umożliwiły określenie przesunięć izotopowych, z analizy których otrzymano informację zarówno o strukturze elektronowej, jak i jądrowej atomu i jonu ołowiu. Ponadto używając wpół empirycznych metod obliczeniowych podjęto próbę weryfikacji teoretycznej otrzymanych wyników doświadczalnych. Ołów stanowi przykład atomu złożonego, dla którego występują problemy teoretyczne związane z jednoczesnym opisem złożonych efektów relatywistycznych i korelacyjnych. Analiza publikowanych teoretycznych prawdopodobieństw przejść pokazuje, że wielkości te zwykle dobrze zgadzają się z doświadczeniem w przypadku silnych linii rezonansowych, natomiast często zawodzą w przypadku mało intensywnych przejść multipolowych pomiędzy leżącymi

¹¹ Za linie dozwolone, przyjęło się uważać linie pochodzące od promieniowania elektrycznego dipolowego E1 (tj. promieniowania dominującego w obszarze częstości optycznych). Linie wzbronione, zwane również multipolowymi, wywodzą się od promieniowania E2, M1 oraz M1+E2.

blisko siebie stanami o tej samej parzystości, gdzie niewielkie nawet modyfikacje w funkcjach falowych powodują drastyczne zmiany wartości obliczanych elementów macierzowych. Pomiar struktury linii multipolowych typu $M1+E2$, szczególnie trudnych do otrzymania w warunkach laboratoryjnych, doprowadził do oszacowania wartości domieszki promieniowania elektrycznego kwadrupolowego $E2$, która jest bardzo czułym testem jakości obliczeń teoretycznych. Przed doktoratem powstało sześć prac związanych z tą problematyką [II.A.13]-[II.A.16] oraz [II.B.10], [II.B.11].

5.A.2. Po uzyskaniu stopnia doktora

Wyżej zaprezentowana tematyka badań również po uzyskaniu stopnia doktora stanowiła ważny kierunek moich zainteresowań naukowych, czego dowodem są artykuły opublikowane po 2006 roku [II.A.6]-[II.A.8], [II.A.10], [II.A.11]. W tym miejscu należy dodać, że w okresie wykonywania doktoratu, a także po jego zakończeniu, poza nakreślonym nurtem zainteresowań, uczestniczyłem także w badaniach efektu Starka atomów helu umieszczonych w bardzo silnym polu elektrycznym o natężeniu sięgającym wartości $E=1,635$ MV/cm. Badania te prowadziłem w kooperacji z grupą profesora Laurentiusa Windholza z Uniwersytetu Technicznego w Grazu (Austria), do którego w ramach tej współpracy wyjechałem na krótkoterminowy staż naukowy. Współpraca zaowocowała opublikowaniem serii czterech prac [II.A.2], [II.A.9], [II.A.12], [II.B.9], w których zmierzone rozszczepienia starkowskie linii widmowych helu porównano z obliczeniami energii stanów w funkcji zewnętrznego pola elektrycznego. W obliczeniach podczas diagonalizacji hamiltonianu uwzględniono mieszanie wszystkich stanów z powłok o $n=1-11$. Dzięki temu otrzymano bardzo dobrą zgodność obliczeń z pomiarami przesunięcia starkowskiego linii widmowych He dla natężeń pola elektrycznego aż do 1,635 MV/cm. Ponadto w pracach tych wyznaczono doświadczalnie i teoretycznie punkty antykrzyżowania się poziomów singlet-triplet, należących do jednej powłoki dla $n=3-7$.

Po podjęciu zatrudnienia w 2008 roku w Politechnice Gdańskiej w Katedrze Fizyki Zjawisk Elektronowych włączyłem się w prace doświadczalne zespołu profesora Mariusza Zubka. Przy zastosowaniu elektronowej spektroskopii zderzeniowej początkowo badałem procesy dysocjacji i fragmentacji heterocyklicznych cząsteczek pięciocłonowych (tj. isoksazolu, pirolu), a w szczególności identyfikowałem produkty rozpadu i mierzyłem całkowite przekroje czynne na emisję oraz energie pojawiania się fragmentów powstałych w wyniku zderzenia badanej cząsteczki z elektronami (prace [II.A.4], [II.A.5]).

Z początkiem 2010 roku, w wyniku nawiązanej współpracy z grupą naukową linii GasPhase (Laboratorium Promieniowania Synchrotronowego Elettra w Trieście, Włochy), a

w szczególności z doktorami Marcello Coreno i Anttim Kivimakim (obecnie Uniwersytet Oulu), poszerzyłem powyższą tematykę o badanie wpływu promieniowania synchrotronowego na pięcio- i sześcioczłonowe cząsteczki heterocykliczne oraz drobiny występujące w środowisku naturalnym. W ramach aplikowanych przeze mnie projektów¹² (II.G.1-II.G.6) kilkakrotnie wyjeżdżałem na badania do Elettry. Do tej pory, współpraca ta zaowocowała pomiarem procesów fizykochemicznych prowadzących do rozpadu szeregu molekuł pierścieniowych (prace [H1]-[H5], [II.B.2], [II.B.5], [II.B.8]) oraz dodatkowo trójatomowych drobin CO₂ (prace [II.A.1], [II.A.3], [II.B.4]).

W związku z tym, że w ostatnim dziesięcioleciu badane są i rozwijane techniki medyczne związane z hadronoterapią oraz coraz bardziej realna staje się załogowa misja na Marsa, istnieje ogromne zapotrzebowanie na szereg wyników eksperymentalnych dotyczących wpływu hadronów na materiał biologiczny. Dlatego w 2013 roku nawiązałem współpracę z dr hab. Bogusławem Pranszke z Uniwersytetu Gdańskiego (obecnie profesorem na Akademii Morskiej w Gdyni) w celu zbadania mechanizmów rozpadu cząsteczek heterocyklicznych pod wpływem padających jonów (prace [H6]-[H8], [II.B.1], [II.B.6], [II.B.7]). W ramach tej współpracy zbadano również zderzenia kationów molekularnych z cząsteczkami heterocyklicznymi. Uznano, że złożoność pojawiających się procesów jest na tyle duża, iż interpretacja tych rezultatów musi opierać się na solidnych obliczeniach teoretycznych. Dlatego nawiązałem współpracę z lokalną grupą teoretyków kierowaną przez dr inż. Martę Łabudę. Wyniki doświadczalne i teoretyczne są w trakcie analizy.

Otrzymane rezultaty badań były wielokrotnie prezentowane przeze mnie na konferencjach międzynarodowych i krajowych (III.B.1-III.B.30). Na dzień dzisiejszy mój dorobek publikacyjny obejmuje 35 pozycji, w tym 24 artykuły opublikowane w uznanych czasopismach naukowych z tzw. listy filadelfijskiej (JCR). Przed uzyskaniem stopnia doktora opublikowałem 8 prac (5 JCR), zaś po – ukazało się 27 artykułów (19 JCR). Ponadto napisałem kilkadziesiąt recenzji do uznanych czasopism z listy filadelfijskiej (III.K.1- III.K.6).

5.A.3. Obecna działalność naukowa i plany na przyszłość

Obecnie prowadzona praca naukowa jest zarazem naturalną kontynuacją dotychczasowej tematyki, jak i jej znaczącym rozszerzeniem o badanie całkowicie nowych zjawisk wynikających z oddziaływania promieniowania na atomy i cząsteczki. Poznanie tych mechanizmów jest możliwe przy wykorzystaniu innowacyjnych technik doświadczalnych.

¹² Trzykrotnie byłem autorem i kierownikiem projektu, a kolejne trzy razy współautorem i głównym wykonawcą.

Pierwszy kierunek nowych badań ma na celu prześledzenie dynamiki rozpadu cząsteczek heterocyklicznych na wzbudzone fragmenty z jednoczesnym określeniem powiązań zachodzących między poszczególnymi kanałami fragmentacji. Przebieg tych mechanizmów może być doświadczalnie ustalony przy zastosowaniu technik koincydencyjnych. Do realizacji tego przedsięwzięcia zaprojektowałem i wykonałem na PG układ detekcji składający się z rozdzielacza wiązki (ang. *beamsplitter*), dwóch ramion z komórkami, w których można instalować filtry interferencyjne różnego typu i rozmiaru. Na zakończeniu każdego ramienia zamocowano fotopowielacz o żądanych parametrach. System ten połączony z przetwornikiem czasowo-cyfrowym (ang. *time-to-digital converter*) pozwala rejestrować koincydencje pomiędzy fotonami pochodzącymi z dwóch dowolnych przejść optycznych. Takie podejście wychodzi poza zwyczajowy schemat doświadczeń, w których analizuje się koincydencje typu: elektron-elektron, elektron-foton, elektron-jon lub jon-jon. Poszukiwane procesy są ekstremalnie trudne do pomiaru i wymagają efektywnego źródła inicjującego reakcję rozpadu drobiny. Dlatego cały układ przetransportowano do Elettry i przetestowano w ramach projektu PC 20145346 (II.G.3). W eksperymencie tym zbadano fotowzbudzenie i relaksację rdzeniowych stanów rezonansowych $2p^{-1}3s^23p^6nl$ ($n = 3, 4, 5$; $l = s, d$) atomu argonu leżących poniżej progów jonizacji $Ar^+(^2P_{3/2})$ i $Ar^+(^2P_{1/2})$. System umożliwił pomiar koincydencji pomiędzy fotonami przejść optycznych tworzących dwie kaskady, a mianowicie $3s^23p^4(^1D)5s(^2D) \rightarrow 3s^23p^4(^1D)4p(^2F) \rightarrow 3s^23p^4(^1D)4s(^2D)$ (393→459nm) i $3s^23p^4(^1D)4d(^2F) \rightarrow 3s^23p^4(^1D)4p(^2F) \rightarrow 3s^23p^4(^1D)4s(^2D)$ (393→459nm). Manuskrypt prezentujący aparaturę i otrzymane rezultaty jest w przygotowaniu. Należy dodać, że obecnie trwają prace nad zaadaptowaniem wyżej wspomnianego systemu detekcji do trochoidalnego spektrometru elektronowego znajdującego się w naszej Pracowni Spektroskopii Elektronowej.

W drugim nurcie moich nowych zainteresowań naukowych znajduje się problematyka generowania i identyfikowania produktów fotofragmentacji znajdujących się w wysoko wzbudzonych stanach rydbergowskich (HR, $n > 22$). Idea tych badań opiera się na założeniu, że fotodysocjacja jonizacyjna przy krawędziach C1s, O1s, N1s ($E > 250$ eV) może prowadzić do powstania fragmentów HR w wyniku post kolizyjnego ultraszybkiego procesu przechwyty elektronów Auger'a. Z kolei w zakresie walencyjnym (20-200 eV) przypuszczamy, że stany rydbergowskie ($val^{-2}HR^1$) mogą być obsadzone jako korelacyjne stany satelitarne w procesie zwanym „wstrząsaną fotojonizacją” (ang. *shake-up photoionization*). Tego typu fragmenty mogą być zidentyfikowane przy użyciu techniki spektroskopowej NEXAFS ($E > 250$ eV) i mającego zastosowanie w pomiarach koincydencji elektron-jon i jon-jon spektrometru PEPICO zmodyfikowanego w taki sposób, że przed analizator czasu przelotu wbudowano układ służący do dodatkowej jonizacji produktów rozpadu przy użyciu impulsowego pola

elektrycznego. W ramach kierowanych przeze mnie projektów badawczych II.G.1 i II.G.2 zrealizowałem dwa eksperymenty, które pozwoliły zweryfikować powyższą koncepcję w odniesieniu do fotojonizacji cząsteczek trójatomowych H_2O i CO_2 przy krawędziach C1s i O1s (praca [II.A.1]) oraz otrzymałem wstępne rezultaty dla izoksazolu. Nawiązałem współpracę z doktorem Ivanem Ljubiciem (Ruđer Bošković Institute), który zapewni teoretyczną interpretację otrzymanych wyników. W celu kontynuacji badań planuję złożyć do Elettrey następny wniosek grantowy.

Wspólnie z Anttim Kivimakim (Uniwersytet Oulu) planujemy przeprowadzić serię eksperymentów na nowo powstałej linii FinEstBeaMS synchrotronu MAX Lab. IV. Doświadczenia będą dotyczyły pomiarów koincydencji jon dodatni – jon ujemny powstałych w procesach fragmentacji cząsteczek wieloatomowych indukowanych miękkim promieniowaniem rentgenowskim.

Kolejnym kierunkiem badań będzie spektroskopia fotoelektronów. Kierowany przeze mnie Zespół Spektroskopii Elektronowej w kwietniu br. zakończył składanie odpowiedniego spektrometru. Urządzenie to pozwoli badać poziomy energetyczne z zakresu walencyjnego molekularnych tarcz w fazie gazowej, a po niewielkich modyfikacjach również powierzchni. W planach jest podłączenie spektrometru do linii badawczej polskiego synchrotronu „Solaris”.

5.B. Działalność dydaktyczno-organizacyjna

W ramach pensum dydaktycznego prowadzę wykład z Fizyki I dla studentów Wydziału Mechanicznego, kierunku Zarządzanie i Inżynieria Produkcji (studia I-go stopnia). Ponadto, od 2008 roku prowadzę ćwiczenia dla studentów Wydziału Mechanicznego w zakresie Fizyki I oraz Repetytorium z fizyki (studia I-go stopnia). Prowadziłem też zajęcia na pracowni fizycznej do przedmiotu Fizyka I i Fizyka II dla studentów Wydziałów: Chemicznego oraz Mechanicznego. Dla studentów fizyki (wszystkich specjalności na I i II stopniu studiów) przeprowadziłem trzy wykłady fakultatywne i seminarium z Astrofizyki Współczesnej. W ramach tych kursów studenci mogli zapoznać się z najnowszymi osiągnięciami współczesnej astronomii obserwacyjnej, a także z teoriami względności: szczególną i ogólną, modelami kosmologicznymi, modelem „wielkiego wybuchu”, czy też modelem standardowym budowy materii. Na studiach II stopnia Inżynierii Biomedycznej nauczam „Spektroskopii optycznej w medycynie”. Uzupełnieniem wykładu jest obowiązkowy projekt laboratoryjny w Pracowni Spektroskopii Elektronowej. Przygotowując się do tego przedmiotu studenci mogą korzystać z napisanego przeze mnie skryptu (nieopublikowanego). Oddzielną grupę zajęć stanowią wykłady i ćwiczenia z zakresu „Fizyki falowej” i „Astronomii” prowadzone przeze mnie na

Podyplomowym Studium Fizyki dla Nauczycieli. Ponadto byłem opiekunem naukowym czterech prac dyplomowych inżynierskich i jednej pracy magisterskiej. Oprócz obowiązków dydaktycznych popularyzowałem fizykę wygłaszając wielokrotnie wykłady popularno-naukowe dla uczniów szkół gimnazjalnych i liceów w ramach Targów Akademia, Bałtyckiego Festiwalu Nauki oraz sobotnich „otwartych” wykładów PTF. Od sześciu lat organizuję Sobotnie Otwarte Wykłady PTF Politechniki Gdańskiej.

Od początku mojej kariery zawodowej brałem czynny udział w pracach organizacyjnych. Byłem współorganizatorem siedmiu międzynarodowych konferencji naukowych (III.C.1-III.C.7). W efekcie tego jestem współredaktorem dwóch tomów z artykułami pokonferencyjnymi oraz jednej książki ze streszczeniami (II.C.1-C.3). Obecnie jestem członkiem komitetu organizacyjnego „XII-ego Krajowego Sympozjum Użytkowników Promieniowania Synchronotrowego KSUPS'17”, które odbędzie się w Gdańsku w dniach 4-7 września bieżącego roku.

Ponadto aktywnie uczestniczę w życiu Uczelni. W 2016 roku zostałem powołany do Zespołu ds. promocji Wydziału Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej Politechniki Gdańskiej. W wyborach uzyskałem też Mandat Elektora Uczelnianego Kolegium Elektorów oraz Mandat Elektora Wydziałowego Kolegium Elektorów – oba na kadencję 2016-2020. Od 2015 roku kieruję Zespołem Spektroskopii Elektronowej. Od pięciu lat jestem przedstawicielem Dziekana WFTiMS ds. praktyk. W latach 2012-2013 byłem członkiem Zespołu ds. Opracowania Systemu Identyfikacji Wizualnej Politechniki Gdańskiej, którego celem było zaprojektowanie i wprowadzenie spójnego Systemu Identyfikacji Wizualnej PG. W latach 2005-2007 reprezentowałem pracowników niebędących nauczycielami akademickimi w Radzie Wydziału Matematyki, Fizyki i Informatyki Uniwersytetu Gdańskiego.

Jestem członkiem krajowych i międzynarodowych stowarzyszeń naukowych (III.E.1-III.E.5). Angażuję się w prace Gdańskiego Oddziału Polskiego Towarzystwa Fizycznego. W tym roku zostałem wybrany na Sekretarza Oddziału na czwartą kadencję. Nadto, nieprzerwanie już piątą kadencję pełnię funkcję korespondenta Oddziału. W ramach tego stanowiska napisałem dwanaście notatek do Postępów Fizyki oraz Forum Akademickiego (III.F.10a-III.F.10l).

Tomasz J. Wąsowicz