



**POLITECHNIKA  
GDAŃSKA**

WYDZIAŁ FIZYKI TECHNICZNEJ  
I MATEMATYKI STOSOWANEJ

## Streszczenie rozprawy doktorskiej

*Teoretyczne badania procesów rozpadu neutralnej i zjonizowanej cząsteczki furanu*

autor: mgr inż. Ewa Erdmann

opiekun naukowy: prof. dr hab. Józef E. Sienkiewicz, prof. zw. PG

promotor pomocniczy: dr inż. Marta Łabuda

### Motywacja

Mimo znaczącego postępu naukowego, zarówno w rozwoju metod eksperymentalnych jak i teoretycznych, doświadczenia dotyczące fragmentacji są nadal trudne do interpretacji ze względu na wiele stopni swobody zawartych w dynamice tych reakcji i w związku z tym mnogość możliwych kanałów. Jednakże, wzrost dostępnej mocy obliczeniowej Komputerów Dużej Mocy otwiera nowe ścieżki rozwoju metod teoretycznych chemii kwantowej. Istnieje więc potrzeba tworzenia uniwersalnych i wydajnych numerycznie implementacji i ich zastosowania do prostych modeli zderzeniowych. Wówczas możliwe będzie dojście do realistycznych przypuszczeń dla bardziej złożonych układów.

Cząsteczka furanu - związek heterocykliczny o pięciu atomach w pierścieniu aromatycznym jest przedmiotem licznych badań zarówno doświadczalnych jak i teoretycznych. Dotychczas wiele prac badawczych dotyczyło fragmentacji furanu neutralnego oraz dostępnych jest kilka prac na temat rozpadu furanu pojedynczo zjonizowanego. Związek ten jest jednak nadal obiektem badań naukowców w kraju i za granicą, ponieważ mechanizm powstawania niektórych fragmentów pozostaje niejasny. Zainteresowanie furanem wynika również z jego strukturalnego podobieństwa do deoksyrybozy, składnika szkieletu kwasu deoksyrybonukleinowego. Rozerwanie nici DNA wywołane przejściem promieniowania jonizującego przez tkankę biologiczną może powodować zmiany nowotworowe, ale także jest czynnikiem kontrolującym niszczenie komórek nowotworowych w radioterapii. W 2000 roku pokazana została [1] istotna rola jaką odgrywają cząstki wtórne (niskoenergetyczne elektrony, rodniki oraz wielokrotnie naładowane jony) w uszkodzeniach DNA. Dogłębne poznanie mechanizmu tego typu procesów leży u podstawy rozwoju technologii i wiedzy o radioterapii.

Doskonałą walidacją zastosowanej metodologii jest bezpośrednia weryfikacja z eksperymentem. Badania nad mechanizmem jonizacji i fragmentacji furanu wywołanych zderzeniami z elektronami zostały wykonane w 2015 roku na Politechnice Gdańskiej w grupie prof. Mariusza Zubka [2]. W publikacji zaproponowano możliwe ścieżki reakcji, lecz brak było wsparcia teoretycznego tych przewidywań. Ponadto, rozprawa doktorska prezentuje porównanie z oryginalnymi pomiarami, które zostały wykonane w ramach współpracy z grupami z Francji (Grand Accélérateur National d'Ions Lourds, Caen) i Włoch (Consiglio Nazionale delle Ricerche - Istituto di struttura della materia, Rzym). Doświadczenia te dotyczą oddziaływania ciężkich jonów ( $\text{Ar}^+$ ,  $\text{O}^{3+}$ ,  $\text{O}^{6+}$ ,  $\text{Ar}^{11+}$ ,  $\text{Xe}^{25+}$ ) oraz fotonów o energii z zakresu XUV z cząsteczką furanu.

## Cele rozprawy

Głównym celem badań prowadzonych w ramach rozprawy doktorskiej było rozszerzenie dotychczasowej wiedzy na temat mechanizmu fragmentacji cząsteczki heterocyklicznej w fazie gazowej. Istotą pracy było zbadanie w jaki sposób energia dostarczona do układu, rozdzielana pomiędzy dostępne stopnie swobody, wpływa na proces fragmentacji.

Kolejnym celem było przetestowanie zaproponowanej metodologii i ocena jej stosowności do opisu fragmentacji heteroatomowych cząsteczek pierścieniowych. Metoda statystyczna (opisana w części Metodologia) jest obecnie rozwijana i wyniki otrzymane w ramach pracy doktorskiej pozwolą na jej optymalizację i zwiększenie precyzji przyszłych jej zastosowań.

Ostatnim celem było zapewnienie teoretycznego wsparcia badaniom doświadczalnym nad fragmentacją furanu. Było to możliwe przez bezpośrednie porównanie barier energetycznych oraz prawdopodobieństw wystąpienia kanałów fragmentacji z wynikami doświadczalnymi.

## Metodologia

Mechanizm fragmentacji został zbadany trzema technikami obliczeniowymi, dostarczającymi komplementarnych informacji na temat tego procesu. Zastosowane metody pozwoliły na rozpatrzenie wpływu czasu, energii i entropii na przebieg rozpadu cząsteczki heterocyklicznej. Przyjęta metodologia składała się z:

1. Atom-Centered Density Matrix Propagation – jest to metoda dynamiki molekularnej *ab initio* pozwalająca na rozpatrywanie układów w elektronowym stanie podstawowym. Jej wykorzystanie pozwoliło na obserwację mechanizmu w czasie i dokonanie analizy statystycznej prawdopodobnych kanałów fragmentacji. Dla energii z przedziału od 5 eV do 30 eV przeprowadzono obliczenia dynamiki molekularnej cząsteczki furanu, furanu<sup>+</sup> oraz furanu<sup>2+</sup>.
2. Density Functional Theory (DFT) – rezultaty pochodzące z symulacji dynamiki molekularnej zostały uzupełnione o podejście statyczne. Metodologia DFT w stowarzyszeniu z funkcjonałem B3LYP posłużyła do utworzenia ścieżek reakcji najbardziej istotnych kanałów fragmentacji przez optymalizację geometrii punktów stacjonarnych na powierzchniach energii potencjalnej. W wyniku szczegółowej analizy określono mechanizmy fragmentacji o najniższych barierach energetycznych i najprostszym sposobie tworzenia.
3. Microcanonical Metropolis Monte Carlo (M<sub>3</sub>C) – metodologia łącząca teorię DFT z założeniami mechaniki statystycznej [3]. Jej głównym celem jest reprodukcja widm masowych małych molekuł. Kanały fragmentacji definiowane są z zasady maksymalnej entropii, która jest energetycznie dostępna. Metoda zakłada, że obliczane prawdopodobieństwa wystąpienia kanałów fragmentacji nie są zależne od sposobu jonizacji. Metodologia ta została dotychczas z powodzeniem zastosowana tylko do badań prostych, liniowych układów [3], a analiza fragmentacji furanu była pierwszym jej wykorzystaniem do badań rozpadu heteroatomowej cząsteczki pierścieniowej.

## Podsumowanie otrzymanych wyników

Zgodnie z wynikami prezentowanej rozprawy, mechanizm fragmentacji cząsteczki furanu różni się w zależności od stanu jonizacji układu. Dominującymi kanałami rozpadu cząsteczki obojętnej są:

HCCH + H<sub>2</sub>CCO i CO + H<sub>2</sub>CCCH<sub>2</sub>, natomiast furan<sup>+</sup> fragmentuje na c-H<sub>3</sub>C<sub>3</sub><sup>+</sup> + HCO lub c-H<sub>3</sub>C<sub>3</sub><sup>+</sup> + CO + H. Podobnie do furanu<sup>+</sup>, fragmentacja furanu<sup>2+</sup> prowadzi do kanałów c-H<sub>3</sub>C<sub>3</sub><sup>+</sup> + HCO<sup>+</sup> oraz c-H<sub>3</sub>C<sub>3</sub><sup>+</sup> + CO + H<sup>+</sup> z największym prawdopodobieństwem.

Kolejnym aspektem pracy była analiza sekwencji zdarzeń prowadzących do fragmentacji cząsteczki. Przykładowo niemożliwy był rozpad obojętnej cząsteczki furanu na dwa fragmenty bez poprzedzającego go transferu wodoru [4]. Natomiast eksploracja krzywych energii potencjalnej furanu zjonizowanego potwierdziła, że w pierwszym etapie przerywane jest wiązanie C-O. W dalszej kolejności może nastąpić całkowite przerwanie pierścienia i fragmentacja, bądź najpierw transfer wodoru do innego atomu węgla a następnie rozpad molekuly. Dla wyższych wartości energii (20-30 eV) znaczącym procesem staje się utrata wodoru, która zachodzi przed fragmentacją.

Istotnym krokiem przyjętej metodologii było przeprowadzenie symulacji dynamiki molekularnej, ponieważ ograniczyło to liczbę koniecznych do rozpatrzenia mechanizmów w eksploracji krzywych energii potencjalnej. Jednakże wadą dynamiki molekularnej *ab initio* jest wysoki koszt obliczeń dla układów złożonych oraz ograniczony czas symulacji. Wykorzystanie metody Monte Carlo umożliwiło zbadanie rozpadu cząsteczki ze znacząco niższym kosztem obliczeniowym w porównaniu do dynamiki molekularnej. Najlepsze rezultaty otrzymano gdy dane wejściowe zastosowanej metody M<sub>3</sub>C zostały uzupełnione o obliczone wcześniej wysokości barier energetycznych.

Ostatnim etapem pracy było porównanie rezultatów obliczeń teoretycznych z danymi doświadczalnymi. Analogie między wysokościami barier energetycznych a energiami pojawienia się jonów (z ang. Appearance Energies) pozwoliły na potwierdzenie najbardziej prawdopodobnych mechanizmów. Kolejnym istotnym wynikiem niniejszej pracy było określenie funkcji energii zdeponowanej do układu. Zostały one otrzymane przez dopasowanie prawdopodobieństw wystąpień fragmentów do intensywności pików z doświadczalnych widm masowych dla różnych wiązek jonów. Ponadto, zmierzone mapy koincydencji powstałych zjonizowanych fragmentów wskazały na charakterystyczny kształt dla produkcji struktur metastabilnych. Analiza krzywych energii potencjalnej fragmentacji furan<sup>2+</sup> pomogła w interpretacji tych pomiarów.

Podsumowując, uzyskane wyniki stanowią punkt wyjścia do kolejnych badań nad heteroatomowymi układami pierścieniowymi, a zastosowane podejście obliczeniowe wspomaga jakościową i ilościową analizę rozpadu cząsteczki na fragmenty.

## Bibliografia

- [1] B. D. Michael i P. O'Neill, *Science*, t. 287, nr. 5458, s. 1603–1604, 2000. DOI: 10.1126/science.287.5458.1603.
- [2] M. Dampc, I. Linert i M. Zubek, *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, t. 48, nr. 16, s. 165 202, 2015. DOI: 10.1088/0953-4075/48/16/165202.
- [3] N. F. Aguirre, S. Díaz-Tendero, P.-A. Hervieux, M. Alcamí i F. Martín, *Journal of Chemical Theory and Computation*, t. 13, s. 992–1009, 2017. DOI: 10.1021/acs.jctc.6b00984.
- [4] E. Erdmann, M. Łabuda, N. F. Aguirre, S. Díaz-Tendero i M. Alcamí, *The Journal of Physical Chemistry A*, t. 122, nr. 16, s. 4153–4166, 2018. DOI: 10.1021/acs.jpca.8b00881.