
Zderzenia elektronowe w spektroskopii stanów wzbudzonych cząsteczek

Mariusz Zubek*

Wydział Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej, Politechnika Gdańska

Streszczenie. W spektroskopii, stany wzbudzone cząsteczek zwykle bada się metodami optycznymi, które pozwalają rejestrować stany dozwolone optycznymi regułami wyboru (stany singletowe). Wykorzystanie własności zderzeń elektronów z cząsteczkami, badanych za pomocą wiązkowych spektrometrów elektronowych, umożliwia obserwację stanów wzbudzonych, do których przejścia optyczne są wzbronione (stany trypletowe). W artykule przedstawiono elektronową spektroskopię zderzeniową oraz przykładowe badania cząsteczek azotu i pirydazyny.

Słowa kluczowe: stany wzbudzone, spektroskopia zderzeniowa, zderzenia elektronowe

Abstract. An excited states of molecules are usually studied using optical methods, which enable observation of the excited states allowed by the optical selection rules (singlet states). An electron collisions with molecules, investigated using crossed-beam electron spectrometers, permit to investigate excited states that are optically-forbidden (triplet states). In this article, an electron collision spectroscopy is presented and illustrated by results obtained for nitrogen and pyridazine molecules.

Keywords: excited states, energy-loss spectroscopy, electronic collisions

1. Wstęp

Powstanie elektronowej spektroskopii zderzeniowej, która wykorzystuje zderzenia elektronów do badania atomów i cząsteczek, można datować od momentu zidentyfikowania elektronu przez Thomsona [1] jako cząstki obdarzonej masą i ładunkiem w 1897 roku. W 1903 roku pojawiła się pierwsza praca, opublikowana przez Lenarda [2], w której przedstawiono badania „absorpcji” wiązki elektronów w gazie, znajdującym się pod obniżonym ciśnieniem. Elektron uważano za podlegający absorpcji, gdy był odchylany z wiązki pierwotnej lub tracił część swojej energii pod wpływem zderzenia z drobinami gazu. Lenard [2] zauważył, że transmisja elektronów w gazie silnie zależy od ich prędkości. Do pomiaru przekrojów czynnych na zderzenia, zwłaszcza dla powolnych elektronów, często stosowane było urządzenie zbudowane przez Ramsauera¹ [3]. Zastosowano w nim układ elektrod ze szczelinami oraz pole magnetyczne do wytworzenia wiązki elektronów o określonej energii. Pierwszym doświadczeniem rejestrującym proces wzbudzenia w wyniku zderzeń z elektronami było klasyczne doświadczenie Francka i Hertza [4], przeprowadzone w 1914 roku w parach rtęci. Ukazało ono kwantową naturę stanów elektronowych materii. W latach 20.

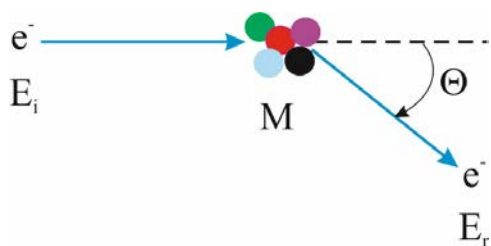
XX wieku odkrycie minimum Ramsauera–Townsenda w przekrojach czynnych gazów szlachetnych [5, 6] oraz pomiary rozkładów kątowych rozproszenia elektronów [7] stymulowały rozwój mechaniki kwantowej. W drugiej połowie XX wieku rozwój technologii i urządzeń wykorzystujących zjawiska fizyczne w plazmie, laserów gazowych, plazmowego wytrawiania w przemyśle elektronicznym czy lamp luminescencyjnych [8], stworzył potrzebę głębszego poznania procesów zderzeń elektronowych w ośrodkach gazowych. Rozpoczęto intensywne badania wzbudzenia oscylacyjnego i elektronowego cząsteczek oraz procesów tworzenia jonów dodatnich i ujemnych. Ważną rolę spełniło tu odkrywanie nowych zjawisk w górnych warstwach atmosfery Ziemi i innych planet, w astrofizyce gwiazd i obłoków materii międzygwiazdnej [9]. Czynniki te przyspieszały powstawanie nowych technik spektrometrii elektronowej, w tym konstrukcji spektrometrów elektronowych o wysokiej rozdzielczości energetycznej, metod analizy i detekcji elektronów i jonów [10]. Przyczyniały się one również do rozwoju metod teoretycznych opisu procesów zderzeniowych [11]. W ostatnich latach rozwinęły się nowe zastosowania wiązki elektronów jako narzędzia badawczego w inżynierii materiałowej, badaniach zjawisk powierzchniowych, nanolitografii FEBIP (Focused Electron Beam Ion Processing) [12], a zwłaszcza w badaniach biomedycznych. W związku z rozwojem radio-

*orcid.org/0000-0003-4114-8012

1. W latach 1921–1928 Carl Ramsauer był profesorem fizyki w Technische Hochschule Danzig, obecnie Politechnika Gdańska.

terapii w leczeniu chorób nowotworowych i poszukiwaniem bardziej efektywnych metod terapeutycznych, przedmiotem szczególnego zainteresowania są mechanizmy oddziaływania promieniowania jonizującego na materię biologiczną. Ponieważ ważną rolę w tych mechanizmach spełniają powolne elektrony wtórne licznie generowane w tkance biologicznej, metodami spektroskopii zderzeniowej bada się cząsteczki, które spełniają rolę biologicznych analogów fragmentów helisy DNA [13].

Metodyka pomiarów wykonywanych w elektrono-wej spektroskopii zderzeniowej za pomocą wiązkowego spektrometru elektronowego przedstawiona jest schematycznie na rys.1. Wiązka elektronów o energii E_i wytworzona w źródle spektrometru zderza się z cząsteczkami M wprowadzanymi w wiązkę molekularnej (biegnącej prostopadle do płaszczyzny rysunku) do centrum zderzeń. Elektrony o energii końcowej E_r po zderzeniu niesprężystym, w którym wzbudzana jest cząsteczka M ($E_r < E_i$), rejestrowane są pod kątem rozproszenia Θ za pomocą analizatora elektronów rozproszonych. Różnica energii $\Delta E = E_i - E_r$ jest energią straconą przez elektron w zderzeniu i jest ona równa energii wzbudzenia cząsteczki. Pomiar energii straconej ΔE pozwala więc wyznaczyć energię wzbudzenia. Dla otrzymania widma wzbudzenia elektronowego badanych cząsteczek, to jest zależności liczby rozproszonych elektronów od energii wzbudzenia, w pomiarze zmienia się ΔE poprzez zmianę albo energii końcowej E_r rejestrowanych elektronów przy stałym E_i , albo energii E_i elektronów padających przy stałym E_r . Pomiar wykonuje się przy ustalonym kącie rozproszenia Θ .



Rys. 1. Schemat procesu zderzenia

Widmo wzbudzenia odzwierciedla pasma wzbudzenia stanów elektronowych cząsteczki. Natężenie elektronów rozproszonych jest proporcjonalne do różniczkowego przekroju czynnego na wzbudzenie, a zależność kątowa rozproszenia zależy od rodzaju oddziaływania elektron–cząsteczka i natury stanu wzbudzonego.

2. Oddziaływanie elektron–cząsteczka

W centrum zderzeń zachodzą pojedyncze zderzenia elektronów z cząsteczkami gazu. W oddziaływaniu elektronu z cząsteczką w procesie zderzenia można wyróżnić składnik statyczny, korelacyjno-polaryzacyjny, wy-

mienny i pochodzący od oddziaływania spin–orbita. Składnik statyczny opisuje oddziaływanie kulombowskie pomiędzy elektronem a ładunkami cząsteczki. Potencjał oddziaływania statycznego można wyznaczyć z dobrą dokładnością używając metod obliczeniowych chemii kwantowej. Rozwijając potencjał statyczny w szereg składników multipolowych wyodrębniamy oddziaływanie dipolowe, kwadrupolowe i składniki wyższych rzędów. Składnik korelacyjno-polaryzacyjny opisuje oddziaływanie pomiędzy padającym elektronem, a zaburzonym rozkładem ładunku cząsteczki, przy czym bierzemy pod uwagę jedynie wkład od deformacji polaryzacyjnej rozkładu ładunku. Dla niezbyt dużych energii elektronów, gdy indukowane zmiany w rozkładzie ładunku cząsteczki zachodzą dostatecznie szybko (przybliżenie adiabatyczne), składnik polaryzacyjny można z dobrym przybliżeniem wyrazić przez oddziaływanie elektronu z dipolem indukowanym w cząsteczce. Dla większych energii elektronów oddziaływanie polaryzacyjne jest słabsze od przewidzianego przez model indukowanego dipola (efekty nieadiabatyczne). Oddziaływanie wymienne jest krótkozasięgowe, nabiera znaczenia dla niskich energii elektronów i maleje wraz ze wzrostem energii. Dla ułatwienia rozwiązania równania opisującego rozproszenie elektronu wprowadza się zwykle modelowe potencjały wymienne, które odpowiadają za wymianę padającego elektronu z elektronami cząsteczki. Oddziaływanie spin–orbita jest oddziaływaniem magnetycznym spinu padającego elektronu z polem powstającym w ruchu orbitalnym elektronu w otoczeniu cząsteczki.

3. Elektronowa spektroskopia zderzeniowa

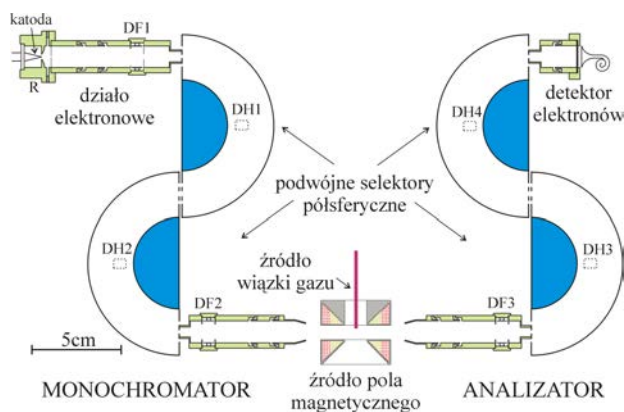
Wybór odpowiednich warunków pomiaru widm wzbudzenia elektronowego cząsteczek, energii elektronów padających E_i oraz kąta rozproszenia Θ (rys. 1), stwarza możliwość selektywnej obserwacji stanów elektronowych. W pewnych warunkach pomiaru w widmach wzbudzenia rejestruje się stany, do których przejścia są dozwolone optycznymi regułami wyboru dla przejść dipolowych, podczas gdy w innych rejestruje się stany, do których przejścia są wzbronione tymi regułami [14–16]. Dla wysokich i pośrednich energii elektronów padających E_i ($E_i > 20$ eV) i małych kątów rozproszenia Θ ($\Theta < 20^\circ$) w widmach dominują stany singletowe (jeśli stan podstawowy cząsteczki jest stanem singletowym) i widma są zgodne z widmami absorpcyjnymi cząsteczek. Taki kształt widm można wyjaśnić zakładając w klasycznym modelu zderzenia, że zachodzi ono dla większych parametrów zderzenia i padający elektron oddziałuje na cząsteczkę podobnie jak fala elektromagnetyczna. Z kolei wzbudzenie do stanów elektronowych

wzbronionych optycznymi regułami wyboru dla zmiany spinu, orbitalnego momentu pędu oraz symetrii termów przeważa w widmach mierzonych dla niższych energii elektronów padających E_i ($E_i < 20$ eV) oraz większych kątów rozproszenia Θ ($\Theta > 90^\circ$). W tych warunkach, zderzenia elektronów zachodzą dla mniejszych parametrów zderzenia, gdzie pojawia się silne oddziaływanie kwadrupolowe oraz wymienne. Oddziaływanie wymienne nabiera szczególnego znaczenia dla przejść wzbronionych dla zmiany spinu, tj. dla wzbudzenia ze stanów singletowych do stanów trypletowych. Stany wzbronione optycznymi regułami wyboru obserwuje się zwłaszcza w widmach mierzonych dla rozproszenia wstecznego elektronów, tzn. dla kątów rozproszenia bliskich 180° [16]. W takich zderzeniach daje o sobie znać oddziaływanie polaryzacyjno-korelacyjne. Warto również zwrócić uwagę na wzbudzenie rezonansowe stanów elektronowych, które zwykle zachodzi dla energii elektronów z wąskiego zakresu powyżej progu wzbudzenia. W rozproszeniu rezonansowym padający elektron wychwytywany jest przez wzbudzoną cząsteczkę wewnątrz powstającej bariery potencjału, co prowadzi do utworzenia stanu rezonansowego jonu ujemnego (ang. *shape resonance*). Czas życia stanu rezonansowego jest rzędu 10^{-15} – 10^{-13} sekundy i po nim jon ujemny rozpada się poprzez autoemisję elektronu. Wzbudzenie stanu elektronowego poprzez utworzenie stanu rezonansowego znacząco zwiększa natężenie jego pasma w widmie, co szczególnie dobrze widać w przypadku stanów trypletowych. Powyższe ogólne reguły obserwacji wzbudzenia elektronowego w spektroskopii zderzeniowej ukazują jej zalety w porównaniu ze spektroskopią optyczną.

4. Spektrometr elektronowy

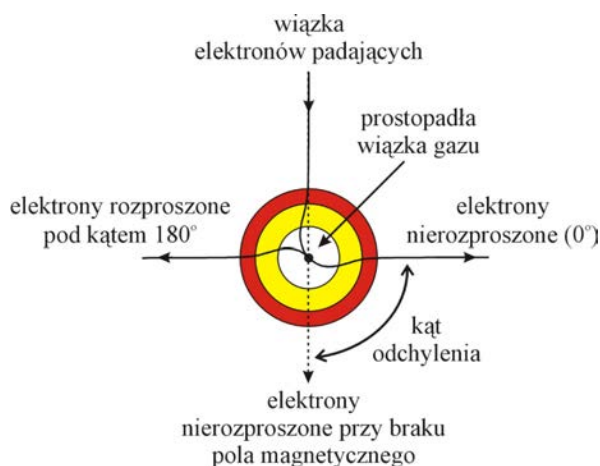
Widma wzbudzenia cząsteczek mierzy się za pomocą wiązkowych, elektrostatycznych spektrometrów elektronowych, które pozwalają rejestrować pasma wibronowe cząsteczek. Do wytworzenia wiązki elektronów padających i analizy elektronów rozproszonych, w spektrometrach używa się selektorów elektrostatycznych, powszechnie 127° selektora cylindrycznego oraz 180° selektora sferycznego [17, 18]. Selektory te zapewniają wysoką rozdzielczość energetyczną pomiarów, uzyskiwaną w wyniku generowania wiązki elektronów o małym rozmyciu energetycznym (10–50 meV) w źródle wiązki. Spektrometr elektronowy, w którym zastosowano cztery selektory półsferyczne, przedstawiony jest na rys. 2 [19]. Składa się on ze źródła wiązki elektronów padających (monochromator), analizatora rozproszonych elektronów (analizator) oraz źródła lokalnego pola magnetycznego służącego do rejestrowania rozproszenia wstecznego elektronów ($\Theta = 90^\circ$ – 180°). Spektrometr

znajduje się w komorze próżniowej, w której w trakcie pomiarów utrzymuje się wysoką próżnię. W monochromatorze działko elektronowe wytwarza wiązkę elektronów, która jest ogniskowana na wejściu do podwójnego selektora półsferycznego. Elektrony opuszczające selektor z małym rozmyciem energetycznym ogniskowane są na wiązce molekularnej przez trójelementową soczewkę cylindryczną. Wiązka molekularna cząsteczek wprowadzana jest do centrum zderzeń poprzez efuzyjny wypływ badanego gazu z rurki o małej średnicy.



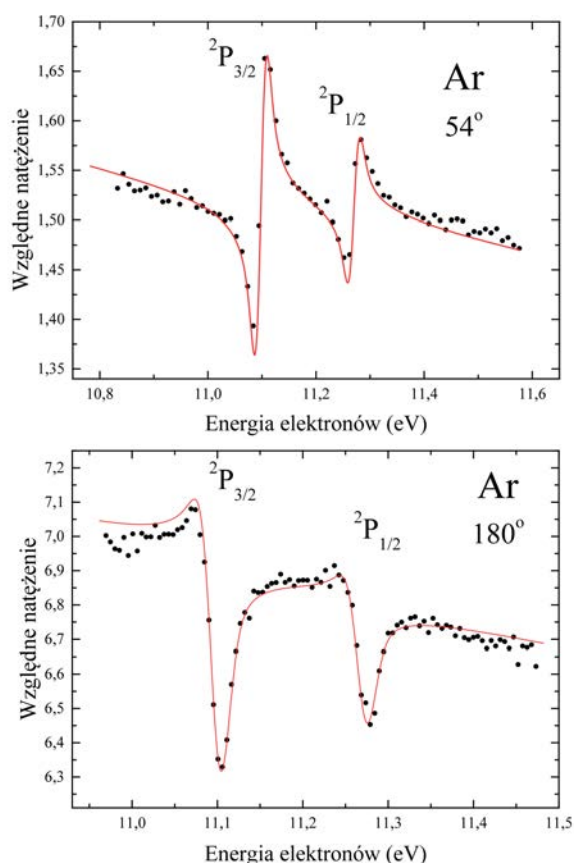
Rys. 2. Wiązkiowy, elektrostatyczny spektrometr elektronowy [19]

Elektrony rozproszone pod kątem Θ ogniskowane są w analizatorze na wejściu do selektora oraz spowalniane przez soczewkę cylindryczną do energii transmitowanej przez podwójny selektor półsferyczny. Po jego opuszczeniu rejestrowane są przez kanałowy powielacz elektronów. Analizator elektronów rozproszonych obraca się dookoła osi tworzonej przez wiązkę gazu, w zakresie kątów 0° – 90° względem kierunku wiązki elektronów padających. Do przeprowadzenia pomiarów dla rozproszenia wstecznego elektronów ($\Theta = 90^\circ$ – 180°) wykorzystuje się źródło lokalnego pola magnetycznego [20], które w centrum zderzeń ma niewielkie natężenie (~ 1 mT) i jest prostopadłe do płaszczyzny rozproszenia.



Rys. 3. Tory elektronów w źródle lokalnego pola magnetycznego [21]

Lokalne pole magnetyczne odchyła wiązkę elektronów padających i elektrony rozproszone. Rysunek 3 ilustruje tory elektronów dla rozproszenia sprężystego przy odchyleniu o kąt 90° . Pole magnetyczne rozdziela wiązkę elektronów padających i rozproszonych wstecznie pod kątem 180° , co umożliwia ich zarejestrowanie. Przy braku pola magnetycznego elektrony rozproszone wstecznie ($\Theta = 180^\circ$) trafiają do źródła wiązki elektronów. Kąt odchylenia elektronów zależy od indukcji pola magnetycznego i zależność ta może być wykorzystana do wyboru określonego kąta rozproszenia. Lokalne pole magnetyczne jest wytwarzane przez dwie pary stożkowych cewek (rys. 2), przy czym natężenia prądów w nich płynących są tak dobrane, by magnetyczny moment dipolowy układu był równy zeru [20]. Ten warunek zapewnia szybkie zanikanie pola magnetycznego wraz z odległością od centrum zderzeń, przez co pole to nie wpływa na pracę źródła wiązki elektronów i analizatora elektronów rozproszonych.



Rys. 4. Struktury rezonansowe zarejestrowane w rozproszeniu sprężystym elektronów na atomach argonu [21]; linia ciągła przedstawia struktury wyznaczone z teoretycznych przesunięć fazowych [23]

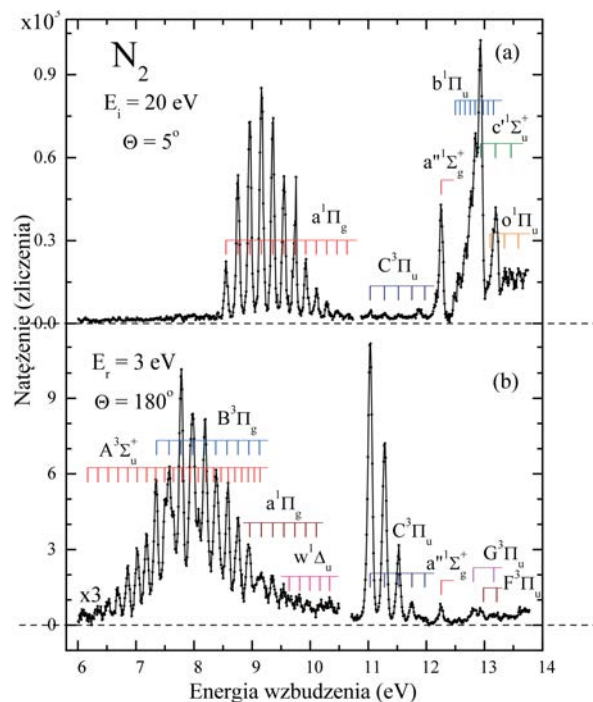
Zastosowanie podwójnego selektora półsferycznego w źródle wiązki elektronów oraz w analizatorze elektronów rozproszonych pozwala uzyskać wysoką rozdzielczość energetyczną spektrometru. Rozdzielczość ocenia się mierząc szerokości wąskich struktur rezonansowych obserwowanych w rozproszeniu elektronów. Na

rysunku 4 przedstawiono struktury rezonansowe stanów $^2P_{3/2}$ i $^2P_{1/2}$ obserwowane w rozproszeniu sprężystym elektronów na atomach argonu dla dwu kątów rozproszenia $\Theta = 54^\circ$ i 180° [21]. Szerokość struktur jak i ich natężenie wskazują na rozdzielczość energetyczną wynoszącą 25 meV.

Soczewki elektronowe w spektrometrze (rys. 2) zostały zaprojektowane do pomiaru widm wzbudzenia w zakresie energii E_i do około 40 eV. Za pomocą spektrometru pomiary można wykonywać w dwóch modach jego pracy: przy stałej energii elektronów padających E_i lub przy stałej energii końcowej elektronów rozproszonych E_r . Energia E_r przyjmuje wartości mniejsze od E_i , a w szczególnych przypadkach może być $E_r < 0,1$ eV. Stany elektronowe wzbudzone są wtedy dla energii tuż powyżej progów wzbudzenia i tak otrzymane widmo nosi nazwę widma wzbudzenia progowego. Do efektywnego pomiaru widm progowych dokonuje się modyfikacji soczewki analizatora poprzez wprowadzenie elektrody ekstrakcyjnej, w celu zastosowania metody penetrującego pola elektrostatycznego [22, 24, 25].

5. Widma wzbudzenia cząsteczek azotu

Widma wzbudzenia cząsteczek azotu są dobrym przykładem ilustrującym potencjalne możliwości obserwacji i identyfikacji stanów elektronowych w spektroskopii zderzeniowej. Wyniki otrzymane dla różnych warunków zderzeniowych [26] przedstawione są na rys. 5.



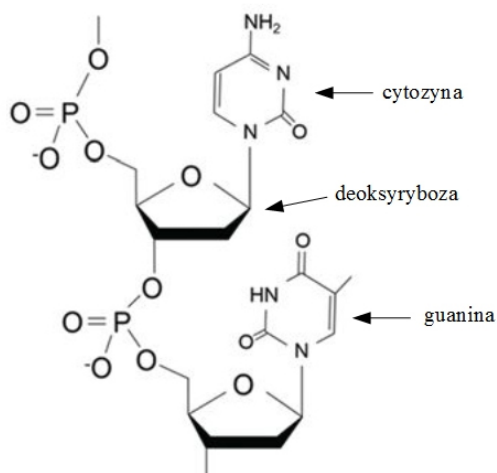
Rys. 5. Widma wzbudzenia cząsteczek azotu zmierzone dla podanych wartości energii elektronów E_i i E_r oraz kątów rozproszenia Θ [26]

W widmie 5a otrzymanym przy energii elektronów $E_i = 20$ eV i kącie rozproszenia $\Theta = 5^\circ$ obserwowane jest

wzbudzenie do stanów singletowych $a^1\Pi_g$, $a''^1\Sigma_g^+$, $b^1\Pi_u$ i $c'^1\Sigma_u^+$. Pasma stanu trypletowego $C^3\Pi_u$ jest również rejestrowane w widmie, ma jednak znacznie mniejsze natężenie od pasm stanów singletowych. Wzbudzenie stanów $b^1\Pi_u$ i $c'^1\Sigma_u^+$ ze stanu podstawowego $X^1\Sigma_g^+$ azotu jest dozwolone optycznymi regułami wyboru i ta część widma jest zgodna z widmem absorpcyjnym. Dwa pozostałe stany singletowe $a^1\Pi_g$ i $a''^1\Sigma_g^+$, widoczne w widmie, są wzbronione dla przejść dipolowych ze stanu podstawowego. Pojawiają się one w pomiarach, w których E_i przybiera niezbyt wysokie wartości. W widmie 5b zmierzonym dla energii końcowej elektronów $E_r = 3$ eV oraz dla rozproszenia wstecznego $\Theta = 180^\circ$ dominują stany trypletowe $A^3\Sigma_u^+$, $B^3\Pi_g$ i $C^3\Pi_u$, wzbronione ze względu na zmianę spinu. Dużą rolę w tych procesach wzbudzenia odgrywa oddziaływanie wymienne.

6. Widma wzbudzenia cząsteczek pirydazyny

W procesie radioterapii w chorobach nowotworowych, pod wpływem pierwotnego promieniowania jonizującego w tkance biologicznej generowane są elektrony wtórne. Szacuje się, że powstaje ich około 4×10^4 przy absorpcji 1 MeV promieniowania. Elektrony te oddziałując między innymi na helisę DNA powodują jej lokalne uszkodzenia w działaniu terapeutycznym. W celu poznania na poziomie molekularnym oddziaływania elektronów na helisę DNA, przeprowadza się badania zderzeń elektronów z prostymi analogami fragmentów nici DNA. Na przykład, jako analogi cytozyny i guaniny w szkielet DNA (rys. 6) wybiera się sześciocząsteczkę heterocykliczną pirydazyny i pirydazyny. Obie cząsteczki zawierają po dwa atomy azotu.



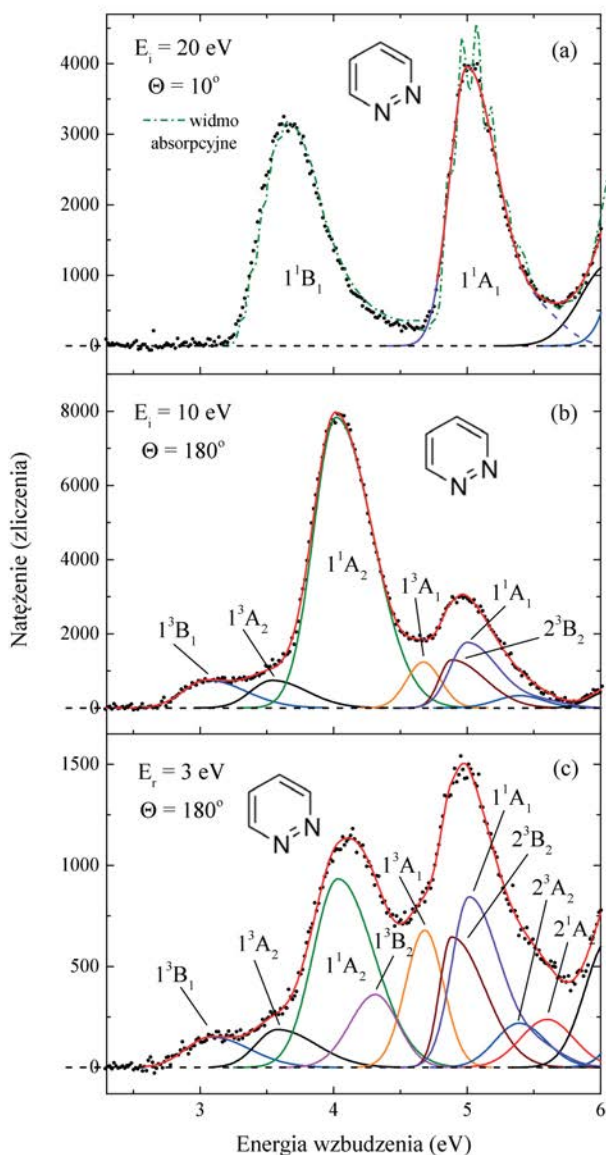
Rys. 6. Fragment helisy DNA ukazujący cytozynę, guaninę i deoksyrybozę

Cząsteczka pirydazyny ($C_4H_4N_2$) posiada w swoim pierścieniu dwa atomy azotu, które znajdują się w sąsiednich położeniach (rys. 6). Jest ona cząsteczką izoelektronową w odniesieniu do benzenu (posiadającą taką

sama liczbę i konfigurację elektronów walencyjnych). Konfiguracja elektronowa zewnętrznych orbitali walencyjnych stanu podstawowego \tilde{X}^1A_1 pirydazyny ma postać $\dots(10a_1)^2(2b_1)^2(1a_2)^2(8b_2)^2$. Orbitale $2b_1$ i $1a_2$ wiążą π , podczas gdy $10a_1$ i $8b_2$ są niewiążącymi orbitalami n wolnej pary elektronowej azotu. Najniższe nieobsadzone orbitale pirydazyny to antywiążące π^* $2a_2$, $3b_1$, $3a_2$. Stąd walencyjne stany wzbudzone pirydazyny, leżące poniżej 6,5 eV, będą stanami $n\pi^*$ i $\pi\pi^*$. Prace teoretyczne potwierdzają występowanie oddziaływania konfiguracyjnego oraz sprzężenia oscylacyjnego pomiędzy stanami walencyjnymi [27]. Doświadczalnie stany walencyjne badane były głównie w pomiarach absorpcyjnych, gdyż fluorescencja pirydazyny jak i innych związków heterocyklicznych wykazuje słabe natężenie.

Widma wzbudzenia pirydazyny zmierzone w różnych warunkach zderzeniowych [28] przedstawione są na rys. 7. W widmie z rys. 7a otrzymanym dla wyższej energii elektronów padających ($E_i = 20$ eV) i małego kąta rozproszenia ($\Theta = 10^\circ$) zarejestrowano, zgodnie z oczekiwaniem, pasma wzbudzenia do stanów singletowych. Kształt pasm i ich położenie jest w bardzo dobrej zgodności z widmami otrzymanymi w pomiarach absorpcyjnych, co przedstawia dokonane porównanie. Widma 7b i 7c otrzymane dla niższych energii E_i i E_r oraz kąta rozproszenia $\Theta = 180^\circ$ są całkowicie odmienne od widma 7a. Wskazują one na wzbudzenie stanów elektronowych wzbronionych optycznymi regułami wyboru. Pasma tych stanów nie występują na rys. 7a. W celu wyodrębnienia pasm wibronowych stanów zarejestrowanych w trzech widmach, w pracy [28] dokonano ich analizy stosując metodę regresji i przybliżając kształt oczekiwanych pasm wzbudzenia funkcją Gaussa lub funkcją bi-Gaussa. Funkcja bi-Gaussa opisuje pasma wzbudzenia o niesymetrycznym kształcie (np. pasma na rys. 7a). W procesie iteracyjnej optymalizacji dopasowano zbiór funkcji opisujących oczekiwane pasma wzbudzenia jednocześnie do wszystkich widm uzyskanych w pomiarach [28]. Rysunki 7a, 7b i 7c przedstawiają pasma wzbudzenia wyznaczone w trzech widmach oraz końcowe krzywe dopasowania widm. W tabeli 1 zamieszczono wyznaczone wertykalne energie wzbudzenia stanów trypletowych i singletowych pirydazyny oraz porównano je z wynikami obliczeń teoretycznych [29, 30].

Widmo 7a wykazuje pasma wzbudzenia stanów singletowych $n\pi^*$ 1^1B_1 i $\pi\pi^*$ 1^1A_1 . Stan 1^1B_1 powstaje w przejściu elektronowym $8b_2 \rightarrow 2a_2$ i zanika poprzez konwersję wewnętrzną energii wzbudzenia do stanu podstawowego [31]. Stan 1^1A_1 tworzy się z mieszania przejść $1a_2 \rightarrow 2a_2$ i $2b_1 \rightarrow 3b_1$. Analiza



Rys. 7. Widma wzbudzenia pirydazyny zmierzone przy podanych warunkach zderzeniowych [28]. Zamieszczono wyznaczone pasma wzbudzenia wibronowego, ich identyfikacje oraz końcowe dopasowanie widm; dla porównania na rysunku (a) pokazano widmo absorpcyjne pirydazyny [28]

struktury oscylacyjnej widocznej w jego paśmie wzbudzenia w pomiarach absorpcyjnych wskazuje na sprzężenie wibronowe ze stanem 1^1B_1 lub stanem rydbergowskim $3sa_1^1B_2$ [27].

Widma 7b i 7c wykazują wzbudzenie stanów trypletowych oraz stanów wzbronionych ze względu na zmianę symetrii termu. Pasma o największym natężeniu w widmie 7b powstaje ze wzbudzenia pirydazyny do stanu 1^1A_2 w przejściu $8b_2 \rightarrow 3b_1$. Wertykalna energia wzbudzenia stanu wynosi 4,02 eV. Wzbudzenie ze stanu podstawowego \tilde{X}^1A_1 pirydazyny do stanu 1^1A_2 jest wzbronione ze względu na zmianę termu dla przejść dipolowych i nie występuje w widmie 7a. Stan 2^1A_2 o tym samym termie, powstający z przejścia $10a_1 \rightarrow 2a_2$, leży przy energii 5,61 eV, a jego pasmo jest dobrze widoczne w widmie 7c.

Pasma dwóch najniższej leżących stanów trypletowych pirydazyny, $n\pi^*1^3B_1$ i $n\pi^*1^3A_2$ zarejestrowane są w widmach wzbudzenia 7b i 7c. Ich wertykalne energie wzbudzenia wynoszą odpowiednio 3,06 eV i 3,55 eV. Stan 1^3B_1 , podobnie jak stan singletowy 1^1B_1 , tworzy się przy przejściu elektronowym $8b_2 \rightarrow 2a_2$. Energie wzbudzenia stanów trypletowych 1^3B_1 i 1^3A_2 i odpowiadających im stanów singletowych (tab. 1) pozwalają wyznaczyć energie rozszczepienia singlet–tryplet dla termów $n\pi^*1B_1$ i $n\pi^*1A_2$. Są one odpowiednio równe 0,57 eV i 0,47 eV i zgodnie z oczekiwaniem są porównywalne. W zakresie energii 4–5 eV, widmo 7c wskazuje wyraźnie na obecność trzech pasm wzbudzenia stanów trypletowych. Są to stany $\pi\pi^*1^3B_2$, $\pi\pi^*1^3A_1$ i $\pi\pi^*2^3B_2$ o energiach odpowiednio równych 4,33 eV, 4,68 eV i 4,88 eV [28].

Obliczenia teoretyczne wertykalnych energii wzbudzenia stanów singletowych wykonywane są znacznie częściej niż energii stanów trypletowych [28]. Są na ogół w niezłej zgodności z wynikami doświadczalnymi. W tabeli 1 porównane są wyniki obliczeń otrzymanych metodą *ab initio* CASPT2 (Complete Active Space Second-order Perturbation) [29] z wynikami doświadczalnymi z pracy [28]. Energie stanów trypletowych wyznaczone teoretycznie wykazują zwykle gorszą zgodność z wynikami doświadczalnymi (tab. 1).

Tabela 1. Wertykalne energie wzbudzenia (w eV) stanów trypletowych i singletowych pirydazyny

Stan wzbudzony	Spektroskopia zderzeniowa	Teoria
Stany trypletowe		
$n\pi^*1^3B_1$	[28] 3,06	[30] 3,082
$n\pi^*1^3A_2$	3,55	3,929
$\pi\pi^*1^3B_2$	4,33	4,256
$\pi\pi^*1^3A_1$	4,68	5,080
$\pi\pi^*2^3B_2$	4,88	5,153
$n\pi^*2^3A_2$	5,38	5,592
Stany singletowe		
$n\pi^*1^1B_1$	[28] 3,63	[29] 3,71
$n\pi^*1^1A_2$	4,02	4,18
$\pi\pi^*1^1A_1$	5,01	5,06
$n\pi^*2^1A_2$	5,61	5,67

7. Zakończenie

W artykule przedstawiono elektronową spektroskopię zderzeniową, w której pomiary widm wzbudzenia cząsteczek wykonuje się za pomocą wiązkowych, elektrostatycznych spektrometrów elektronowych. Zalety spektroskopii opisano na przykładzie widm wzbudzenia otrzymanych dla: azotu (prostej cząsteczki dwuatomowej) oraz pirydazyny (sześciocząłonowej cząsteczki he-

terocyklicznej). Widma wzbudzenia pirydazyny wskazują na możliwość stosowania elektronowej spektroskopii zderzeniowej również w badaniach cząsteczek wieloatomowych. Dla takich cząsteczek (energie oraz kształt pasm wzbudzenia), zwłaszcza stanów trypletowych, są zwykle słabo poznane. Słabością spektroskopii zderzeniowej w porównaniu z metodami optycznymi jest jej mniejsza rozdzielczość, jednak stały rozwój technik wytwarzania wiązek elektronowych zmierza do uzyskania rutynowo szerokości energetycznej około 1 meV i będzie w stanie niwelować tę wadę. W obecnie konstruowanych fotoelektronowych źródłach wiązki elektronów uzyskuje się rozdzielczość około 5 meV [32]. Elektronowa spektroskopia zderzeniowa wykazuje unikalną zdolność do rejestrowania wzbudzenia do stanów trypletowych i wyznaczania ich energii wzbudzenia oraz kształtu pasm wzbudzenia z dobrą dokładnością. Pomiary energii wzbudzenia stanów trypletowych i singletowych cząsteczek dostarczają danych spektroskopowych przyczyniających się do doskonalenia kwantowych metod obliczeniowych.

Literatura

- [1] J. J. Thompson, Cathode rays, *Phil. Mag.* **44**, 293 (1987).
- [2] P. Lenard, Über die Absorption von Kathodenstrahlen verschiedener Geschwindigkeit, *Ann. d. Phys.* **317**, 714 (1903).
- [3] C. Ramsauer, Über den Wirkungsquerschnitt der Gasmoleküle gegenüber langsamen Elektronen, *Ann. d. Phys.* **64**, 513 (1921).
- [4] J. Franck, G. Hertz, Über Zusammenstöße zwischen Elektronen und Molekülen des Quecksilberdampfes und die Ionisierungsspannung desselben, *Verh. d. D. Phys. Ges.* **16**, 457 (1914).
- [5] C. Ramsauer, Über den Wirkungsquerschnitt der Gasmoleküle gegenüber langsamen Elektronen, I. Fortsetzung, *Ann. d. Phys.* **66**, 546 (1921).
- [6] J. S. Townsend, V. A. Bailey, The motion of electrons in argon, *Phil. Mag.* **43**, 593 (1922).
- [7] C. Ramsauer, R. Kollath, Die Winkelverteilung bei der Streuung langsamer Elektronen an Gasmolekülen, *Ann. d. Phys.* **12**, 529 (1932).
- [8] L. G. Christophorou (Ed.), *Electron-Molecule Interactions and Their Applications*, Academic Press, New York, Vol. 1 i 2, 1984.
- [9] H. S. W. Massey, D. R. Bates (Eds.), *Atmospheric Physics and Chemistry, Applied Atomic Collision Physics*, Vol.1, Academic Press, New York, 1984.
- [10] F. B. Dunning, R. G. Hulet (Eds.), *Atomic, Molecular, and Optical Physics: Charged Particles*, Vol. 29A, 1995.
- [11] W. M. Huo, F. A. Gianturco (Eds.), *Computational Methods for Electron Molecule Collisions*, New York, Plenum Press, 1995.
- [12] I. Utke, P. Hoffmann, J. Melngailis, Gas-assisted focused electron beam and ion beam processing and fabrication, *J. Vac. Sci. Technol. B* **26**, 1197 (2008).
- [13] Y. Zheng, L. Sanche, Clustered DNA Damages Induced by 0.5 to 30 eV Electrons, *Int. J. Mol. Sci.* **20**, 3749 (2019).
- [14] S. Trajmar, J. K. Rice, A. Kuppermann, Electron-Impact Spectrometry, *Adv. Chem. Phys.* **18**, 15 (1970).
- [15] M. Allan, Study of triplet states and short-lived negative ions by means of electron impact spectroscopy, *J. Electron. Spectrosc. Rel. Phenom.* **48**, 219 (1989).
- [16] I. Linert, M. Zubek, A study of the electronic states of pyrimidine by the electron energy loss spectroscopy, *Chem. Phys. Lett.* **624**, 1 (2015).
- [17] K-H Kochem, W. Sohn, K. Jung, H. Ehrhardt, E. S. Chang, Direct and resonant excitation of C₂H₂ by electron impact from 0 to 3.6 eV, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **18**, 1253 (1985).
- [18] M. Allan, Measurement of differential cross sections for excitation of helium by electron impact within the first 4 eV above threshold, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **25**, 1559 (1992).
- [19] I. Linert, M. Zubek, Differential cross sections for electron impact vibrational excitation of molecular oxygen in the angular range 15°–180°, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **39**, 4087 (2006).
- [20] I. Linert, G. C. King, M. Zubek. A study of electron impact excitation of molecular oxygen at a scattering angle of 180°, *J. Electr. Spectrosc. Rel. Phenom.* **134**, 1 (2004).
- [21] I. Linert, *Badania rozproszenia elektronów na cząsteczkach tlenu w szerokim zakresie kątów rozproszenia*, rozprawa doktorska, Politechnika Gdańska (2006).
- [22] M. Zubek, M. Dampc, I. Linert, T. Neumann, Electronic states of tetrahydrofuran molecules studied by electron collisions, *J. Chem. Phys.* **135**, 134317 (2011).
- [23] H. P. Saha, Accurate ab initio calculations on elastic scattering of low-energy electrons by argon atoms, *Phys. Rev. A* **43**, 4712 (1991).
- [24] S. Cvejanović, and F. H. Read, A new technique for threshold excitation spectroscopy, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **7**, 1180 (1974).
- [25] M. Zubek, D. S. Newman D S, and G. C. King, Threshold electron impact excitation of mercury, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **24**, 495 (1991).
- [26] I. Linert, M. Zubek, wyniki niepublikowane.

- [27] D. M. P. Holland, D. A. Shaw, S. Coriani, M. Steiner, P. Decleva, A study of the valence shell electronic states of pyridazine by photoabsorption spectroscopy and time-dependent density functional theory calculations, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **46**, 175103 (2013).
- [28] I. Linert, M. Zubek, Electron energy-loss spectroscopy of excited states of the diazine molecules: Pyridazine, *J. Electr. Spectrosc. Rel. Phenom.* **233**, 69 (2019).
- [29] M. R. Silva-Junior, M. Schreiber, S. P. A. Sauer, W. Thiel, Benchmarks of electronically excited states: Basis set effects on CASPT2 results, *J. Chem. Phys.* **133**, 174318 (2010).
- [30] M. H. Palmer, I. C. Walker, The electronic states of the azines. V. Pyridazine, studied by VUV absorption, near threshold electron energy-loss spectroscopy and ab initio multi-reference configuration interaction calculations, *Chem. Phys.* **157**, 187 (1991).
- [31] Y. Matsumoto, S. K. Kim, T. Suzuki, Femtosecond photoelectron imaging of pyridazine: S-1 lifetime and (3s((n-1)), 3p((n-1))) Rydberg state energetics, *J. Chem. Phys.* **119**, 300 (2003).
- [32] A. Gopalan, J. Bömmels, S. Götze, A. Landwehr, K. Franz, M.-W. Ruf, H. Hotop, K. Bartschat, A novel electron scattering apparatus, *Eur. Phys. J. D* **22**, 17 (2003).