

UNIVERZITET U BEOGRADU

FIZIČKI FAKULTET

Jelena B. Maljković

**Apsolutni preseki za rasejanje elektrona na
organskim molekulima relevantnim za građu
bioloških makromolekula**

Doktorska disertacija

Beograd, 2013

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF PHYSICS

Jelena B. Maljković

**Absolute cross sections for electron scattering
from organic molecules relevant to the
structure of biological macromolecules**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2013

Mentor: Viši naučni saradnik Instituta za fiziku, Doktor fizike, Aleksandar R. Milosavljević, Univerzitet u Beogradu, Fizički fakultet.

Članovi komisije:

1. Naučni savetnik Instituta za fiziku, Doktor fizike, Bratislav P. Marinković, Univerzitet u Beogradu, Fizički fakultet
2. Redovni profesor Fizičkog fakulteta, Doktor fizike, Dragoljub Belić, Univerzitet u Beogradu, Fizički fakultet
3. Vanredni profesor Fizičkog fakulteta, Doktor fizike, Goran Poparić, Univerzitet u Beogradu, Fizički fakultet

Rezultati prikazani u ovoj doktorskoj disertaciji su urađeni u Laboratoriji za fiziku atomskih sudarnih procesa Instituta za fiziku u Beogradu. Radom na eksperimentu u izradi teze rukovodio je dr. Aleksandar Milosavljević. Ovom prilikom se puno zahvaljujem Aleksandru na velikoj pomoći i podršci u radu.

Zahvaljujem se dr. Bratislavu Marinkoviću, direktoru Laboratorije za atomske sudarne procese na poverenju i korisnim savetima.

Zahvaljujem se članovima Komisije za pregled i ocenu doktorske disertacije, prof. dr. Dragoljubu Beliću i docent dr. Goranu Popariću na korisnim sugestijama.

Takođe, zahvaljujem se dr. Iztoku Čadežu koji je osmislio i razvio aparaturu UGRA na kojoj su urađena merenja prikazana u ovoj disertaciji i sa kojim je ostvarena saradnja u okviru bilateralnih projekata. Zahvaljujem se dr. Gustavo García i prof. dr. Fabio Blanco, za urađene teorijske proračune preseka za sve mete prikazane u ovoj disertaciji. Takođe se zahvaljujem dr. Romanu Čuriku na proračunima za vibracione preseke za molekule furana.

Zahvaljujem se tehničaru Miroslavu Maksimoviću na pomoći u eksperimentalnom radu.

Zahvaljujem se svim članovima laboratorije za fiziku atomskih sudarnih procesa: dr. Jozi Jureti, dr. Dragutinu Ševiću, dr. Vladi Pejčevu, dr. Branku Tomčiku, dr. Predragu Kolaržu, dr. Sanji Tošić, Maji Rabasović, Borislavu Glavanu, Vesni Vučić i bivšem članu laboratorije Sanji Ćirković.

Zahvaljujem se puno svojim roditeljima i sestri na velikoj podršci, pomoći i strpljenju.

Ovu tezu posvećujem voljenom bratu Zokiju (1962-2012).

U Beogradu, 2013 god.

Apsolutni preseci za rasejanje elektrona na organskim molekulima relevantnim za građu bioloških makromolekula

U ovoj disertaciji proučavana je interakcija elektrona srednjih energija, 40 eV – 300 eV, sa molekulima analognim delovima DNK (furan, 3-hidroksitetrahydrofuran, pirimidin) i proteina (formamid i N-metilformamid). Opisana je eksperimentalna procedura za merenje relativnih i apsolutnih efikasnih preseka (metod relativnih protoka) za elastično rasejanje elektrona na biomolekulima, kao i merenje raspodele kinetičke energije pozitivnih jona.

Apsolutni diferencijalni preseci (differential cross sections – DCSs) za elastično rasejanje elektrona na molekulima su predstavljeni tabelarno i grafički, u funkciji ugla rasejanja i upadne energije elektrona. Takođe su opisani relevantni teorijski proračuni (IAM, SCAR, SCARN, SCARND) sa kojima su eksperimentalni rezultati bili upoređeni. Dobijeno je veoma dobro slaganje eksperimentalnih i teorijskih efikasnih preseka, a mala neslaganja su viđena samo na malim uglovima i nižim upadnim energijama elektrona. Takođe, u radu je korišćena prva Bornova aproksimacija za procenu doprinosa vibracionih neelastičnih preseka za rasejanje elektrona na molekulu furana, pošto eksperimentalna merenja (s obzirom na energijsku rezoluciju) ne mogu odrediti ovaj doprinos, niti SCARND teorija računa ove neelastične procese. Ova aproksimacija je potvrdila da je moguće odstupanje od apsolutnih eksperimentalnih elastičnih preseka u okviru apsolutne greške merenja.

Generalno, apsolutni diferencijalni preseci za sve molekule su slični po obliku i na apsolutnoj skali. Uporedili smo rezultate za furan, 3HTHF i THF na 100 eV. Ovi rezultati su vrlo bliski na apsolutnoj skali, pokazujući sličnu redistribuciju rasejanih elektrona na sve 3 mete. Takođe su upoređeni i rezultati za formamid i NMF. Dodatno, ugaona zavisnost razlike apsolutnih preseka za ova dva molekula je upoređena sa objavljenim presecima za metan (CH₄), pokazujući jako dobro slaganje i potvrđujući primenljivost principa gradivnih blokova za procenu preseka za elastično rasejanje elektrona u ovom domenu energija.

Dobijanje diferencijalnih efikasnih preseka za rasejanje elektrona na biomolekulima je važno za testiranje teorijskih modela koji se primenjuju za proračun sudarnih procesa. Takođe, pouzdano izmereni diferencijalni preseci predstavljaju važne ulazne parametre za

Monte Carlo simulacije depozicije energije u živoj materiji usled dejstva jonizujućeg zračenja. Treba istaći da je pouzdan proračun radijacionog oštećenja proizvedenog visokoenergijskim česticama bitan deo istraživanja povezanih sa kancer terapijom.

Ključne reči: biomolekuli, elastično rasejanje elektrona, relativni i apsolutni diferencijalni preseki.

Naučna oblast: Fizika

Uža naučna oblast: Fizika atoma i molekula

UDK: 539.2

Absolute cross sections for electron scattering from organic molecules relevant to the structure of biological macromolecules

The experimental investigation of electron interaction with biomolecules that are analogues to building blocks of DNA (furan, 3-hydroxytetrahydrofuran and pyrimidine) and proteins (formamide, N-methylformamide), at medium incident electron energies 40 eV – 300 eV, is presented in this thesis. An experimental procedure for the measurement of both relative and absolute cross sections (by using relative flow method) for elastic electron scattering from biomolecules, as well as the measurement of kinetic energy distribution of positive ions, has been described.

Absolute differential cross sections (DCSs) for elastic electron scattering from all investigated molecular targets are tabulated and graphically presented as a function of both the scattering angle and the incident electron energy. Also, relevant theoretical models (IAM, SCAR, SCARN, SCARND) have been described and the obtained calculated results compared with our experimental results. The theoretical and the experimental cross sections are in a very good agreement, with some deviations at small scattering angles and low incident electron energies. Furthermore, the first Born approximation has been used in the present work in order to estimate a contribution of vibrationally inelastic DCSs for furan molecule, since neither experimental measurement (due to the energy resolution) or SCARND calculations can resolve this contribution. The present calculations confirm that a possible deviation of the experimental absolute elastic DCSs should be within reported absolute errors.

Generally, absolute differential cross sections for all investigated molecules are similar both in the shape and on the absolute scale. We have compared results for furan, 3HTHF, and THF at 100 eV, which are very close on the absolute scale, thus showing a similar redistribution of scattered electrons for all three targets. The results for formamide and NMF have been also compared. Additionally, the angular dependence of a distinction between the cross sections for these two molecules is compared with previously published DCSs for CH₄, showing a very good agreement and thus confirming a reliability of building blocks approach in determination of DCSs for elastic scattering in this incident energy range.

The present results are of interest for investigation of radiation damage in living tissue upon exposure to high energy radiation and this experimental study is important for fundamental understanding of electron interaction with biomolecules in the medium incident electron energies. The obtained cross section data set is of interest for estimation and modeling of products formation induced by electron interaction within a biological sample. Electron scattering cross sections are input parameters for energy deposition modeling in

Monte Carlo simulations. Insight and accurate estimation of radiation damage produced by high energy particles represents an important part of research connected with cancer therapy.

Key words: biomolecules, elastic electron scattering, relative and absolute differential cross sections.

Field of research: Physics – Atomic and Molecular Physics

UDK number: **539.2**

SADRŽAJ:

1. UVOD

- 1.1 UTICAJ JONIZUJUĆEG ZRAČENJA NA BIOMOLEKULE
- 1.2 DEZOKSIRIBONUKLEINSKA KISELINA (DNK) I PEPTIDNA VEZA
- 1.3 OŠTEĆENJE BIOMOLEKULA POD DEJSTVOM ELEKTRONA NISKIH ENERGIJA
- 1.4 MOLEKULI ANALOGNI DELOVIMA DNK I PEPTIDNE VEZE

2. TEORIJA

- 2.1 UVOD
- 2.2 PRORAČUN TOTALNIH I DIFERENCIJALNIH ELASTIČNIH PRESEKA
- 2.3 MODEL NEZAVISNIH ATOMA IAM
- 2.4 SCAR PROCEDURA
- 2.5 SCARN I SCARN D PROCEDURA
- 2.6 UNITARNA PRVA BORNOVA APROKSIMACIJA (UFBA)

3. EKSPERIMENT

- 3.1 UVOD
- 3.2 OPIS APARATURE
- 3.3 ELEKTRONSKI TOP
- 3.4 ANALIZATOR I DETEKTOR
- 3.5 TIPOVI MERENJA
- 3.6 MERENJE RELATIVNIH DIFERENCIJALNIH PRESEKA
- 3.7 MERENJE APSOLUTNIH DIFERENCIJALNIH PRESEKA
- 3.8 PROCENA GREŠKE

4. REZULTATI I DISKUSIJA

4.1 3-HIDROKSITETRAHIDROFURAN MOLEKUL

- 4.1.1 RELATIVNI DIFERENCIJALNI PRESECI
- 4.1.2 APSOLUTNI PRESECI
- 4.1.3 DIFERENCIJALNI PRESECI U FUNKCIJI ENERGIJE
- 4.1.4 INTEGRALNI PRESECI

4.2 FURAN

- 4.2.1 APSOLUTNI PRESECI
- 4.2.2 VIBRACIONI PRESECI
- 4.2.3 INTEGRALNI PRESECI

4.3. PIRIMIDIN

- 4.3.1 APSOLUTNI PRESECI

4.3.2 DIFERENCIJALNI PRESECI U FUNKCIJI ENERGIJE

4.3.3 UGAONA RASPODELA POZITIVNIH JONA

4.4. FORMAMID

4.4.1 APSOLUTNI PRESECI

4.4.2 DIFERENCIJALNI PRESECI U FUNKCIJI ENERGIJE

4.5. N-METILFORMAMID

4.5.1 APSOLUTNI PRESECI

4.5.2 DIFERENCIJALNI PRESECI U FUNKCIJI ENERGIJE

4.5.3 INTEGRALNI PRESECI

4.6. UPOREĐIVANJE APSOLUTNIH EFIKASNIH PRESEKA ZA RASEJANJE ELEKTRONA

5. ZAKLJUČAK

6. LITERATURA

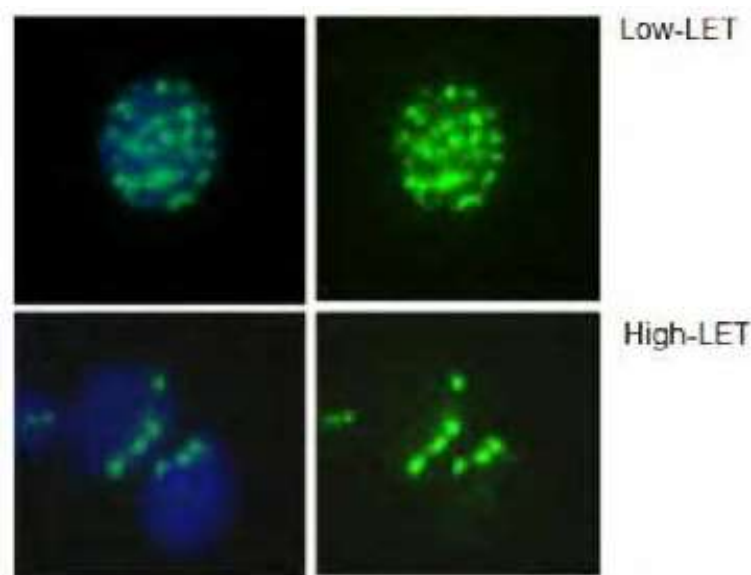
7. PRILOG – SPISAK RADOVA KANDIDATA

8. BIOGRAFIJA

1. Uvod

Jonizujuće zračenje je svako zračenje koje jonizuje atome (molekule) sredine kroz koju prolazi. Možemo ga podeliti na: čestično i elektromagnetno. U čestično zračenje spada : α zračenje, β zračenje, protoni, neutroni, joni a u elektomagnetno X i γ zračenje. Osnovni procesi u interakciji su sudari, elastični (ukupna kinetička energija učesnika u sudaru ostaje nepromenjena) i neelastični (deo kinetičke energije projektilla se preda meti). U slučaju neelastičnog sudara, interakcija naelektrisane čestice jonizujućeg zračenja i elektrona mete dovodi do jonizacije sredine. Jonizujuće zračenje se razlikuje ne samo po česticama koje ga indukuju već i po energiji. Veličine koje karakterišu interakciju jonizujućeg zračenja i sredine su:

1. Linearni energijski transfer (LET) – srednji gubitak energije zračenja po dužini puta. Razlikujemo zračenje sa visokim ("high LET") i sa niskim LET ("low LET") faktorom [1]. U prve spadaju alfa čestice, protoni i neutroni, a u druge X i γ zraci. U slučaju "high LET" zračenja imamo efekat guste jonizacije, a kod "low LET" jonizacioni trag je rasturen, skoro homogeno po ćeliji (slika 1.1). Lokalizovanu štetu prouzrokovanu gustom jonizacijom (high LET) je teže popraviti nego onu napravljenu u slučaju "low LET" jonizacije.
2. Specifična jonizacija – broj jonskih parova stvorenih na jediničnoj dužini puta.
3. Domet – prosečna dužina puta pri kojoj i dalje dolazi do jonizacije atoma sredine.



Slika 1.1 Efekti jonizacije u slučaju niskog i visokog LET faktora [1]

Efekti kod živih bića nastali kao posledica jonizujućeg zračenja opisuju se kao radijaciono oštećenje. Jedinica koja meri dozu radijacije, tj. količinu apsorbovane energije je grej (Gy), i predstavlja količinu apsorbovane energije po jedinici mase, $1 \text{ grej} = 1 \text{ džul/1 kilogram}$ ($1 \text{ Gy} = 1 \text{ Jkg}^{-1}$). Vrednost prirodne radijacije na godišnjem nivou je 1-10 mGy, dok vrednosti od 1Gy mogu dovesti do smrti ćelije. Na nekim ćelijama koje su izložene radijaciji a nisu ubijene, dolazi do modifikacija, koje se prosleđuju novostvorenim, što na kraju može dovesti do pojave malignih ćelija kancera [2]. Zračenjem izazvan rak može decenijama posle izlaganja da se javi i ne razlikuje se od onog nastalog usled drugih faktora. Međutim, proučavanje procesa interakcije jonizujućeg zračenja sa živom materijom, sem ispitivanja rizika, može poslužiti i u medicinske svrhe. Razumevanje interakcije jonizujućeg zračenja sa biomaterijalom postaje još važnije u potrazi za zaštitom zdravih ćelija pri zračenju i radi određivanja selektivnog terapijskog dejstva na obolelim ćelijama. Danas se u procesu tretiranja kancerogenih ćelija razvija postupak korišćenja protona i teških jona, koji u odnosu na X i γ zračenje predaju najveći deo doze na određenoj dubini [2].

1.1. Uticaj jonizujućeg zračenja na biomolekule

Svako od navedenih vrsta zračenja interaguje različito sa biomolekulima:

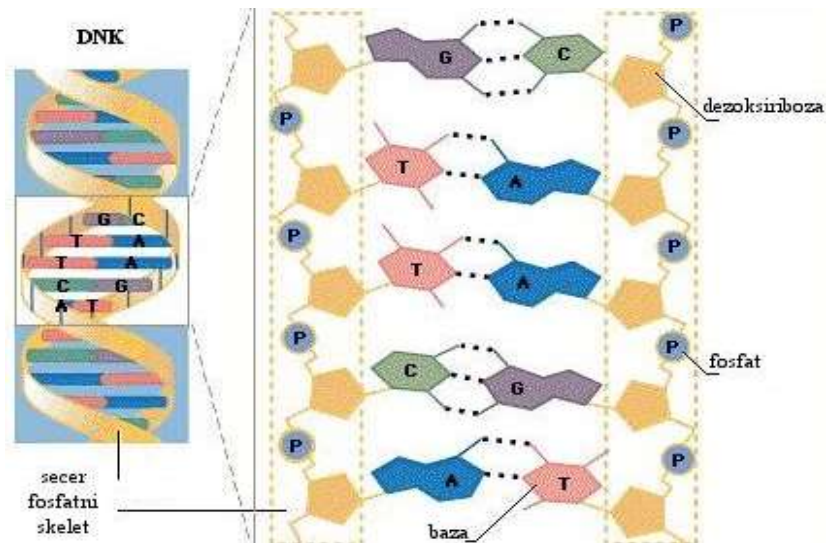
- (a) Fotoni interaguju direktno i pobuđuju molekule mete, vodu ili biomolekule. Kao rezultat dolazi do jonizacije, emisije sekundarne radijacije i fragmentacije. U slučaju fotona kriva depozicije energije je glatka, što govori o depoziciji energije celom dužinom puta, dokle zračenje dopire [2].
- (b) U slučaju jona depozicija energije je maksimalna na kraju putanje jona. U ovom slučaju se Bragov pik, što predstavlja najveću depoziciju energije po jedinici dužine, pojavljuje neposredno pre nego što se jon zaustavi [2]. Najinteresantiji su visokoenergijski joni s obzirom na veliku količinu energije koju mogu ostaviti u materiji. Treba napomenuti da najveći deo oštećenja u stvari nastaje usled jonizacije i fragmentiranja H_2O , čime se formiraju radikali i sekundarni elektroni.
- (c) Elektroni su vrlo bitne čestice kad je oštećenje biomaterijala pod dejstvom jonizujućeg zračenja u pitanju. Pri tome je pomenuto da veliki broj elektrona nastaje prilikom sudara čestica jonizujućeg zračenja i vode u ćelijama i predstavlja veliku ulogu u uništenju biomolekula. Važno je pomenuti da čak i elektroni od nekoliko eV

ostaju privremeno vezani za molekul, stvarajući negativan jon i dovodeći do fragmentacije.

- (d) Neutroni su čestice teške za proučavanje, s obzirom na njihovu neutralnost i samim tim slabu interakciju sa molekulima. Njihova glavna interakcija je sa protonima. Zbog njihove male razlike u masama, dolazi do elastičnog rasejanja.
- (e) Poslednju grupu čine egzotične čestice. One uključuju i mnoge antičestice kao što su antiprotoni i pozitroni. Iako se ne mogu naći u većem broju u prirodi antičestice se mogu proizvesti veštački i mogu biti korišćene u terapiji tumora.

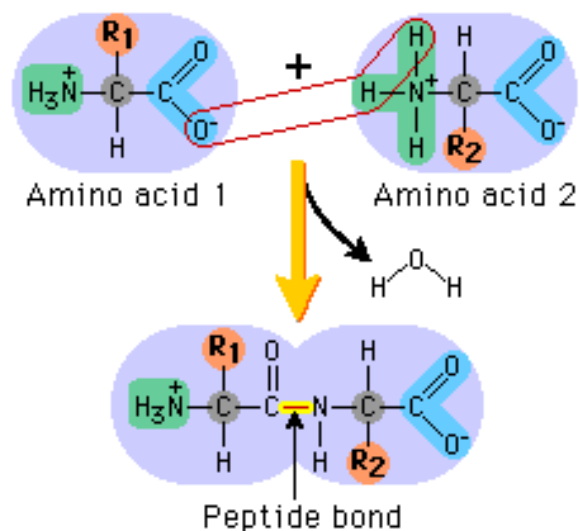
1. 2. Dezoksiribonukleinska kiselina (DNK) i peptidna veza

Nukleinske kiseline (DNK i RNK) su polimeri čija je osnovna jedinica građe (monomer), nukleotid. Svaki nukleotid čine: jedan molekul azotne baze, jedan molekul šećera pentoze (monosaharid sa 5 ugljenikovih atoma) i fosfatna grupa. Postoje dva tipa baza: purinske – adenin (A) i guanin (G); i pirimidinske – timin (T), citozin(C) i uracil (U). U DNK ulaze A,G,C,T a u RNK umesto timina je uracil. Strukturu DNK čini dvostruka spiralna zavojnica koju prave dva polinukleotidna lanca. Purinske i pirimidinske baze se nalaze u unutrašnjosti a fosfatne grupe su okrenute spoljašnjoj strani i zajedno sa pentozama čine skelet zavojnice (Slika 1.2.) [3]. U unutrašnjosti zavojnice se naspram purinskih nalaze pirimidinske baze povezane vodoničnim vezama i to naspram A je T, a naspram G je C i obrnuto [3]. Pentoza koja ulazi u sastav DNK je dezoksiriboza i zajedno sa fosfatnom grupom predstavlja „kičmu” DNK. Dezoksiriboza je monosaharid, sa pet ugljenikovih atoma. Kod RNK imamo monosaharid ribozu. Kad ih razmatramo odvojeno, ovi molekuli šećera su ciklični u rastvoru i kondenzovanoj fazi, dok u gasnoj fazi trpe „otvaranje” prstena, što može biti od važnosti u eksperimentalnom radu.



Slika 1.2. Struktura DNK u obliku dvostruke spiralne zavojnice. Baze su u unutrašnjost spirale a šećer i fosfati čine skelet [3].

Proteini su takođe polimeri izgrađeni od aminokiselina (monomera) koje su međusobno povezane peptidnim vezama. Peptidna veza je kovalentna veza između aminokiselina i predstavlja osnovu strukture proteina. Aminokiseline se sastoje iz: amino grupe, karboksilne grupe i bočne grupe (tzv. R ostatak). Peptidna veza nastaje povezivanjem amino grupe jedne aminokiseline i karboksilne grupe druge aminokiseline, uz izdvajanje vode (Slika 1.3) [3].

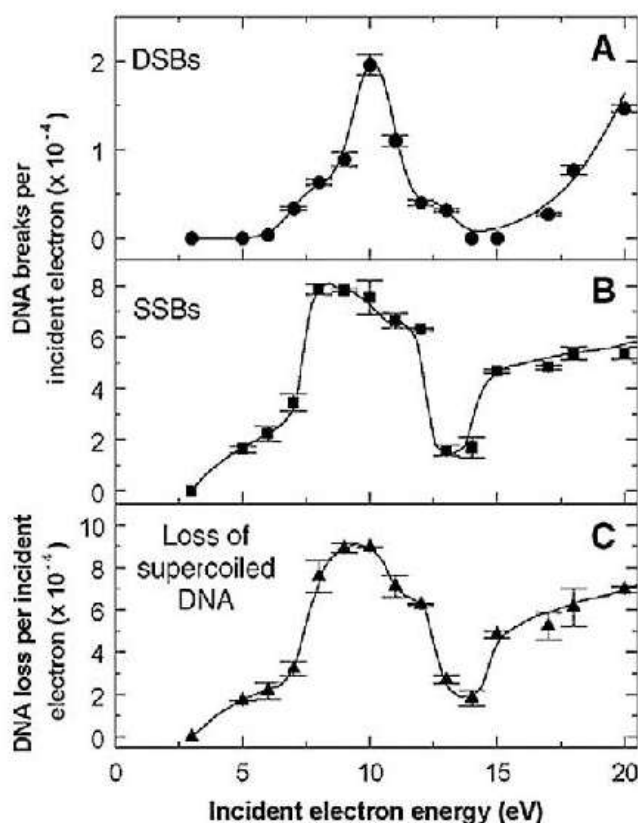


Slika 1.3. Peptidna veza formirana između dve aminokiseline [3].

1.3. Oštećenje biomolekula pod dejstvom elektrona niskih energija

Jonizujuće zračenje oštećuje DNK tako što raskida veze unutar biomolekula, jednostruko (SSB – Single Strand Break) i dvostruko (DSB – Double Strand Break) raskidanje veza. Oštećenje biomaterijala pod dejstvom jonizujućeg zračenja je retko direktan proces udarom naelektrisanih čestica ili fotona. Većina oštećenja je najčešće proizvod interakcije radijacionog zračenja sa vodom, od sekundarnih elektrona koji interaguju direktno ili indirektno preko vode sa biomolekulom ili od O^{\bullet} i OH^{\bullet} slobodnih radikala [2]. Dakle, oštećenje nastaje deponovanjem energije zračenja u biomolekulu ili molekulima vode u neposrednom okruženju biomolekula. Kod teških jonizujućih čestica, protona ili α čestica, skoro uvek dolazi do procesa indirektnog oštećenja, dok u slučaju fotona postoji velika verovatnoća pobuđenja koja dovodi do elektronske ekscitacije i fragmentacije u radikale i elektrone [2]. Za elektrone imamo sličan slučaj, sem što elektron može biti zarobljen u pobuđenom stanju biomolekula, koji se posle raspada u radikale i elektrone.

Smatra se da je veliki deo direktnog oštećenja prouzrokovan delovanjem sekundarnih niskoenergijskih elektrona koji nastaju pri prolasku visokoenergijske čestice kroz živu materiju [4,5]. Najveći deo energije, deponovane u bio-materijalu od strane primarne čestice, upravo je sadržan u ogromnom broju niskoenergijskih elektrona, nastalih nizom lančanih jonizacionih procesa. Nakon formiranja, ovi elektroni se elastično i neelastično sudaraju sa molekulima sredine i ovi procesi definišu efekte nastale direktnim jonizujućim zračenjem. Iako se generalno podrazumeva da najveći deo sekundarnih elektrona ima nisku energiju, ispod 30 eV, krajevi u energijskoj distribuciji mogu imati bitan deo elektrona sa energijama reda 10^2 eV [6]. Boudaiffa i koautori [4] su u časopisu *Science* publikovali rezultate merenja oštećenja DNK deponovane na površini, pod dejstvom elektrona niskih energija (3-20 eV). Nakon interakcije, analiziran je broj neoštećenih DNK molekula kao i onih sa jednostrukim prekidom lanca (Single Strand Break – SSB) i dvostrukim prekidom lanca (Double Strand Break – DSB)



Slika 1.4. Intezitet jednostruko (single strand break – SSB) i dvostruko (double strand break – DSB) prekinutog DNK lanca u zavisnosti od upadne kinetičke energije elektrona [4]. Prinosi SSB i DSB, zbog postojanja minimuma i maksimuma ukazuju na postojanje rezonantnog procesa.

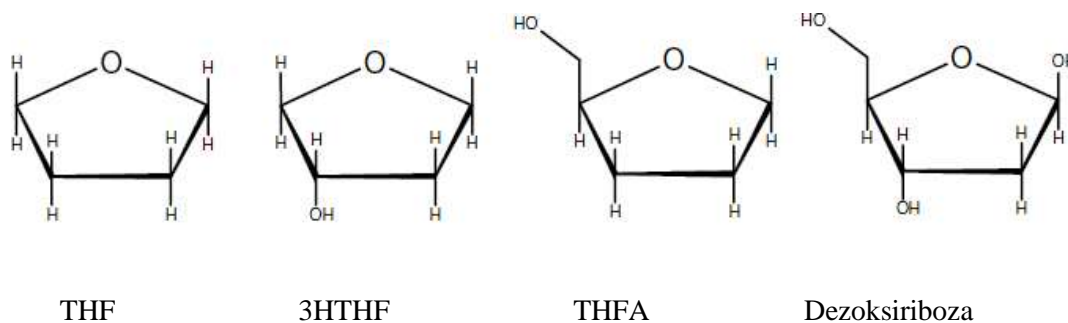
Dobijeni rezultati su prvi put jasno pokazali da i elektroni vrlo niskih energija, ispod praga za jonizaciju DNK (7,5-10 eV) mogu izazvati značajna oštećenja DNK i da je značajan deo radijacionog oštećenja posledica lokalne rezonantne interakcije niskoenergijskih elektrona sa konstituentima DNK. Prema njihovim rezultatima, kidanje veza u DNK može biti proizvedeno i sa elektronom energija 3,5 eV. Grupa autora [7,8,9] inspirisana radom Boudaiffa-e i koautora [4] je proučavala mehanizam kojim se elektroni sa kinetičkim energijama u rasponu od 0,1-2 eV, vezuju za molekule i raskidaju jake hemijske veze (sa energijom disocijacije blizu 4 eV) u DNK molekulu. Oni su pretpostavili da je kidanje veza koje dovodi do SSB inicirano upadnim elektronima koji se vezuju za π^* orbitale DNK baza i formiraju pobuđena rezonantna stanja. Takođe, rezultati Burrow-a i koautora [10] su pokazali da se elektroni i sa nižim energijama od 3,5 eV (nađeni kao granica za kidanje veza u experimentima [4]) mogu vezati za π^* orbitale baza DNK i formirati rezonance oblika ("shape resonance").

Rezultati Boudaiffa-e i koautora [4] su motivisali mnoga istraživanja u ovoj oblasti. Ovi autori su eksperimentalno pokazali da u jednostrukom (SSB) i dvostrukom (DSB) raskidanju lanca DNK učestvuju nisko energijski elektroni, koji igraju važnu ulogu u razumevanju razaranja žive materije pod dejstvom jonizujućeg zračenja. To je pokrenulo niz proučavanja rasejanja niskoenergijskih elektrona na biološki relevantnim molekulima. Mnoge eksperimentalne i teorijske grupe su pokušale da steknu dublji uvid u mehanizam radijacionog oštećenja biomaterijala, bilo u direktnim procesima kao što su jonizacija, elektronska i vibraciona ekscitacija, tako i kod složenih procesa kao što su disocijacija i disocijativni elektronski zahvat .

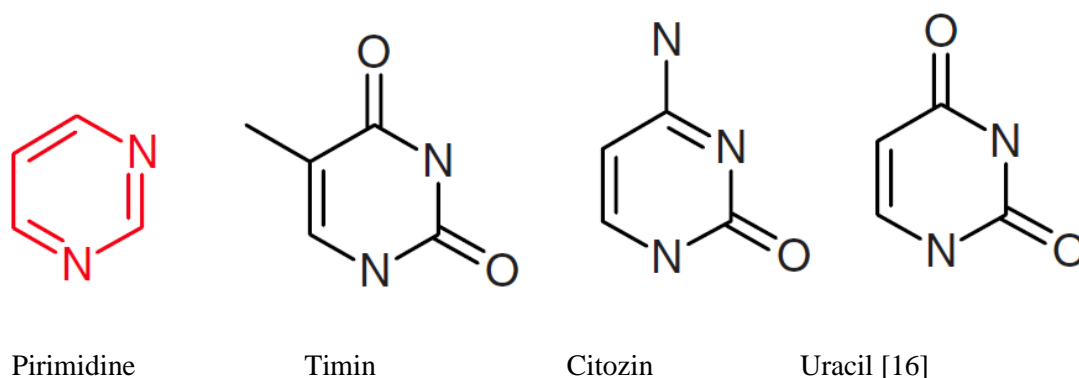
Istraživanja u ovoj oblasti se generalno mogu podeliti na ona koja koriste čitave biopolimere ili delove DNK kao mete [11, 12] i na ona koja koriste molekule analogne delovima DNK, sa sličnim strukturnim i funkcionalnim osobinama [13 – 27].

1.4. Molekuli analogni delovima DNK i peptidnoj vezi

U cilju izučavanja direktnog oštećenja biološkog materijala usled dejstva jonizujućeg zračenja pokrenuti su brojni eksperimenti u kojima se istražuje proces interakcije elektrona sa molekulima koji su analogni gradivnim delovima DNK i proteina. Spektroskopski podaci i apsolutni diferencijalni preseki za interakciju elektrona sa DNK su potrebni kao početni parametri u modelovanju procesa oštećenja i razumevanju reakcija. U ovoj disertaciji su proučavani molekuli: furan [19] i 3-hidroksitetrahydrofuran (3-hydroxytetrahydrofuran, 3HTHF) [15] koji su analogni dezoksiribozi (Slika 1.5.) kao i pirimidin (pyrimidine, Py) [16] koji je analogan pirimidinskim bazama u DNK (Slika 1.6.). Predhodno su proučavani tetrahydrofuran (tetrahydrofuran, THF) i tetrahydrofurfuryl alkohol (tetrahydrofurfuryl alcohol, THFA) [13,14]. Takođe su proučavani formamid (formamide) i N-metilformamid (N-Methylformamide, NMF), koji su najmanji sistemi koji sadrže peptidnu vezu [17,18] (Slika 1.7.).



Slika 1.5. Sličnost molekula THF, 3HTHF i THFA sa molekulom dezoksiriboze [15].

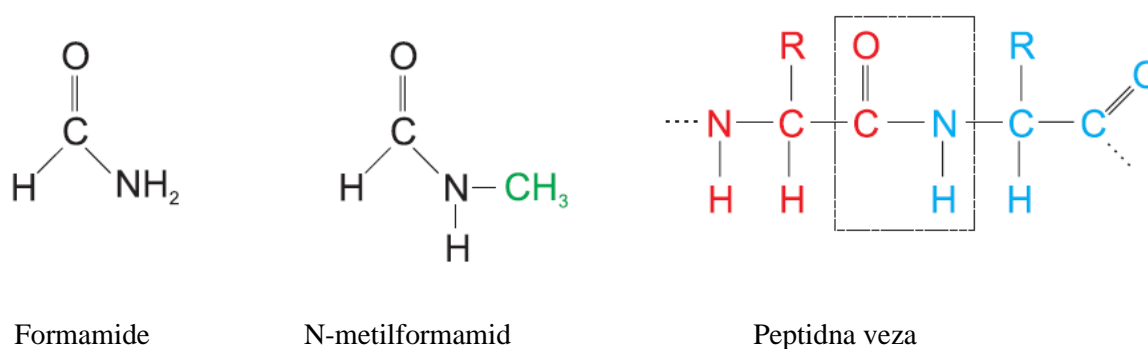


Slika 1.6 Tri nukleinske kiseline citozin, timin i uracil su derivati pirimidina.

Navedene mete su u tečnom stanju i sa dovoljno visokim naponom pare da se u vakumsku komoru uvedu preko gasnog sistema, što je prednost nad korišćenjem peći u slučaju kristalnih uzoraka. Na ovaj način mogli smo ispitivati interakciju elektrona sa izolovanim molekulima pod dobro definisanim uslovima. Molekuli koji su analogni delovima DNK su takođe proučavani i od strane drugih autora: VUV apsorpcioni spektar i elektronske spektre gubitka energije za Py [28], takođe su proučavane elektron-indukovane vibracione i elektronske ekscitacije Py kondenzovanog na tanki film [29]. Dosta proračuna je urađeno pri proučavanju elastičnog rasejanja elektrona na nukleinskim bazama [11], kako za diferencijalne tako i za totalne preseke. Takođe su objavljeni teorijski preseki za elastično rasejanje sporih elektrona na timinu i citozinu [30]. Eksperimentalno i teorijski je THF proučavan od strane nekoliko grupa [13,20,21,31-33]. Vrlo skoro su objavljeni diferencijalni preseki (DCS) za elastično rasejanje elektrona na furanu od strane Khakoo-a i koautora [22] na energijama od 1-50 eV. Szmytkowski i koautori [25] su objavili apsolutne totalne preseke za energije od 0,6-400 eV, kao i jonizacije i integralne preseke do 4 keV. Integralni i diferencijalni preseki su i računati od strane Bettega-e i Lima-e [27]. Hargreaves i koautori

[34] su objavili merenje preseka za vibracione ekscitacije furana. Spektar gubitaka energije furana je meren od strane Giulliani-a i koautora [35] sa visokom energijskom rezolucijom. Disocijativni elektronski zahvat za furan i THF je proučavan od strane Sulzer-a i koatora [36]. 3HTHF molekul je proučavan od strane Viscaino-ove i koautora [23], gde su određeni preseki za rasejanje niskoenergijskih elektrona na ovom molekulu.

Istraživanje interakcije elektrona sa malim biomolekulima koji predstavljaju gradivne delove proteina [17,18] je takođe deo ove disertacije, i od interesa za radijaciona oštećenja žive materije. Formamid (CH_3NO) i N-metilformamid – NMF ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}$) su molekuli koji privlače pažnju kao prebiotska jedinjenja i najjednostavniji modeli peptidne veze NH-C=O . Izučavani su i od strane drugih autora. Vrlo skore studije fotojonizacionog masenog spektra formamida i NMF su urađene [37] najvećim delom zbog njihovog astrofizičkog konteksta [38], jer su ovi molekuli primećeni u međuzvezdanoj sredini. Bettega [39] je objavio teorijske integralne i preseke za prenos impulsa, za rasejanje niskoenergijskih elektrona (1-12 eV) na formamidu koristeći Schwinger-ov višekanalni metod. Takođe, bitno je navesti da NMF, pored radijacionog oštećenja i astrofizičkog značaja, predstavlja važan molekul u medicini. NMF molekul je značajan i u antitumor aktivnostima [40, 41].



Slika 1.7. Upoređivanje molekula formamida i NMF, sa peptidnom vezom.

2. Teorija

2.1. Uvod

U ovom poglavlju ćemo razmotriti metode proračuna rasejanja elektrona srednjih energija na molekulima. Uzimajući u obzir da je broj "otvorenih kanala" u molekulskim sistemima prilikom sudara sa elektronima ovih energija jako veliki, kompletan teorijski opis je moguć samo uz primenu brojnih aproksimacija. U proučavanju metoda prvo krećemo od procedure koja se primenjuje na atome, zatim na molekule, preko metoda nezavisnih atoma (Independent Atom Model – IAM). Uvođenjem određenih korekcija ekraniranja, IAM procedura može biti generalizovana sa malih na velike molekule.

2.2. Proračuni totalnih i diferencijalnih preseka za elastično rasejanje

Proučićemo metod korišćen za proračune na atomima. U ovom slučaju electron–atomska interakcija je prikazana aproksimativnim optičkim potencijalom [42]:

$$V_{opt}(r) = V_s(r) + V_e(r) + V_p(r) + iV_a(r) \quad (2.1)$$

Gde je:

$V_s(r)$ – Elektrostatički potencijal računat korišćenjem gustine naelektrisanja mete.

$V_e(r)$ – Potencijal izmene ("exchange"), koji potiče od nerazličitosti elektrona projektila i mete.

$V_p(r)$ – Polarizacioni potencijal mete, koji uračunava interakciju između polarizovanog atoma i upadnog elektrona.

$V_a(r)$ – Apsorpcioni potencijal, koji uračunava neelastične procese.

Nakon izračunatog faznog pomeraja δ_l za gore navedeni potencijal [42 i reference u radu], diferencijalni presek za elastično rasejanje $d\sigma_{el}/d\Omega$ i totalni presek σ_{tot} slede iz poznatih parcijalnih talasa i optičke teoreme [42]:

$$f(\theta) = \frac{1}{2ik} \sum_{l=0}^{l_{max}} (2l+1)(e^{2i\delta_l} - 1)\rho_l \cos(\theta) \quad (2.2)$$

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f(\theta)|^2 \quad (2.3)$$

$$\sigma_{el}(E) = \frac{4\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{l_{max}} (2l+1) \sin^2 \delta_l \quad (2.4)$$

$$\sigma_{tot}(E) = \frac{4\pi}{k} \text{Im}(f_{\theta=0}) \quad (2.5)$$

l_{max} je izabrano da bi obezbedilo konvergenciju proračuna.

Staszewska i koautori [43] su dali neempirijski izraz imaginarnog dela optičkog potencijala za elektron-atomsko rasejanje $V_a(r)$. U ovom modelu neelastična interakcija upadnih elektrona sa metom (atomom ili molekulom) potiče od njegove disperzije na elektronima mete [43]. Elektron-elektron elastični sudari su računati kao da su elektroni mete slobodni, a osobine mete ulaze u granične uslove: distribucija prostorne gustine i Paulijev princip isključenja za dozvoljena finalna stanja elektrona koji se sudaraju. Ovo se zove kvazi-slobodan model rasejanja.

2.3. Model nezavisnih atoma

U ovom modelu se polazi od toga da elektron-molekulski preseki mogu biti izvedeni iz onih za elektron atomske sudare. U ovom modelu sudari elektrona sa molekulima redukuju se na problem sudara sa individualnim atomima, predpostavljajući da je rasejanje na svakom atomu nezavisno.

Na osnovu optičke teoreme rezultujući totalni presek je dat izrazom:

$$\sigma_{tot}^{molecule} = \frac{4\pi}{k} \text{Im} F(\theta=0) = \frac{4\pi}{k} \sum_{atoms} \text{Im} f_i(\theta=0) = \sum_{atoms} \sigma_{total}^{atom} \quad (2.6)$$

Gde je disperzija na više centara data sa:

$$F(\theta) = \sum_{atoms} f_i(\theta) e^{iq\bar{r}_i} \quad (2.7)$$

Gde je predat impuls dat sa:

$$\vec{q} = \vec{K}_{out} - \vec{K}_{in} \quad (2.8)$$

$f_i(\theta)$ su atomske disperzione funkcije.

Posle usrednjavanja $|F(\theta)|^2$ preko svih orijentacija molekula dobijamo:

$$\frac{d\sigma^{molekul}}{d\Omega} = \sum_{i,j} f_i(\theta) f_j^*(\theta) \frac{\sin qr_{ij}}{qr_{ij}} \quad (2.9)$$

Gde je:

$$q = 2k \sin \frac{\theta}{2} \quad (2.10)$$

r_{ij} – je rastojanje između atoma i, j .

$$\frac{\sin qr_{ij}}{r_{ij}} = 1 \quad (2.11)$$

Uzimajući u obzir da su $\sin (qr_{ij})/qr_{ij}$ faktori veoma mali sem u slučaju $i=j$ (kad su jednaki 1), možemo ih zameniti sa δ_{ij} pri računanju integralnih elastičnih preseka.

Što rezultira u izraz:

$$\sigma_{integralelastic}^{molecule} = \sum_{atoms} \sigma_{integralelastic}^{atom} \quad (2.12)$$

Ako se gore dobijeni rezultati uporede sa prethodnim proračunima i eksperimentalnim vrednostima [42] dobija se dobro slaganje za energije veće od 100 eV. Na nižim energijama slaganje je lošije zbog potrebe za korekcijama ekranizacije. Ovo je rezultat toga što su preseći na niskim energijama jako veliki (reda veličine molekula), a IAM to ignoriše.

U navedenim izrazima zanemaruje se interakcija elektrona sa više od jednim atomom u datom momentu, tako da uprkos dobrom ponašanju na višim energijama, dobri rezultati na malim energijama se ne očekuju. Prvi razlog je što su totalni preseći za interakciju atoma sa niskoenergijskim elektronima jako veliki. Takođe, i zato što niskoenergijski elektroni imaju

talasne dužine reda veličine interatomskih rastojanja $\lambda = \frac{2\pi}{k} > 2.3$ a.u. na energijama ispod 100 eV [42]. Ovaj neuspeh IAM na nižim energijama se može interpretirati kao posledica zanemarenog preklapanja susednih atomskih preseka i računanja interakcije svakog elektrona sa parom skoro preklapajućih atoma 2 puta (kao dve nezavisne interakcije).

2.4. SCAR procedura

Radi otklanjanja gore navedenih nedostataka IAM procedure uvodi se SCAR (Screen Corrected Additivity Rule) tehnika. Prema SCAR proceduri molekularni totalni presek je dat formulom [42, 44, 45]:

$$\sigma^{total} = \sum_i S_i \sigma_i \quad (2.13)$$

S_i su koeficijenti ekraniranja koji računavaju geometrijska preklapanja atoma u molekulu, u odnosu na upadne elektrone. Koeficijenti S_i su dati formulom [42, 44, 45]:

$$S_i = 1 - \frac{\varepsilon_i^2}{2!} + \frac{\varepsilon_i^3}{3!} - \frac{\varepsilon_i^4}{4!} + \dots \pm \frac{\varepsilon_i^N}{N!} \quad (2.14)$$

Koeficijenti ε_i^k se dobijaju kao suma k članova, gde svaki potiče od preklapanja k atoma:

$$\varepsilon_i^1 = 1 \quad (2.15)$$

$$\varepsilon_i^k \cong \frac{N-k+1}{N-1} \sum_{j(\neq i)} \frac{\sigma_j \varepsilon_j^{k-1}}{\alpha_{ij}} \quad (k = 2 \dots N) \quad (2.16)$$

N – Predstavlja broj atoma u molekulu

r_{ij} – rastojanje između centara i, j atoma

$$\alpha_{ij} = \max(4\pi r_{ij}^2, \sigma_i, \sigma_j)$$

Od SCAR procedure se ne očekuje da daje dobre rezultate na jako niskim energijama, gde je talasna dužina upadnog elektrona veća od interatomskih rastojanja. Minimum energije

za primenljivost može biti izveden kao onaj za koji je elektronu pridružena talasna dužina reda veličine srednjeg interatomskeg rastojanja ($\geq 2\pi^2 / \langle r_{ij} \rangle$).

Dok se gore navedena procedura odnosi samo na totalne preseke (elastični + neelastični) istim načinom razmišljanja se može doći i do totalnih elastičnih preseka. Predpostavljajući da je $1-S_i$ deo svakog atoma u molekulu geometrijski sakriven od suseda možemo pisati [42, 44, 45].

$$\sigma^{elast} = \sum_i S_i \sigma_i^{elast} \quad (2.17)$$

Proračuni molekulskih elastičnih diferencijalnih preseka uključuju dve vrste kontribucija:

- (i) Direktnih, koje potiču od jedne interakcije
- (ii) Onih koje potiču od daljih disperzija već dispergovane talasne amplitude

$$\sigma^{elast} = \sigma_{direct}^{elast} + \sigma_{redisp}^{elast} \quad (2.18)$$

Ugaona distribucija redisperzovanih kontribucija nije laka za određivanje [42]. Možemo uzeti da je:

$$\frac{d\sigma_{redisp}^{elast}}{d\Omega} \cong \frac{X_{iso} d\sigma_{redisp}^{elast}}{d\Omega} \Big|_{iso} + \frac{X_{same} d\sigma_{redisp}^{elast}}{d\Omega} \Big|_{same} \quad (2.19)$$

Prvi član podrazumeva izotropsku ugaonu distribuciju, a drugi podrazumeva istu ugaonu distribuciju za $\frac{d\sigma_{redisp}^{elast}}{d\Omega}$ i $\frac{d\sigma_{direct}^{elast}}{d\Omega}$, dok je stvarna ugaona distribucija negde između ova dva granična slučaja. X_{iso} predstavlja grupu svih elektrona koji trpe velike devijacije (90° i više) nakon redisperzije a X_{same} su preostali elektroni. Ako aproksimiramo deo elektrona u iso/same grupi kao one koje trpe devijaciju $90^\circ/2=45^\circ$ ili više/manje posle jedne disperzije. Na taj način dobijamo:

$$X_{same} \approx \frac{\int_0^{45^\circ} \frac{d\sigma_{direct}^{elast}}{d\Omega} \sin \theta d\theta}{\int_0^{180^\circ} \frac{d\sigma_{direct}^{elast}}{d\Omega} \sin \theta d\theta} \quad (2.20)$$

$$X_{iso} = 1 - X_{same} \quad (2.21)$$

Numerički proračuni ukazuju na dobro ponašanje u celom rasponu energija, od najmanjih pa do najvećih gde efekti ekraniranja nestaju.

2.5. SCARN i SCARND proračuni

SCAR metod je unapredio IAM model putem računanja preklapanja atomskih preseka, ali i dalje je postojao nedostatak zbog visokih interferirajućih doprinosa na malim uglovima. Ovo dovodi do toga da integralni elastični preseki ne zadovoljavaju aditivno pravilo, što je generalni problem IAM procedure. Radi otklanjanja ovog nedostatka uvodi se SCARN teorija u kojoj su interferirajući termovi redukovani (normirani), da bi se obezbedilo da integralni elastični preseki zadovoljavaju aditivno pravilo. Glavni efekat SCARN teorije je značajna redukcija elastičnih diferencijalnih preseka na malim uglovima, dok na većim uglovima imamo neznatnu razliku između SCAR i SCARN rezultata. Međutim ova procedura ne daje realan oblik preseka na jako malim uglovima [15].

SCAR i SCARN metode ignorišu rotacione i vibracione ekscitacije i uzimaju u obzir samo one neelastične procese koji potiču od elektronskih ekscitacija [44, 45]. Iako ovaj efekat nije toliko bitan za energije korišćene u našem radu, u slučaju molekula sa velikim dipolnim momentom, rotacione ekscitacije postaju značajne [46]. Tehnika koja ove procese uzima u obzir je SCARNND. Metod se sastoji iz računanja preseka za rotacione ekscitacije za slobodni dipol, pretpostavljajući da je predata energija dovoljno mala u poređenju sa upadnom, da bi mogla biti primenjena prva Bornova aproksimacija. Pod ovim uslovima se računa srednji presek za rotacione ekscitacije $J \rightarrow J'$ na 300 K, otežinjenjem j -tog rotacionog nivoa na datoj temperaturi i izvođenjem srednje energije ekscitacije iz odgovarajućih rotacionih konstanti. Najvažniji efekat ove aproksimacije je porast apsolutnih diferencijalnih preseka, što je značajnije izraženo na nižim energijama i malim uglovima rasejanja.

2.6. Unitarna prva Bornova aproksimacija (UFBA)

Unitarna prva Bornova aproksimacija (UFBA – Unitarized First Born Aproksimation) je aproksimativna metoda koju smo koristili da bi procenili uticaj vibracionih neelastičnih preseka. Klasična prva Bornova aproksimacija (FBA – First Born Aproksimation) se opisuje

amplitudom rasejanja f kao matričnim elementom interakcionog potencijala između upadnog i odlazećeg ravnog talasa [47]:

$$f(\vec{k}_{out} \leftarrow \vec{k}_{in}) = -4\pi^2 \langle \vec{k}_{out} | T | \vec{k}_{in} \rangle \approx -4\pi^2 \langle \vec{k}_{out} | V | \vec{k}_{in} \rangle \quad (2.22)$$

Međutim, problem FBA je što ruši unitarnost problema rasejanja, tj. ne održava elektronski fluks. U UFBA metodi koristi se prva Bornova aproksimacija K-matrice umesto T-matrice (koja se u FBA koristi) što dovodi do toga da aproksimirana hermitska K-matrica vodi u unitarnost S-matrice (konzervirajući fluks, što nije slučaj sa FBA).

$$\langle \vec{k}_{out} | K | \vec{k}_{in} \rangle \approx -\pi \langle \vec{k}_{out} | V | \vec{k}_{in} \rangle \quad (2.23)$$

$$\pi T_u = -K(1 - iK)^{-1} \quad (2.24)$$

Amplituda rasejanja se onda dobija iz T_u -matrice, koja konzervira fluks.

$$f_u(\vec{k}_{out} \leftarrow \vec{k}_{in}) = -4\pi^2 \langle \vec{k}_{out} | T_u | \vec{k}_{in} \rangle \quad (2.25)$$

Obe procedure, FBA i UFBA, su aproksimacije koje koriste celi statičko-izmenski potencijal [47], pa ih ne treba mešati sa dipolnom Bornovom aproksimacijom, koja je mnogo jednostavnija. U slučaju rasejanja elektrona na molekulima furana [19] UFBA model je korišćen za određivanje preseka za vibracione ekscitacije (videti odeljak 4.2). U tom slučaju dva kanala, elastični i vibracioni neelastični su uključeni. Razmatran je osnovni v_0 i prvi pobuđeni vibracioni nivo v_1 . Dvo-kanalski FBA K-matrično opisan proces sa upadnim vektorima \vec{k}_{in} i odlazećim \vec{k}_{out} se može pisati kao:

$$\langle v_i \vec{k}_{out} | K | v_j \vec{k}_{in} \rangle \approx -\pi \langle v_i \vec{k}_{out} | V | v_j \vec{k}_{in} \rangle \quad (2.26)$$

$$i, j = 0, 1$$

Vibracione mode v_0 i v_1 se smatraju harmonijskim. Potencijal interakcije V je suma statičkog i izmenskog dela [47]. Unitarna prva Bornova T-matrica je dobijena pomoću gore navedenog izraza koji povezuje T_u i K matricu.

$$\pi T_u = -K(1 - iK)^{-1} \quad (2.27)$$

Elastična i neelastična amplituda rasejanja su direktno proporcionalne delovima T_u :

$$f_{ela}(v_0 \vec{k}_{out} \leftarrow v_0 \vec{k}_{in}) = -4\pi^2 \langle v_0 \vec{k}_{out} | T_u | v_0 \vec{k}_{in} \rangle \quad (2.28)$$

$$f_{inela}(v_1 \vec{k}_{out} \leftarrow v_0 \vec{k}_{in}) = -4\pi^2 \langle v_1 \vec{k}_{out} | T_u | v_0 \vec{k}_{in} \rangle \quad (2.29)$$

3. Eksperiment

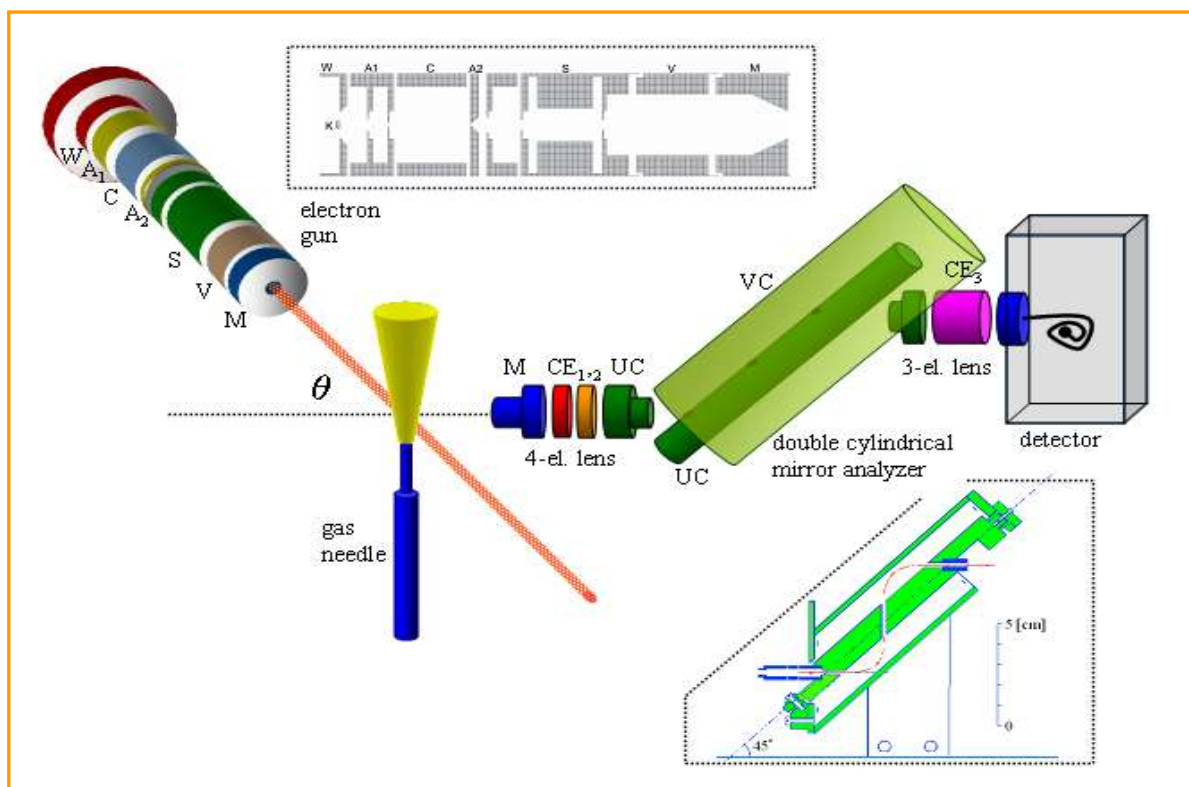
3.1. Uvod

Eksperimentalni rezultati koji će biti predstavljeni u ovoj disertaciji dobijeni su na aparaturi UGRA (akronim od UGAone RAspodele), koja se nalazi u Laboratoriji za atomske sudarne procese, Instituta za fiziku, Beograd. Eksperimenti elektronske spektroskopije su dosta zastupljeni za proučavanje atomskih i molekulskih struktura i interakcija kao i za testiranje teorijskih modela. U našim eksperimentima korišćena je tehnika ukrštenih mlazeva, gde se mlaz elektrona određene energije sudara pod pravim uglom sa mlazom molekula (atoma), nakon čega se rasejani elektroni mogu dalje analizirati po uglu i energiji. U eksperimentima se prati broj rasejanih čestica u funkciji ugla rasejanja, upadne energije, gubitka energije itd. i dobijene zavisnosti su (uz uzimanje u obzir geometrijskog faktora i transmisije sistema) direktno proporcionalne diferencijalnim presecima za ispitivani proces.

3.2. Opis aparature UGRA

Šematski prikaz eksperimentalne postavke, dat je na slici 3.1. [51-53]. Eksperimentalni sistem se sastoji iz: elektronskog topa, analizatora i detektora. Elektronski top proizvodi dobro kolimisan elektronski mlaz koji se ukršta pod uglom od 90° sa molekulskim mlazom, formiranim pomoću igle od nerđajućeg čelika koja je postavljena normalno na ravan u kojoj se nalaze top i analizator. Rasejani elektroni se fokusiraju 4-elektrodnim cilindričnim sočivom u dvostruki cilindrični ogledalski analizator (double cylindrical mirror analyser — DCMA). Nakon što su selektovani po energiji elektroni se fokusiraju 3-elektrodnim sočivom u detektor. Elektronski top se nalazi na pokretnom postolju, tako da može da rotira oko igle u ugaonom rasponu od -40° do $+110^\circ$ (u našim merenjima), u odnosu na ulaznu optiku DCMA. Svi elementi se nalaze u cilindričnoj komori od nerđajućeg čelika, u kojoj se postiže vakuum od oko $(4-5) \times 10^{-7}$ mbar, pomoću turbo molekularne pumpe, koja je na red vezana sa rotacionom pumpom koja ostvaruje predvakuum. Pritisak u komori se kontroliše jonizacionim meračem čija se merna glava nalazi pričvršćena za dno komore. Unutar komore se nalaze koncentrične kružne aluminijumske ploče, veća pričvršćena za dno komore a manja može po njoj da rotira (na manjoj ploči se nalazi elektroski top). Obe imaju kružne otvore u centru kroz koje se uvodi

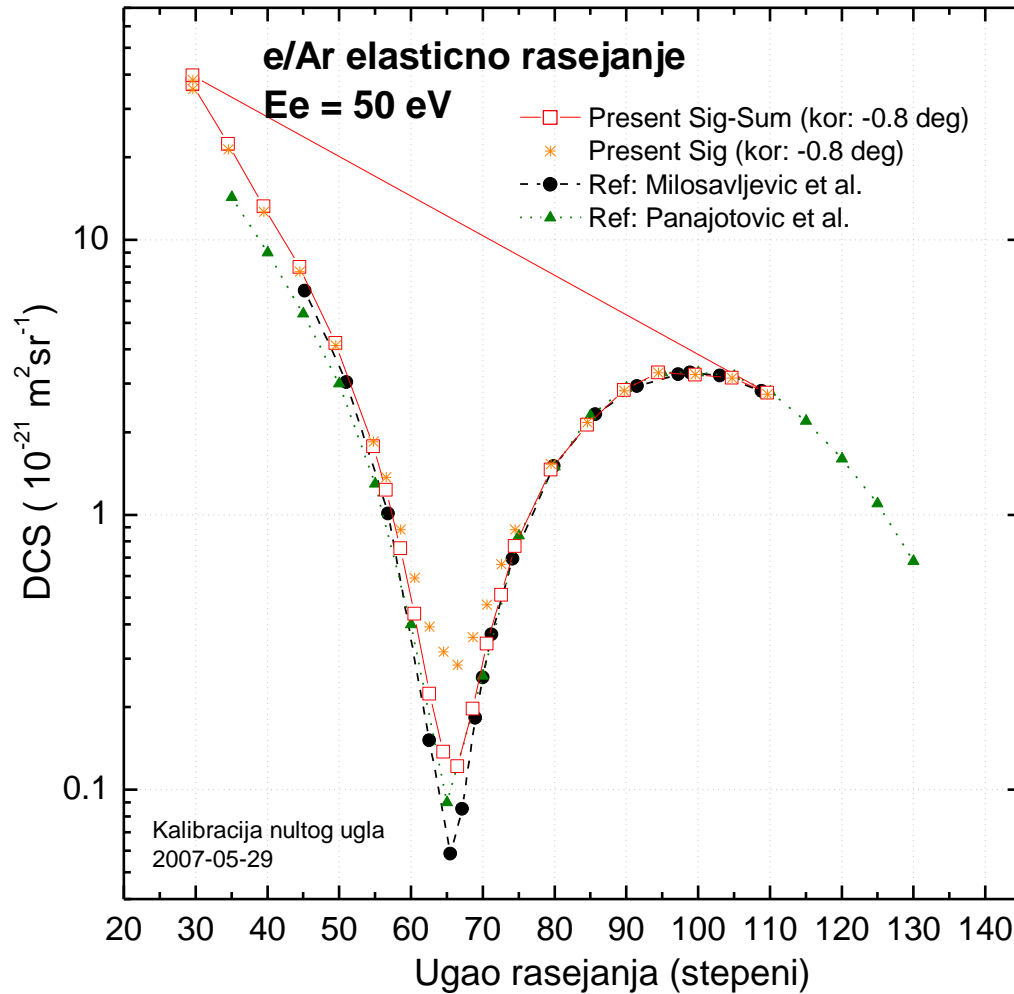
gasna igla prečnika 1,3 mm i dužine 63 mm. Dva koncentrična μ -metalna oklopa se koriste za redukovanje spoljašnjeg magnetnog polja.



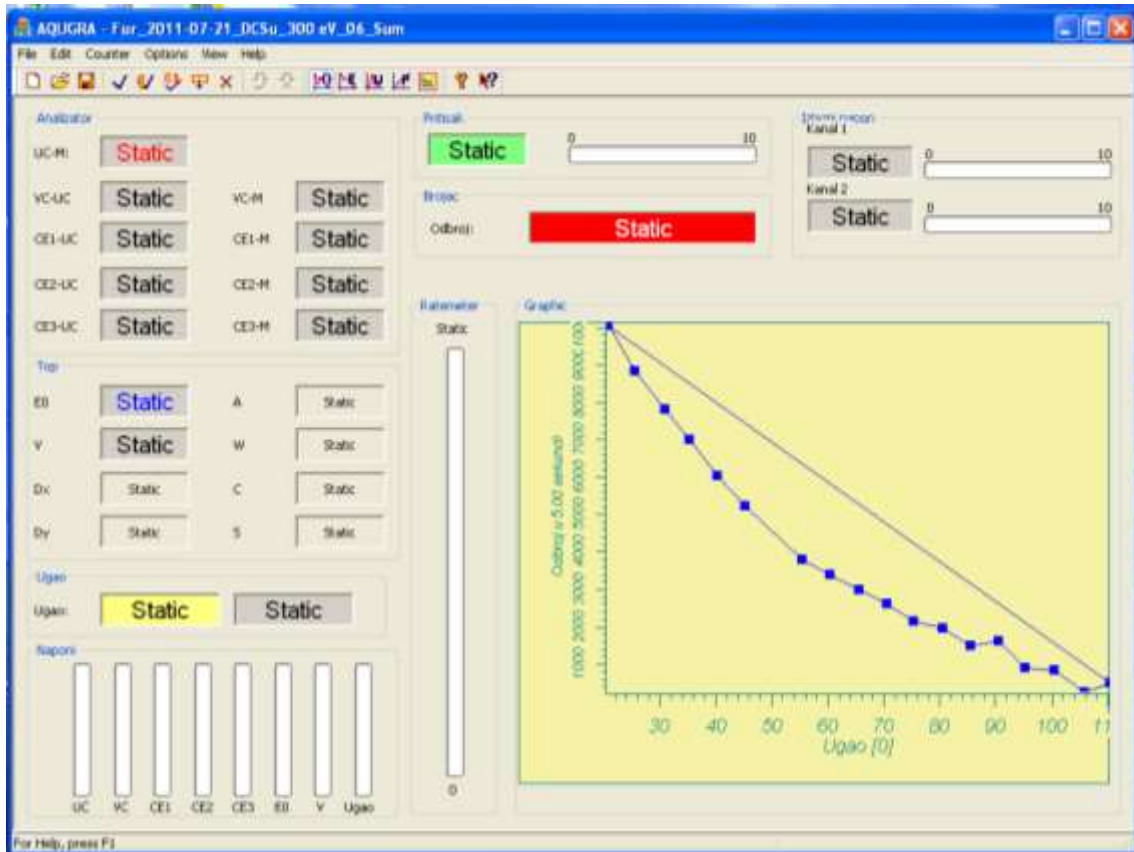
Slika 3.1. Šematski prikaz eksperimentalne postavke na aparaturi UGRA [51-53].

Radni pritisak u komori je obično oko 2×10^{-6} mbar. Osim kroz iglu, ispitivani gas se može uvesti u komoru i kroz alternativni otvor ("side leak"), koji se koristi za ispitivanje uticaja pozadinskog signala. Energijska rezolucija sistema je oko 0,5 eV, limitirana početnom termalnom raspodelom elektrona emitovanih sa katode. Ugaona rezolucija je oko $\pm 2^\circ$ i ocenjena je upoređivanjem sadašnjih rezultata za Ar sa prethodno dobijenim [48-50] na upadnim energijama gde ugaona raspodela ima izražen dubok minimum. Detaljan opis procene ugaone rezolucije je dat ranije [51]. Kalibracija nultog ugla [51] je rađena pre svakog merenja, test merenjima na Ar i upoređivanjem sa publikovanim rezultatima [48-50] (Slika 3.2.). Postupak se sastoji u određivanju diferencijalnih preseka za elastično rasejanje na energiji gde meta ima izražen dubok minimum (npr. oko 50 eV za Ar) i upoređivanjem sa položajem minimuma publikovanih preseka [48-50].

Akvizicija podataka i kontrola eksperimentalnih parametara je izvedena korišćenjem I/O kartice vođene C++ programom koji je razvijen u našoj laboratoriji (videti sliku 3.3) [51–53]. Tokom merenja, većina važnih eksperimentalnih parametara (pritisak, naponi na elektrodama, ugaona pozicija elektronskog topa, upadna energija elektrona) se snimaju za svaku eksperimentalnu tačku.



Slika 3.2. Ugaona zavisnost diferencijalnih preseka za elastično rasejanje elektrona na Ar na 50eV. Mereni rezultati su upoređeni sa rezultatima Milosavljevića i koautora [49] i Panajotovićeve i koautora [50].



Slika 3.3. Akvizicioni program AQUGRA (S. Madžunkov i A. Milosavljević).

3.3. Elektronski top

Elektronski top može da proizvede struju elektronskog mlaza do oko $1\mu\text{A}$ u energijskom rasponu od 40 eV do 300 eV. Primarni elektroni su dobijeni termoelektronskom emisijom sa volframske katode tipa ukosnice kroz koju se propušta struja od 2,1-2,3 A i ubrzavaju se i vode sistemom cilindričnih elektroda do interakcione zapremine. Volframska nit je uvučena i ugao Welhnelt elektrode (W) je $67,5^\circ$ (videti ubačeni deo na slici 3.1.) U skladu sa početnom termalnom raspodelom elektrona, najveća energijska rezolucija spektrometra UGRA u modu gubitaka energije je ograničena na oko 0,5 eV. Top čini sistem cilindričnih elektroda koji može biti podeljen u dva dela (videti sliku 3.1.):

(1) deo za ekstrakciju elektrona i kolimisanje mlaza elektrode: W, A₁, C, A₂

(2) deo za fokusiranje elektronskog mlaza u interakcionu zapreminu elektrode: A₂, S, V, M.

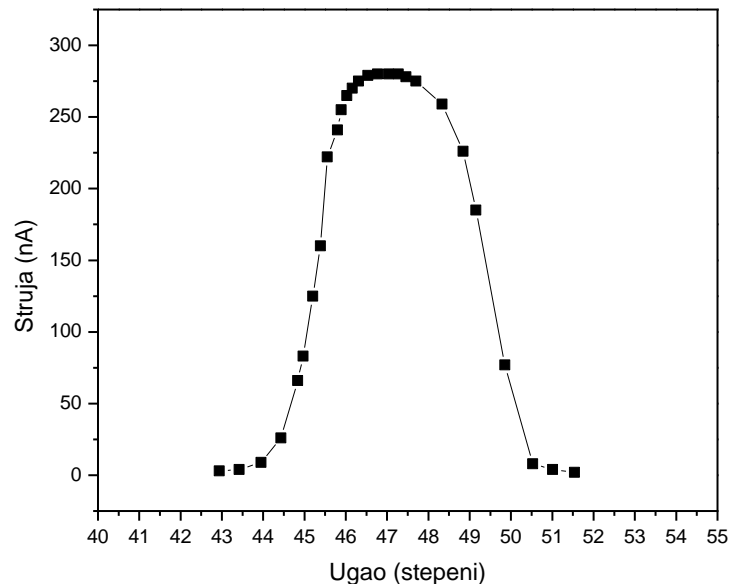
Za fino podešavanje mlaza postoje četiri deflektorske elektrode unutar elektrode S (slika 3.1). Da bi se izbeglo prisustvo električnog polja elektroda topa u interakcionoj zapremini, poslednja elektroda M je na masi. Energija elektrona je određena negativnim potencijalom katode u odnosu na poslednju elektrodu topa, M. Napon na ostalim elektrodama se dovodi napajачima i definiše se u odnosu na katodu (kažemo da elektrode „plivaju” na katodi). Top je oklopljen bakarnim štitom koji je takođe na masi. Pre početka merenja vrši se centriranje topa, analizatora i gasne igle.



Slika 3.4. Unutrašnjost aparature UGRA [52]. Na slici vidimo elektronski top (levo, oklopljen bakarnim štitom), gasnu iglu (u sredini) i analizatorski sistem (desno).

Na početku svakog merenja, pre upuštanja gasa mete (pritisak je reda 10^{-7} mbar) određena je struja primarnog elektronskog mlaza i izmeren odbroj, da bi imali predstavu o intezitetu šuma. Nakon upuštanja mete smo snimali spektar gubitaka energije elektrona i upoređivali sa publikovanim vrednostima, radi provere stanja u komori.

Struja primarnog mlaza je merena pomoću Faradejevog kaveza koristeći digitalni ampermetar (Keithly 196) i obično je bila reda 200-300 nA pri energiji elektrona od 100 eV (pri optimalno podešenim naponima na elektronskom topu). Postavljanje Faradejevog kaveza predstavlja unapređenje aparature UGRA, jer je prethodno analizatorski sistem [51,52, 53] korišćen u tu svrhu. Na slici 3.5 je dat primer zavisnosti jačine struje elektrona (I) u kavezu od upadnog ugla (θ) elektronskog mlaza. Merenje je rađeno za energiju upadnih elektrona od 100 eV. Naponi na elektrodama topa su bili: $W=-13,1V$, $A=147,7V$, $C=-42,5V$, $V_1=22V$, $D_x=-4,6V$, $D_y=6,4V$, a struja propuššana kroz katodu 2,3 A. Ovakvo merenje takođe omogućuje proveru centriranja sistema, kalibraciju ugaone skale i procenu karakteristika elektronskog mlaza (videti [52]).



Slika 3.5. Zavisnost struje elektrona u Faradejevom kavezu od ugla elektronskog mlaza. U ovom slučaju kavez je postavljen na uglu $47,5^\circ$.

3.4. Analizator i detektor

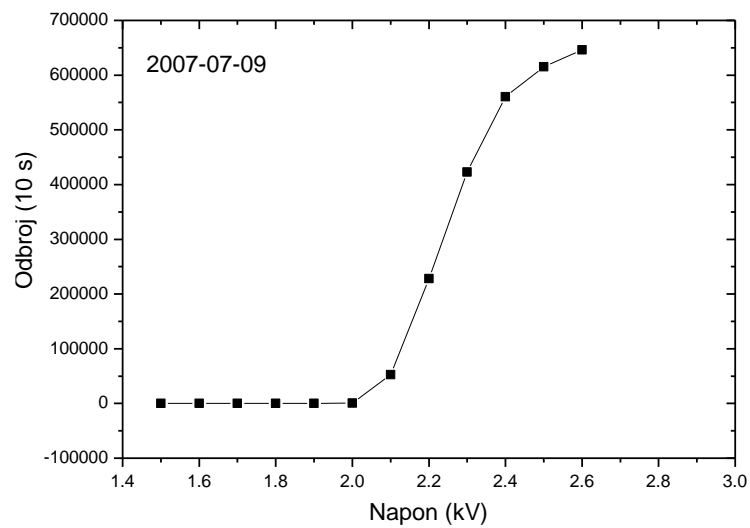
DCOA se sastoji u osnovi iz dva koncentrična cilindra. Ovakav analizator se koristi na aparaturi UGRA i konstruisan je od strane Čubrića [54]. Detaljni opis se takođe može naći u [51]. Kod DCOA elektrostatičko polje se formira između dva cilindra (radijusa R_1 i R_2) na potencijalima V_1 i V_2 . Naelektrisane čestice ulaze pod uglom 45° u odnosu na osu analizatora. Energija elektrona koji mogu da prođu kroz analizator (E_p), kao i energijska rezolucija ΔE su određene razlikom potencijala između ova dva cilindra (ΔV_{DCOA}). Energija prolaza (E_p)

DCOA i razlika potencijala (ΔV_{DCOA}) na cilindrima analizatora su linearno povezane formulom, $E_p = k \Delta V_{DCOA}$, gde je konstanta k određena konstrukcijskim osobinama analizatora [51, 52, 54]. Eksperimentalno je određena vrednost $k=1,33$.

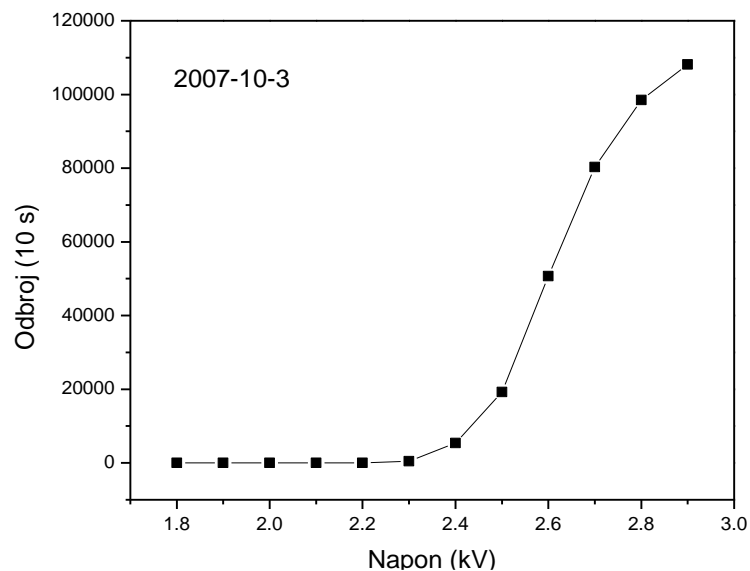
Za analizator koji se koristi na UGRI energijsko razlaganje je 3% – 4% od E_p , što znači da su za visoku rezoluciju potrebne male energije prolaza. Međutim, za merenje diferencijalnih preseka, merenja od najveće važnosti za ovu tezu, potreban je intenzivan signal, tako da smo radili sa većim energijama prolaza. Visoka energijska rezolucija je bitna pri merenju spektara gubitaka energije elektrona (videti odeljak 3.5).

Za detekciju rasejanih elektrona korišćen je detektor ("channeltron" – single channel electron multiplier). Na jedan kraj channeltrona se dovodi visok napon a drugi kraj se uzemljuje, u zavisnosti od tipa merenja. Ako se detektuju elektroni onda se ulaz (nos) uzemljuje a visok pozitivan napon se dovodi na kraj detektora. Pri detektovanju pozitivnih jona visok negativan napon se dovodi na ulaz u channeltron, da bi se ubrzali joni te omogućila njihova efikasna detekcija, a zadnji kraj se uzemljuje. Sudarom sa zidom channeltrona upadni elektron ili jon generiše sekundarne elektrone, koji se ubrzavaju duž cevi dok ponovo ne udare u zid i stvore nove sekundarne elektrone (duž channeltrona je uvek napon pozitivan). Ovaj lavinski proces stvara veliki broj elektrona sa pojačanjem reda 10^8 . Stvoreni impuls se prenosi preko RC filtera, predpojačavača, pojačavača i dolazi do brzog diskriminatora. Dalje se analogni signal pretvara u logički TTL signal koji se grana prema višekanalnom uređaju, brojaču i rejtmtru [52]. Jedan od osnovnih osobina channeltrona je efekat saturacije izazvan ograničenom količinom prostornog naelektrisanja, koje odbija sekundarne elektrone koji udaraju u zidove detektora pre dobijanja dodatne energije neophodne za umnožavajuće sudare. Karakteristike channeltrona se tokom vremena menjaju, usled promene osobina unutrašnje visokootporne površine. Degradacija "channeltrona" se može ubrzati interakcijom sa reaktivnim molekulima koji su korišćeni u našem slučaju. Na slikama 3.5. i 3.6. su prikazane karakteristike istog channeltrona, sa razlikom od 3 meseca korišćenja, gde vidimo da je promenjen radni napon sa 2,5kV na 2,8kV.

Akvizicija podataka se vrši pomoću višekanalnog uređaja "Tracor Northern TN-1705"- koji generiše promenljiv napon koji linearno zavisi od rednog broja kanala (za svaki kanal vrši se akvizicija signala tokom zadatog vremena) i "National Instruments" multifunkcionalne I/O kartice koja je povezana sa personalnim računarom, a koju kontroliše C++ program AQUGRA.



Slika 3.5. Naponska karakteristika detektora 09.07.2007. Radni napon 2,5kV.



Slika 3.6. Naponska karakteristika detektora 03.10.2007. Radni napon 2,8kV.

3.5. Tipovi merenja

Ukratko ćemo opisati tipove merenja na aparaturi UGRA od interesa za ovu disertaciju.

Relativni diferencijalni preseci

Relativni diferencijalni presek za elastično rasejanje elektrona na molekulima mete smo dobili merenjem odbroja rasejanih elektrona u maksimumu elastičnog pika u funkciji upadnog ugla ili energije elektrona. S obzirom na energijsko razlaganje od 0,5-1eV, ovi

elastični preseci uključuju i rotaciono-vibracione pobude. U odeljku 4. je razmatran doprinos ovih procesa u energijskom domenu koji je od interesa za ovu disertaciju.

Apsolutni diferencijalni preseci

Apsolutni diferencijalni preseci su određeni metodom relativnog protoka ("relative flow") [55, 56, 57]. U ovoj metodi se upoređuju signal elektrona elastično rasejanih na molekulima mete i signal koji potiče od elektrona elastično rasejanih na molekulima referentnog gasa, pri fiksnom uglu rasejanja i fiksnoj upadnoj energiji elektrona, pod istim eksperimentalnim uslovima. Pri tome, obezbeđuje se isti profil mlaza za metu i referentni gas, postavljanjem odgovarajućeg odnosa pritisaka iza igle koji su u vezi sa gas kinetičkim dijametrima. Tačke dobijene metodom relativnog protoka služe za normiranje relativnih preseka na apsolutnu skalu.

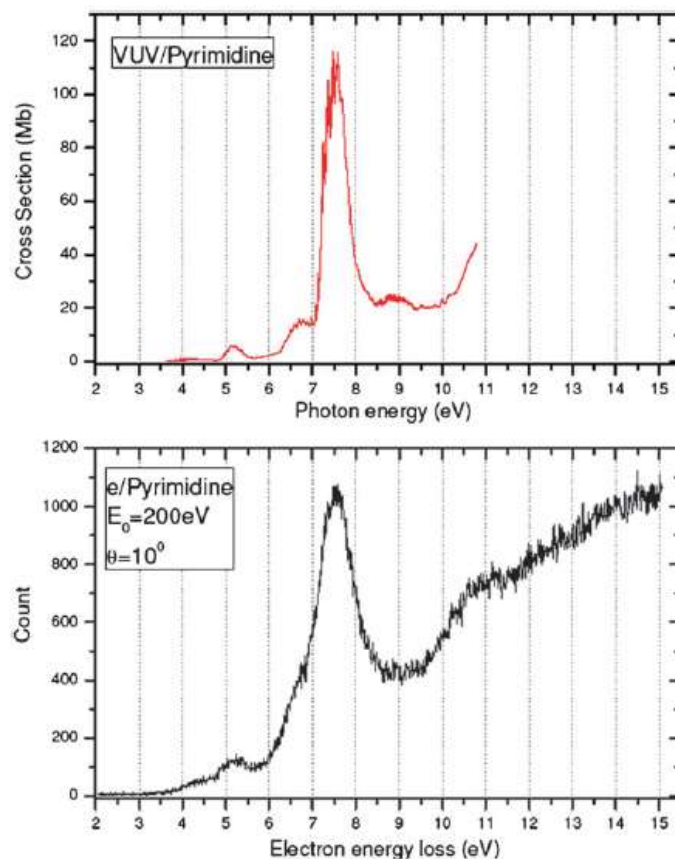
Spektri energijske raspodele pozitivnih jona

Pri određivanju ovih spektara upadna energija E_0 , ugao θ i energija prolaza E_p su fiksirani i sakuplja se intenzitet struje pozitivnih jona (I) u funkciji ubrzavajućeg napona napona V_{UC} na poslednjoj elektrodi ulaznog elektronskog sočiva (koji se stepenasto menja – skenira, i jonima predaje energiju potrebnu za detekciju). Na ovaj način, dobijeni spektri daju zavisnost intenziteta struje pozitivnih jona (I) od njihove kinetičke energije nakon sudara (manjoj kinetičkoj energiji odgovara veći ubrzavajući napon V_{UC}).

Spektri gubitaka energije elektrona

Ova merenja daju zavisnost intenziteta rasejanih elektrona od energije izgubljene u sudaru. Prilikom snimanja ovih spektara energija prolaza E_p , energija elektrona E_0 i ugao rasejanja θ su konstantni. Kao i kod snimanja spektara raspodele kinetičke energije pozitivnih jona, prikupljamo odbroj u funkciji potencijala na poslednjoj elektrodi ulaznog analizatorskog sočiva V_{UC} (koji u ovom slučaju predstavlja zakočni potencijal). Iako spektri gubitaka energije nisu od primarnog značaja za ovu disertaciju, oni su snimani pre početka merenja efikasnih preseka za rasejanje, kako bi se definisala pozicija maksimuma elastičnog pika, a takođe i proverila čistoća uzorka koji se ispituje. Čistoća uzorka i provera potencijalnog curenja gasnog sistema su vršeni poređenjem spektara gubitaka energije (snimljenih na relativno velikoj upadnoj energiji elektrona i malim uglovima rasjanja) sa

apsorpcionim spektrima za isti molekul, dobijenim obično merenjima na sinhrotronu (sa mnogo većom energijskom rezolucijom). Na slici 3.7. je prikazan primer jednog spektra gubitaka energije elektrona za molekul pirimidina, kao i odgovarajući VUV apsorpcioni spektar.



Slika 3.7. Fotoapsorpcioni spektar za molekul pirimidina (gore) i odgovarajući spektar gubitaka energije elektrona u opsegu 2 – 15 eV dobijen u našoj laboratoriji (Silva *et al.*, PCCP 12, 6717, 2010).

3.6. Merenje relativnih elastičnih diferencijalnih preseka

Eksperimenti ukrštenih mlazeva predstavljaju moćno oružje za razmatranje osobina čestica mete i za određivanje diferencijalnih preseka. U ovim eksperimentima diferencijalni presek (DCS) je proporcionalan merenom intezitetu I , ali faktor proporcionalnosti je složena funkcija koja zavisi od geometrije rasejanja i osobina instrumenata, koji su funkcija ugla rasejanja i upadne energije mlaza [58]. U realnim slučajevima imamo neuniformne mete i upadne mlazeve, razlog zbog čega se uvodi zavisnost od ugla rasejanja θ u funkciju proporcionalnosti. Takođe, elektronska optika i detekciona efikasnost su najčešće funkcija

energije E_0 , koja se takođe uvodi u faktor zavisnosti. Dakle, generalno funkcija proporcionalnosti između merenog inteziteta i DCS je oblika $F(E_0, \theta)$. U osnovi poznavanje ove funkcije bi omogućilo stavljanje preseka na apsolutnu skalu, ali zbog težine njenog određivanja (gde je potrebno znati fluks upadnih elektrona, gustinu mete, efikasnost detektora, itd) proces normiranja na apsolutnu skalu u praksi je drugačiji. Polazeći od toga da elektronski mlaz potiče od tačkastog izvora sa relativno malom divergencijom, mlaz mete sa znatnom divergencijom, a da presek oba mlaza sa vidnim uglom detektora predstavlja zapreminu rasejanja, dobija se formula kojom se povezuje mereni intezitet I i diferencijalni presek DCS . Za proces elastičnog rasejanja elektrona na molekulima mete, mereni intenzitet I na određenoj energiji E_0 i upadnom uglu θ je povezan sa diferencijalnim presekom (DCS) formulom [58]:

$$I(E_0, \theta) = DCS(E_0, \theta) \eta(E_0) V_{eff}(E_0, \theta) \quad (3.1)$$

Gde su:

$I(E_0, \theta)$ – mereni signal elastično rasejanih elektrona upadne energije E_0 na uglu θ .

$\eta(E_0)$ – funkcija odziva detektora za elektrone energije E_0 .

$V_{eff}(E_0, \theta)$ – efektivna zapremina rasejanja, koja je data formulom

$$V_{eff} = \int \rho(r) f(r) \Delta\Omega(r) G[\theta(r)] dr \quad (3.2.)$$

Gde su:

$\rho(r)$ – prostorna gustina raspodele molekula mete

$f(r)$ – prostorna funkcija raspodele upadnih elektrona

$\Delta\Omega(r)$ – prostorni ugao detektora u tački r .

$G[\theta(r)] dr$ – ugaona zavisnost diferencijalnog preseka u regionu od interesa.

Integracija se vrši po zapremini rasejanja koja se dobija presekom upadnog elektronskog mlaza sa molekulskim mlazom unutar prihvatnog ugla detektora [58]. Izvođenje formule (3.1.) je urađeno pod pretpostavkama: molekuli mete su nasumično orjentisani, funkcije energijske i prostorne raspodele primarnog mlaza su nezavisne, energijska i ugaona funkcija odziva detektora su nezavisne, kao i da je ugaona funkcija odziva detektora jednaka jedinici u zapremini rasejanja a da je vam toga nula.

3.7. Određivanje relativnih diferencijalnih preseka u funkciji ugla i upadne energije elektrona

Iz formule (3.1) možemo napisati za diferencijalni presek u funkciji ugla na određenoj upadnoj energiji E_0 :

$$DCS_{E_0}(\theta) = \frac{I_{E_0}(\theta)}{\eta(E_0)V_{effE_0}(\theta)} \quad (3.3)$$

Intenzitet $I_{E_0}(\theta)$ rasejanih elektrona za upadnu energiju E_0 u funkciji ugla θ merimo u eksperimentu i da bi dobili $DCS_{E_0}(\theta)$ (do na neodređenu konstantu $1/\eta(E_0)$ potrebno je znati funkciju $V_{eff}(\theta)$ (ili je učiniti konstantnom). Jedan od metoda dobijanja korekcije efektivne zapremine, najčešće potrebne na malim uglovima, je upoređivanje diferencijalnih preseka za poznatu metu (npr. Ar), dobijenim pod istim eksperimentalnim uslovima kao za metu, sa već postojećim referentim presecima [48]. Takođe, važnost korekcionih faktora može biti umanjena povećanjem vidnog ugla detektora.

U našem eksperimentalnom radu smo obezbedili da je zapremina rasejanja u "vidnom uglu" detektora što rezultira praktično konstantnom $V_{eff}(\theta)$ u najvećem delu ugaonog opsega. Procedura je eksperimentalno proverena upoređivanjem sadašnjih rezultata za Ar sa prethodno merenim [48]. Određene korekcije su rađene po potrebi, samo za male uglove ($\theta < 30^\circ$).

Zavisnost diferencijalnog preseka od upadne energije elektrona (E_0), pri fiksiranom uglu (θ) je data sa:

$$DCS_{\theta}(E_0) = \frac{I_{\theta}(E_0)}{\eta(E_0)V_{eff\theta}(E_0)} \quad (3.4)$$

Iz ove formule sledi da merenje $I_{\theta}(E_0)$ daje $DCS_{\theta}(E_0)$ ako su transmisiona funkcija i prostorna raspodela primarnog elektronskog mlaza (samim tim $V_{eff}(\theta)$) konstantne. Ovo se u eksperimentu obezbeđuje podešavanjem fokusirajućih napona na elektronskom topu i ulaznom analizatorskom sočivu za svaku upadnu energiju elektrona [52]. Dodatne eventualne korekcije izmerenog relativnog preseka se takođe rade na osnovu dobijene energijske zavisnosti za neku poznatu metu (Ar ili Kr) merene pod istim uslovima.

3.8. Apsolutna merenja diferencijalnih preseka

Eksperimenti ukrštenih mlazeva pružaju veliki broj informacija. U početku su se merili relativni inteziteti rasejanja u funkciji upadne energije i ugla rasejanja što je bilo dovoljno za većinu slučajeva proučavanja rezonanci i relativnih verovatnoća rasejanja. Korak dalje predstavlja merenje apsolutnih diferencijalnih preseka. Kako su relativna merenja mnogo lakša i dobro poznata, cilj je bio povezati ih sa određivanjem apsolutnih diferencijalnih preseka uz korišćenje poznatih referentnih apsolutnih preseka [55, 56].

U našem radu, relativni preseki su normirani na apsolutnu skalu na osnovu apsolutnih tačaka dobijenih na nekoliko uglova rasejanja koristeći tehniku relativnog protoka [55 – 57] i Ar ili Kr kao referentni gas, čiji preseki su poznati [48, 59 – 61] i koji imaju sličan kinetički dijametar kao molekuli meta koje smo koristili (rezultujući sličnim masenim protocima). Kod ove tehnike upoređuju se signali rasejanih elektrona na meti i referentnom gasu na fiksnom uglu rasejanja (θ) i upadnoj energiji elektrona (E_0), pod istim eksperimentalnim uslovima. U ovom slučaju možemo smatrati da su funkcije proporcionalnosti između merenih inteziteta i diferencijalnih preseka (effective path length corrections [58]) iste za metu i referentni gas čime podrazumevamo: fluks upadnih elektrona, fluks molekula mete i ukupnu geometriju pri rasejavanju (koja utiče na efektivnu zapreminu V_{eff}). Da bi obezbedili iste eksperimentalne uslove pratili smo struju elektrona u regionu sudaranja, održavajući fokusirajuće osobine elektronskog topa i detekcionog sistema nepromenjenim i obezbeđujući iste profile mlazeva za metu i referentni gas. Ono što je glavni zadatak kod merenja apsolutnih preseka metodom relativnih protoka je da je ugaona distribucija fluksa ista za oba gasa [57]. Ista ugaona distribucija fluksa za različite gasove se može postići pod određenim uslovima. Olander i Kruger [55–57 i reference u njima] su računanjem pokazali da za $K_\lambda \geq \gamma$ (K_λ je Knudsenov broj koji predstavlja odnos srednjeg slobodnog puta i dužine gasne igle, λ/L , a γ je odnos dijametra i dužine gasne igle, d/L) funkcije ugaone distribucije za bilo koja dva gasa će biti iste, pod uslovom da su pritisci kod igle takvi da je srednji slobodni put za oba gasa isti. Znači, profil gasnog mlaza zavisi na prvom mestu od srednjeg slobodnog puta gasa na datom pritisku iza gasne igle [55–57]. Na osnovu kinetičke teorije gasova imamo vezu srednjeg slobodnog puta, pritiska i kvadrata kinetičkog dijametra molekula gasa:

$$\lambda = \frac{RT}{\pi D^2 N_A P \sqrt{2}} \quad (3.5)$$

Gde su: λ – srednji slobodni put, R – gasna konstanta, T – temperatura, D^2 – kvadrat gas-kinetičkog dijametara, N_A – Avogardov broj i P – pritisak.

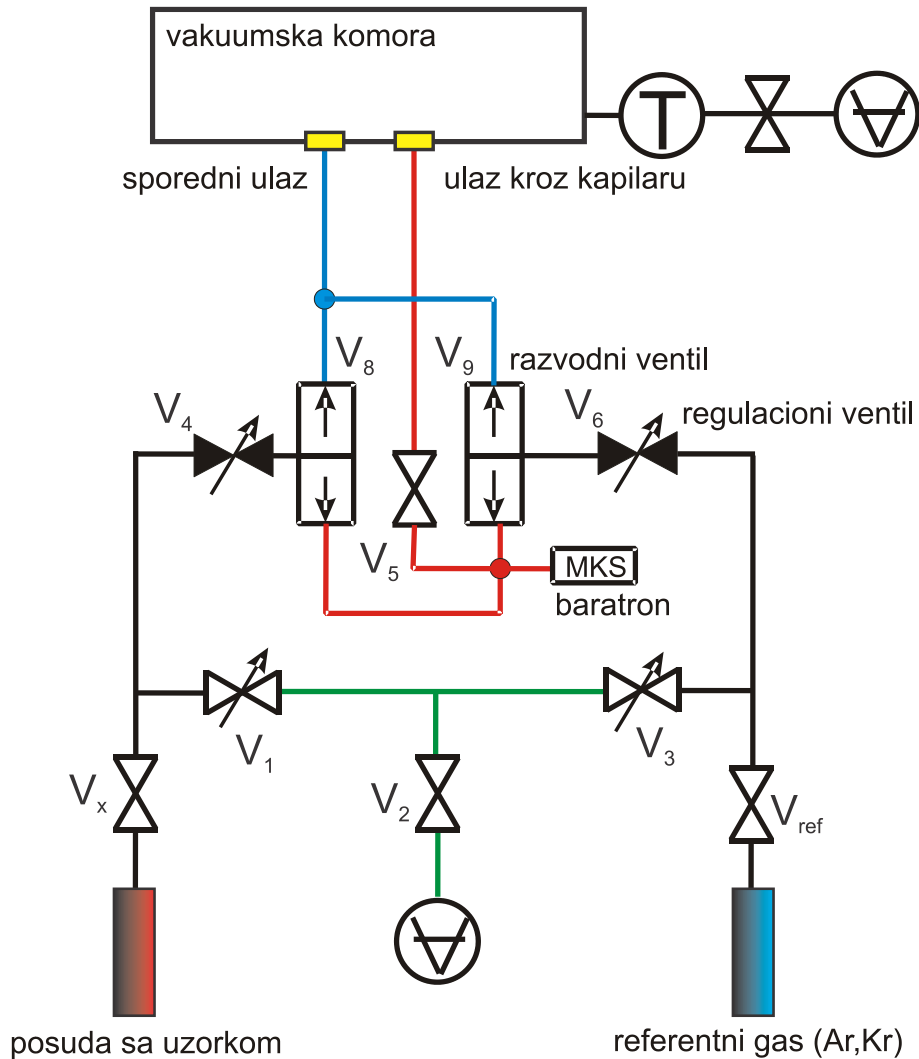
Srednji slobodni put λ je obrnuto proporcionalan kvadratu kinetičkog dijametra i pritiska i da bi se obezbedili isti profili mlazeva (jednaki slobodni putevi) pritisci i kinetički dijometri za ispitivanu metu i referentni gas trebaju biti u odnosu $P_x : P_{ref} = D_{ref}^2 : D_x^2$. Ako su ovi uslovi ispunjeni intenziteti rasejanih elektrona se konvertuju u apsolutne diferencijalne preseke na osnovu formule [55–57]:

$$DCS_x(E, \theta) = DCS_{ref}(E, \theta) \frac{N_x F_{ref}}{N_{ref} F_x} \sqrt{\frac{M_{ref}}{M_x}} \quad (3.6)$$

$DCS_x(E_0, \theta)$ i $DCS_{ref}(E_0, \theta)$ su apsolutni diferencijalni preseki za elastično rasejanje elektrona na molekulima mete i referentnog gasa, respektivno. N_x i N_{ref} su mereni intenziteti rasejanih elektrona, F_x i F_{ref} je maseni protok a M_x i M_{ref} su molekulske mase mete i referentnog gasa, respektivno.

Osim merenja inteziteta rasejanih elektrona na molekulima mete i referentnog gasa, veličina koju eksperimentalno određujemo je i maseni protok ova dva gasa, F . Kako se pritisak gasa može vrlo efikasno pratiti, neophodno je povezati ove dve veličine. Postupak pripreme sistema za kalibraciju je sledeći:

- (a) Gasni sistem aparature UGRA je predstavljen na slici 3.8. Gasna linija uzorka se preko ventila V_1 i V_2 ispumpava mehaničkom pumpom do na predvakum ($p \approx 10^{-2}$ mbar). Pri tome su ventili V_x , V_4 i V_5 zatvoreni. Ventil V_5 upušta gas u komoru kroz iglu. Komora se ispumpava turbo molekularnom pumpom na visoki vakum ($p \approx 5 \times 10^{-7}$), do ventila V_5 . Pre upuštanja uzorka u vakumsku komoru (finim podešavanjem ventila V_4), vrši se nekoliko ciklusa zamrzavanja (na temperaturi tečnog azota), ispumpavanja i odgrevanja (freez-thaw-pump), preko ventila V_x , V_1 i V_2 . Ovo je vrlo važno kako bi se gasna linija do uzorka mete očistila od primesa kao i da bi se očistili zidovi od adsorbovanih nečistoća. Na isti način (ali bez zamrzavanja) se sve radi i za referentni gas (Ar ili Kr), gasna linija se dovodi na predvakum, ventili V_5 i V_6 su zatvoreni, V_3 je otvoren i gasna linija do ventila V_6 se ispumpava do predvakuma ($p \approx 10^{-2}$ mbar)



Slika 3.8. Gasni sistem aparature UGRA.

- (b) Nakon uspostavljanja predvakuma do ventila V_4 i V_6 (oba su zatvorena, kao i V_5), treba ispumpati mehaničkim pumpama i deo gasne linije između ventila V_4 i V_5 , otvaranjem ventila V_4 , kao i vrlo laganim otvaranjem ventila V_5 uspostaviti visoki vakum u celoj grani gasnog sistema koja se odnosi na molekule mete. To isto radimo i u delu gasnog sistema koji se odnosi na referentni gas. Na taj način ostvarujemo visoki vakum ($p \approx 5 \times 10^{-7}$) u celom gasnom sistemu (do ventila V_x i V_{ref} , ventil V_2 je takođe zatvoren).
- (c) Zatim se ventili V_4 i V_6 zatvaraju i upuštaju se meta i referentni gas u komoru. Laganim otvaranjem ventila V_4 , i odgovarajućim podešavanjem ventila V_8 , upuštamo metu u vakumsku komoru kroz gasnu iglu do željenog pritiska i uspostavljanja

ravnotežnog stanja. Barotron očitava pritisak P_x . Zatim se ventil V_8 podese tako da se meta preusmerava kroz sporedni ulaz. Pritisak u vakumskoj komori se meri jonizacionim meračem. Kad barotron pokaže skoro nulti pritisak kod igle, laganim odvrtnjem V_6 upuštamo referenti gas kroz iglu u komoru (odgovarajućim podešavanjem V_9) do željenog pritiska koji se takođe beleži barotromom. Odnos pritiska podešavamo tako da srednji slobodni put oba gasa bude približno isti, a što je na osnovu kinetičke teorije gasova dato sa $P_x:P_{ref}=D_{ref}^2:D_x^2$. (već gore objašnjeno).

- (d) Kada ventile V_1, V_5 zatvorimo (ventil V_8 usmeren ka barotromu) a ventil V_4 otvorimo, barotron beleži pritisak P_B koji raste. Praćenjem promene pritiska P_B sa vremenom (počevši od vrednosti $P_B=P_x$) određujemo vrednost dP_B/dt . Zatim otvorimo ventil V_5 i sačekamo pritisak da padne na početnu vrednost P_x . Na ovaj način se određuje protok gasa ("flow rate"), u ovom slučaju opisan za metu. Isti postupak je i za referenti gas.
- (e) Kako se zatvaranjem ventila V_1, V_5 molekuli gasa mete uvode u konstantu zapreminu V_0 , maseni protok gasa $F=dn/dt$ se može povezati sa promenom pritiska [57] dP_B/dt preko jednačine stanja idealnog gasa:

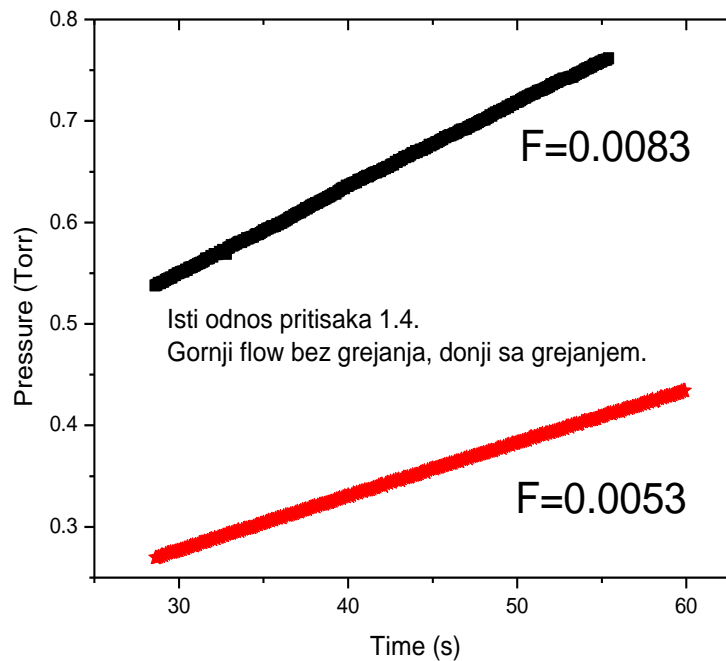
$$PV_0 = nkT_0 \quad (3.7)$$

Gde je T_0 temperatura, k Bolcmanova konstanta, n broj molekula, P pritisak, V_0 zapremina (koja je konstantna u ovom slučaju). Diferenciranjem po vremenu dobijamo:

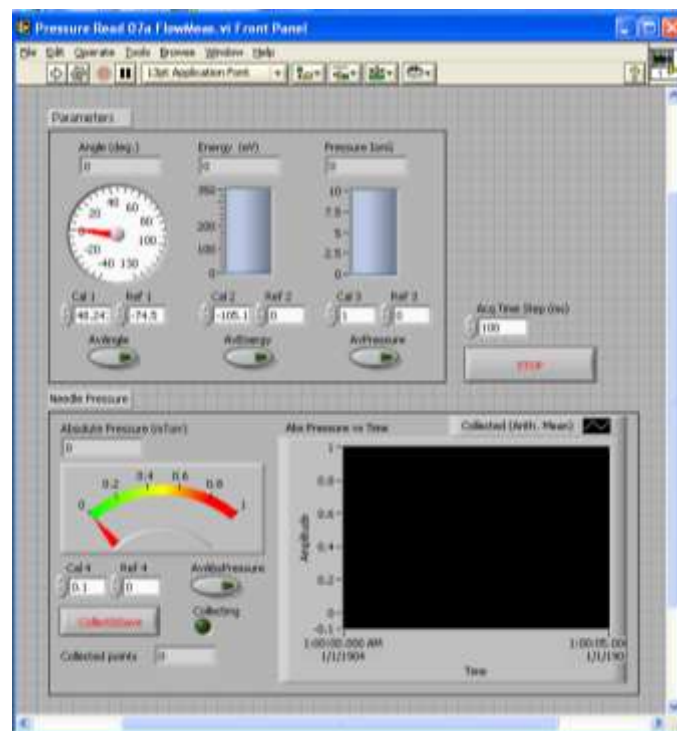
$$\frac{dP}{dt} = \frac{kT_0}{V_0} \frac{dn}{dt} = cF \quad (3.8)$$

Jednačina 3.8. pokazuje da merenjem promene pritiska u vremenu možemo odrediti maseni protok gasa $F=dn/dt$ (pri linearnoj zavisnosti promene pritiska od vremena). Na ovaj način smo kalibrisali merenje protoka mete i referentnog gasa, mereći promenu pritiska. Protok F dobijamo iz nagiba krive $P=f(t)$, u oblasti linearne zavisnosti pritiska od vremena (Slika 3.9), pod uslovom da su zapremine V_0 koje meta i referenti gas zauzimaju i temperature T_0 iste i konstantne. (obratiti pažnju da u centralnoj jednačini 3.6. figuriše odnos

protoka). Za merenje zavisnosti pritiska od vremena koristili smo LabView program razvijen u našoj Laboratoriji (slika 3.10.).



Slika 3.9. Upoređivanje protoka (F) za NMF molekula, sa i bez grejanja, na istim pritiscima.



Slika 3.10. Maska programa korišćenog za merenje protoka gasa (A. Milosavljević). Apsolutni pritisak gasa se očitava direktno sa barometra.

Ukupan pritisak u komori (meta + referentni gas) se beleži jonizacionim merečem i nije prelazio $P_{IG} = 2 \times 10^{-6}$ mbar. Kada se molekuli gasa mete (ili referentni gas) uvedu u komoru kroz iglu (predhodno opisanim položajem ventila) i kad kad se mlaz stabilizuje, proveravanjem barotrona i jonizacionog merača, merenje inteziteta elastično rasejanih elektrona se vrši na odedenoj upadnoj energiji elektrona i uglu rasejanja. Jedno merenje na određenoj energiji i uglu se sastojalo iz sledećih koraka:

1. Merenje inteziteta rasejanih elektrona na molekulima mete (meta se preusmerava kroz V_5 , referentni gas kroz sporedni ulaz).
2. Merenje protoka za metu (postupak je gore objašnjen).
3. Merenje inteziteta rasejanih elektrona na meti i referentnom gasu, koji su zajedno preusmereni kroz sporedni ulaz. Ovaj postupak predstavlja merenje šuma (oko 20%) koji je oduziman od signala.
4. Merenje inteziteta rasejanih elektrona na referentnom gasu (referentni gas se preusmerava kroz V_5 , a meta kroz sporedni ulaz).
5. Merenje protoka za referentni gas.

Za svaku fiksiranu energiju (E_0) i ugao (θ), obično su rađena 3 uzastopna merenja i računata srednja vrednost.

Na slici 3.8. je prikazan gasni sistem aparature UGRA. Za gasne mete (npr. Ar ili Kr), određivanje protoka može biti urađeno na osnovu varijacije pritiska u vremenu sa velikom tačnošću. Za biomolekule, međutim, efekti kao što su adsorpcija na površinama mogu bitno da utiču na određivanje veličine F i samim tim, prema formuli (3.2) i na vrednost diferencijalnog preseka. Ovi efekti su posebno primetni u režimu porasta pritiska (method pressure increase MPI kao što je definisano u [62]) na sobnoj temperaturi, pošto je to stanje daleko od ravnotežnog i efekti adsorpcije i desorpcije se ne kompenzuju [62]. Ovi efekti mogu biti redukovani grejanjem celog sistema: uzorka, cevi, ventila i igle. Na slici 3.9. dajemo poređenje protoka za NMF molekul na sobnoj temperaturi i kada je ceo sistem grejan na 50° - 60° , pri jednakim pritiscima. Rezultati pokazuju da je porast pritiska u vremenu za NMF molekule brži (znači da je protok veći) kad se ceo sistem greje nego kad je na sobnoj temperaturi, koji je daleko od ravnotežnog i gde neki delovi u protoku gasa ne doprinose porastu pritiska zbog adsorpcionih efekata. Na ovaj način smo potvrdili rezultate dobijene od strane Homema i saradnika [62]. Dakle, grejanjem se umanjuje efekat adsorpcije i tačnost merenja veličine F je veća, a samim tim na osnovu formule (3.2) i tačnost određivanja

apsolutnih diferencijalnih preseka. Dodatno, snaga grejača je podešena tako da se postigne mali pozitivan temperaturni gradijent od uzorka do igle, kako bi se izbegla kondenzacija i poboljšao signal (povećavanjem napona pare uzorka).

Odnos pritisaka kod igle za metu i referentni gas je određivan na osnovu $P_x : P_{ref} = D_{ref}^2 : D_x^2$ (gde su P_x , D_x , P_{ref} , D_{ref} pritisak i kinetički dijametar mete i referentnog gasa, respektivno). Za neke biomolekule poteškoću smo imali sa kinetičkim dijametrom, s' obzirom da je taj podatak za većinu biomolekula nepoznat. Zbog ovih poteškoća Khakoo i saradnici [22, 63], kao i Silva i saradnici [64] su razvili modifikovanu verziju metode relativnog protoka, koristeći otvor umesto igle kao izvor molekulskog mlaza. U ovom slučaju, sve dok je srednji slobodni put gasa λ veći od debljine otvora, ugaona distribucija mlaza mete je konstantna. Cilj je bio koristiti metod relativnih protoka bez restrikcije nametnute zahtevom da pritisci iza igle budu u relaciji sa kvadratima gas-kinetičkih dijametara. Uticaj varijacija primenjenog odnosa pritisaka na merene apsolutne diferencijalne preseke zavisi od karakteristika eksperimentalne postavke ali ne značajno. Dampc i koautori [32] su zaključili da varijacija odnosa pritisaka ne menja vrednosti apsolutnih preseka van merenih grešaka, dok je Allan [21] izveo detaljnije merenje, koje je pokazalo da čak i promena datog odnosa pritisaka za faktor 2, u odnosu na optimalnu vrednost, menja meren DCS za manje od $\pm 15\%$ (koliko je iznosila greška u njihovim merenjima). U našim merenjima relativnog protoka uzimali smo u obzir samo slučajeve u kojima je odnos pritisaka $\pm 20\%$ od onog određenog odnosom kvadrata gas kinetičkih dijametara.

3.9. Greške merenja

Greške relativnih diferencijalnih preseka u funkciji ugla rasejanja uključuju statističke greške (određuju se na osnovu Poasonove raspodele) koje su u našim merenjima bile u opsegu od 0.1%- 5.5%; greške usled nestabilnosti sistema, koje se određuju na osnovu rasturanja ponovljenih rezultata na istoj energiji i uglu rasejanja, i koje su u našim merenjima bile u opsegu od 0,3%-18%. Ukupna greška relativnih merenja je uvećana na malim uglovima, ispod 35° , za oko 10%-15%, zbog moguće promene efektivne zapremine rasejanja.

Greške relativnih diferencijalnih preseka u funkciji upadne energije elektrona uključuju takođe statističke greške (određuju se na osnovu Poasonove raspodele) koje su u našim merenjima bile u opsegu od 0.1%- 3%, greška usled nestabilnosti sistema, koje su u našim merenjima bile od 1%-18%. Takođe, pošto su relativni diferencijalni preseki u funkciji

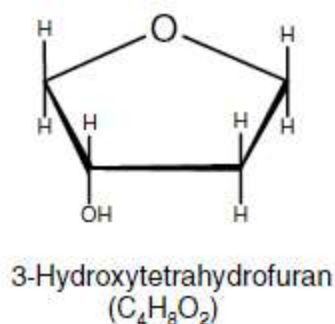
energije korigovani (ukoliko je za tim bilo potrebe) na osnovu upoređivanja merenih preseka za Ar sa referentnim, ukupna greška u ovom slučaju je rasla usled neodređenosti referentnih preseka za Ar.

Greške za apsolutne diferencijalne preseke merene metodom relativnog protoka uključuju grešku za preseke za referentni gas [22] i greške merenog intenziteta signala i protoka. Usled stabilnih eksperimentalnih uslova i velikog odnosa signala prema šumu, neodređenost inenziteta signala i protoka su male, pa je celokupna greška dominantno određena greškom referentnih apsolutnih diferencijalnih preseka. U sadašnjem radu koristili smo rezultate Williams i Willis [48] za Ar, što je jedan nezavisno dobijen skup podataka koji pokriva energijski raspon od interesa (50-300 eV) dozvoljavajući nam da imamo konzistentan skup referentnih preseka za sve upadne energije. Postoji nekoliko objavljenih nezavisnih merenih preseka za Ar [48, 60, 67], koji nisu u veoma dobrom slaganju (videti odeljak 4.2. Slika 4.12.). Greške za referentne apsolutne diferencijalne preseke korišćene u ovom radu za Ar [22] i Kr [61] iznose oko 20%, što predstavlja minimalnu grešku. Celokupna greška za apsolutne diferencijalne preseke u našim merenjima bila je oko 25%.

4. Rezultati i diskusija

4.1. 3-hidroksitetrahidrofuran

Interesovanje za 3-hidroksitetrahidrofuran (3HTHF, $C_4H_8O_2$, 3-furanol) molekul prvenstveno potiče od istraživanja radijacionog oštećenja, a zbog sličnosti ovog molekula sa dezoksiribozom (videti Sliku 1.5. i 4.1). Istraživanje interakcije elektrona sa 3HTHF zaokružuje predhodni rad sa sličnim molekulima THF [13] i THFA [14] i omogućuje studiju uticaja zamene vodonikovog atoma kod najprostijeg THF molekula sa OH grupom, što predstavlja 3HTHF ili CH_2OH grupom što predstavlja tetrahydrofurfuril alkohol THFA.

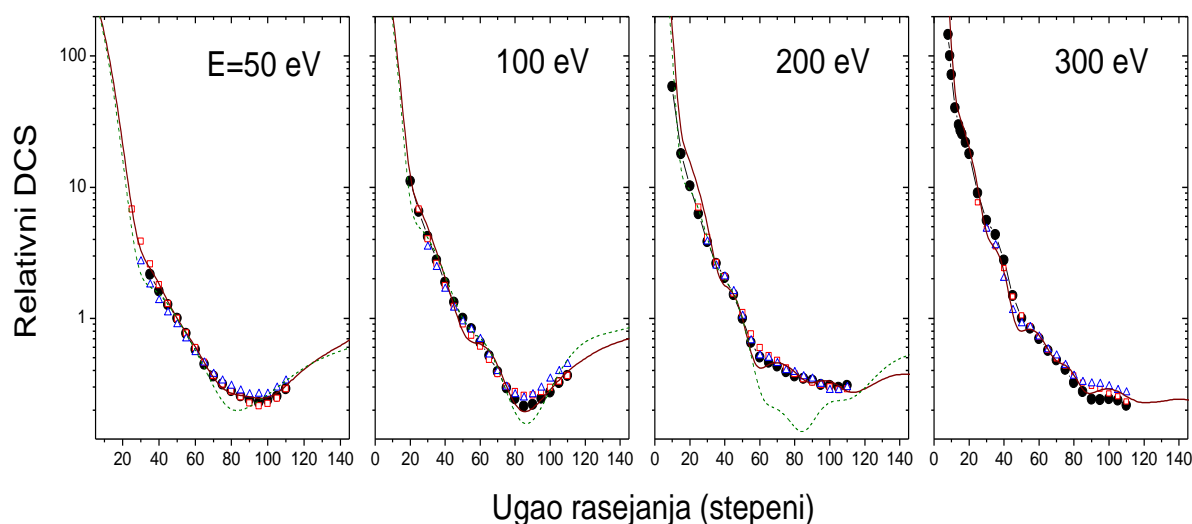


Slika 4. 1. Šematski prikaz 3HTHF molekula [15].

4.1.1. Relativni diferencijalni preseci

Na slici 4.2 ekperimentalni i teorijski relativni diferencijalni preseci su predstavljani za nekoliko upadnih energija elektrona u intervalu od 50eV do 300eV. Rezultati za 3HTHF su upoređeni sa rezultatima za predhodno merene molekule, THF i THFA [13, 14] pri čemu su preseci normirani jedni na druge radi boljeg celokupnog fitovanja krivih. Očigledno je da diferencijalni preseci za sva tri molekula pokazuju veliku sličnost u relativnom obliku, za sve predstavljene upadne energije elektrona. Mala razlika u odnosu na predhodne rezultate za dati molekul 3HTHF [15] se primećuje u okolini minimuma diferencijalnog preseka, što je najverovatnije posledica eksperimentalnih nesavršenosti i većim udelom šuma u predhodnim merenjima. Svi relativni preseci imaju mali plato između 35° - 55° i široki minimum između

80°-100°, koji nestaje sa povećavanjem upadne energije elektrona. Isti oblik izmerenog relativnog diferencijalnog preseka za sva 3 molekula dovodi do zaključka da zamena H atoma u THF molekulu sa OH ili CH₂OH grupom ne utiče na relativni oblik diferencijalnog preseka. Ovo takođe govori da preseki za najjednostavnije analogne molekule (THF) mogu biti korišćeni za procenu preseka i za složenije biološki relevantne molekule.

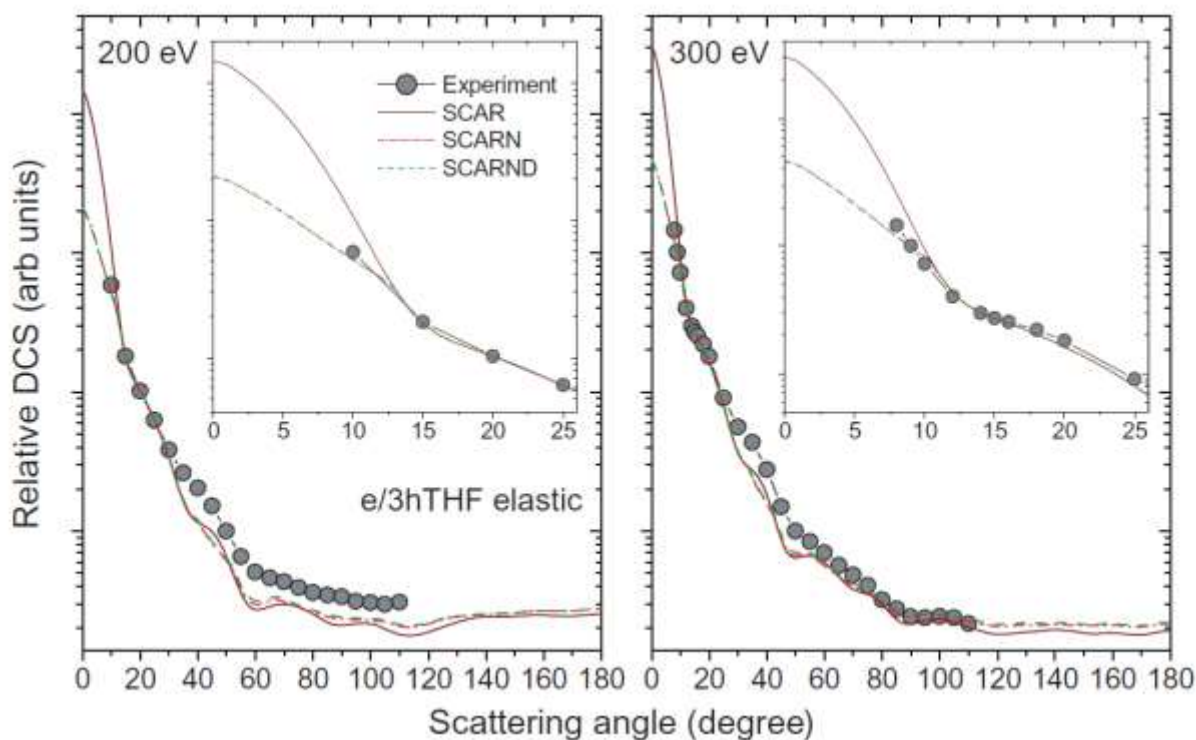


Slika 4.2 Poređenje relativnih eksperimentalnih diferencijalnih preseka za elastično rasejanje elektrona na 3HTHF molekulu (puni krugovi) [15], THF (otvoreni kvadrati) [13], THFA (otvoreni trouglovi) [14]. Takođe su dati relativni teorijski preseki za 3HTHF: SCAR [15] (puna linija) i Mozejko i Sanche [12] (isprekidana linija). Relativni preseki su normirani jedni na druge radi što boljeg celoukupnog fitovanja krivih.

Teorijski rezultati za 3HTHF molekul su dobijeni IAM i SCAR metodom, baziranim na modelu nezavisnih atoma (IAM), videti odeljak 2. Oba proračuna vrlo dobro reprodukuju eksperimentalne rezultate u datom energijskom rasponu upadnih elektrona. Međutim SCAR teorija je očigledno veći favorit, posebno u okolini DCS minimuma gde klasičan IAM metod pokazuje devijacije u odnosu na eksperimentalne rezultate (posebno izražene na 200 eV) i većim uglovima rasejanja. Takođe, može se primetiti da teorijski proračuni mogu reprodukovati najfinije detalje eksperimentalno izmerenih preseka, kao što je mali maksimum oko 100° na 300 eV takođe dobijen i u eksperimentalnim merenjima uz posebno vođenje računa o smanjenju šuma u odnosu na signal. Može se primetiti da na energiji od 300 eV vrednost DCS opadne za 3 reda veličine od 10° do 100°.

Iako SCAR teorija očigledno unapređuje IAM metod, postoji problem na malim uglovima gde su precenjene vrednosti diferencijalnih preseka. Pokušaj rešenja ovog problema je uvođenje SCARN procedure kod koje se vrši normiranje (redukovanje) interferirajućih termova (videti poglavlje 2.). SCAR (puna linija) i SCARN (isprekidano-tačkasta linija) diferencijalni preseki su dati na slici 4.3. i upoređeni sa eksperimentom (puni krugovi). Merenje preseka na malim uglovima (ispod 20°) je veliki eksperimentalni izazov imajući u vidu jak uticaj struje upadnih elektrona, velik šum i promenu efektivne zapremine rasejanja, što može rezultovati manje pouzdanim rezultatima. Iz tog razloga su eksperimentalna merenja na malim uglovima izvođena samo na energijama 200 eV i 300 eV, gde je mlaz elektrona dobro fokusiran pa su gore navedeni problemi manje izraženi. Korekcije zapremine rasejanja su urađene na osnovu preseka za Kr, merenog pod istim eksperimentalnim uslovima i upoređenog sa postojećim literaturnim diferencijalnim presecima merenih od strane Danjo-a [61]. Teorijske krive su normirane na 20° (za 200 eV) i 15° (za 300 eV) radi boljeg upoređivanja u oblasti malih uglova. Na logaritamskoj skali nalazimo jako dobro slaganje u ugaonom rasponu od 15° - 30° ali malo niže vrednosti teorijskih diferencijalnih preseka iznad 40° na 200eV i u ugaonom rasponu od 30° - 50° za 300eV. Takođe, za obe energije teorija pokazuje izraženije plateau na većim uglovima. Na manjim uglovima, teorijske krive značajno divergiraju (videti ubačeni deo na slici 4.3). Na osnovu sadašnjih merenja SCAR teorija premašuje eksperimentalne vrednosti, počev već od 10° . Korigovane, SCARN krive, su bliže eksperimentalnim tačkama ali merenja (posebno na 300eV uzeta u malim koracima do 8°) ukazuju da SCARN procedura odstupa od oblika eksperimentalno dobijenih preseka i da je malo niža na vrlo malim uglovima. Dakle, iako je SCARN teorija u boljem slaganju sa integralnim diferencijalnim presecima, za definitivni zaključak o proceduri poboljšanja IAM metoda na malim uglovima dalja merenja su potrebna za rasejanje unapred (0°) i unazad (180°).

Na slici 4.3. su takođe prikazani i relativni diferencijalni preseki dobijeni SCARN procedurem (isprekidana linija). SCARN preseci su dobijeni računavajući dipolnu korekciju na SCARN.



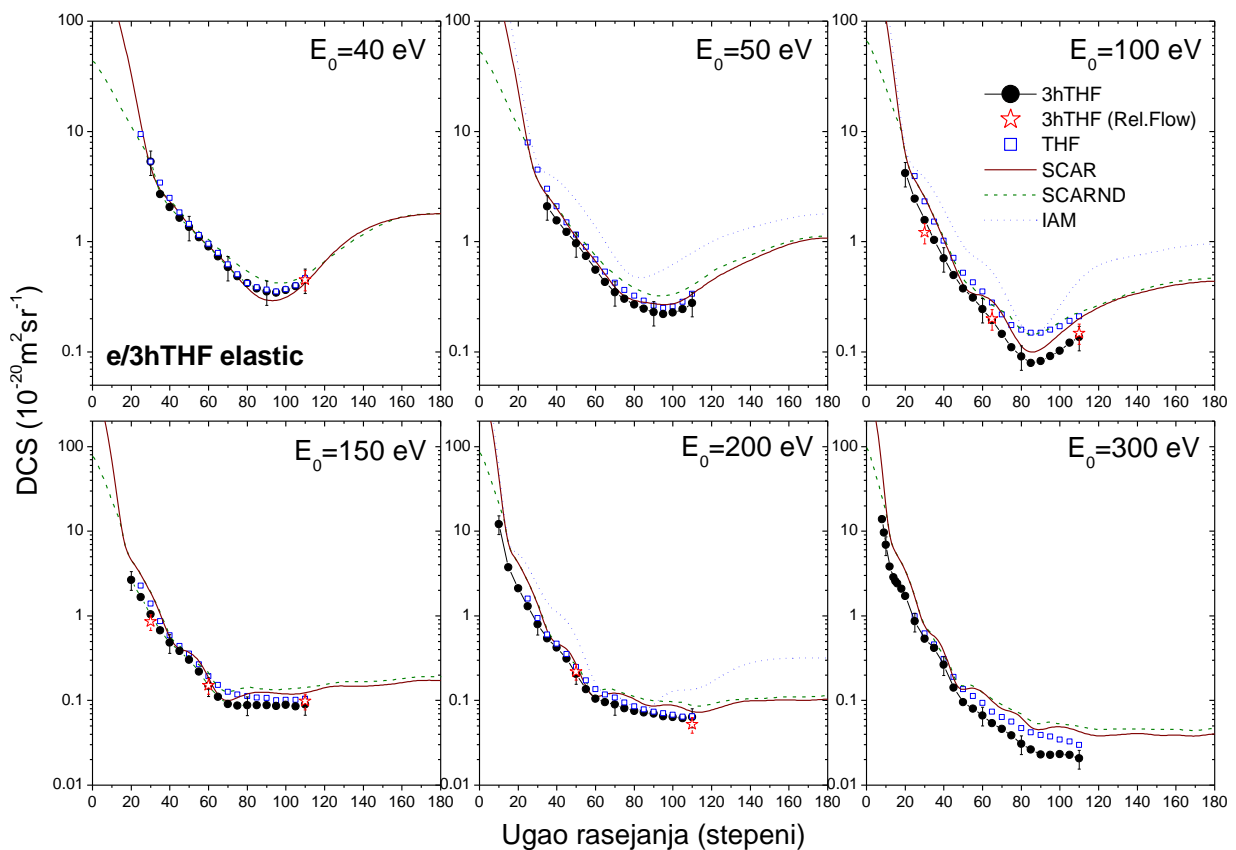
Slika 4.3. Poređenje relativnih eksperimentalnih preseka za elastično rasejanje elektrona na 3HTHF molekulima (puni krugovi) sa teorijskim rezultatima dobijenim SCAR (puna linija), SCARN (isprekidano-tačkasta linija) i SCARND (isprekidana linija) metodama [15].

4.2.2. Apsolutni diferencijalni preseci

Apsolutni diferencijalni preseci za elastično rasejanje elektrona na molekulima 3HTHF su predstavljeni na slici 4.4. (puni krugovi) i u tabeli 4.1. Apsolutni eksperimentalni preseci dobijeni na osnovu merenja relativnog protoka, koja su bila korišćena za kalibraciju, su prikazana otvorenim zvezdama. Može se primetiti jako dobro slaganje tačaka dobijenih metodom relativnog protoka (otvorene zvezde) sa nezavisno eksperimentalno dobijenim relativnim diferencijalnim presecima. Eksperimentalno dobijeni diferencijalni preseci na svim energijama se praktično poklapaju ili su malo ispod preseka za THF molekul [13] (otvoreni kvadrati).

Ono što bi se očekivalo je da su preseci za 3HTHF nešto viši na apsolutnoj skali nego preseci za THF, imajući u vidu veličinu molekula. Iako neodređenost apsolutnih merenja ne dozvoljava fino upoređivanje diferencijalnih preseka na apsolutnoj skali, generalno rezultati

za 3HTHF su malo niži ili se poklapaju sa predhodno merenim za THF [13]. Ako ove rezultate uporedimo sa skorim merenjima na malim uglovima [23], vidimo da su rezultati i u ovom slučaju niži od onih za THF. Autori [23] su kao moguće objašnjenje predložili zagrejanost mete, oko 90° , što dovodi do vibracionog pobuđenja i prisustva izomera u molekulima mete. Ovo ne može biti isključeno ni u sadašnjim merenjima, mada očekujemo manji efekat zbog grejanja na nižim temperaturama. Takođe, moguć je i uticaj nečistoća u uzorku i gasnim linijama. S obzirom na mali napon pare 3HTHF molekula, čist mlaz je mnogo teže bilo dobiti nego u slučaju THF.



Slika 4.4 Ugaona zavisnost diferencijalnog preseka za elastično rasejanje elektrona na molekulima 3HTHF na različitim upadnim energijama. Finalni eksperimentalni rezultati (puni krugovi) su predstavljani zajedno sa vrednostima dobijenim metodom relativnog protoka (otvorene zvezde). Teorijski proračuni su dobijeni SCAR (puna linija) i SCARND (isprekidana linija) metodom. Tačkasta linija linija predstavlja teorijske rezultate Mozejko-a i Sanche-a [12]. Rezultati Milosavljevića i koautora [13] za THF molekulu su predstavljani otvorenim kvadratima.

Dodatno, sistematsko pomeranje referentnih diferencijalnih preseka za Kr je moguće i može biti izbegnuto korišćenjem nekoliko nezavisnih referentnih rezultata [15]. Konačno, ne sme se isključiti mogućnost da su postojeći apsolutni diferencijalni preseci za THF nešto viši na apsolutnoj skali, posebno u regionima vrlo niskih vrednosti preseka zbog mogućeg većeg uticaja šuma, o čemu je već govoreno. Treba istaći da su varijacije diferencijalnog preseka manje od apsolutnih grešaka.

Tabela 4.1. Eksperimentalno određeni diferencijalni preseci za elastično rasejanje elektrona molekulima 3HTHF u jedinicama $10^{-20} \text{ m}^2 \text{ sr}^{-1}$, u funkciji ugla rasejanja i enerije upadnih elektrona. Apsolutna greška relativnih preseka zaokružena na poslednje dve značajne cifre je data u zagradama. Greška apsolutnih preseka iznosi oko 25%.

θ ($^\circ$)	E_0 (eV)						
	40	50	100	150	200	250	300
8	-	-	-	-	-	-	13.9(1.4)
9	-	-	-	-	-	-	9.58(96)
10	-	-	-	-	12.1(1.2)	-	6.89(69)
12	-	-	-	-	-	-	3.82(27)
14	-	-	-	-	-	-	2.84(20)
15	-	-	-	-	3.73(30)	-	2.58(18)
16	-	-	-	-	-	-	2.42(17)
18	-	-	-	-	-	-	2.09(15)
20	-	-	4.17(17)	2.665(80)	2.110(84)	1.711(60)	1.716(86)
25	-	-	2.449(98)	1.668(50)	1.295(52)	0.975(34)	0.859(43)
30	5.30(21)	-	1.573(63)	1.037(31)	0.795(32)	0.608(21)	0.533(27)
35	2.69(11)	2.083(83)	1.039(42)	0.673(20)	0.540(22)	0.445(16)	0.415(21)
40	2.063(83)	1.556(62)	0.706(28)	0.480(14)	0.423(17)	0.323(11)	0.263(13)
45	1.641(66)	1.221(49)	0.496(20)	0.384(12)	0.313(13)	0.2039(71)	0.1422(71)
50	1.355(54)	0.962(38)	0.375(15)	0.3012(90)	0.2068(83)	0.1285(45)	0.0953(48)
55	1.099(44)	0.738(30)	0.311(12)	0.2191(66)	0.1353(54)	0.0991(35)	0.0800(40)
60	0.902(36)	0.556(22)	0.2451(98)	0.1490(45)	0.1047(42)	0.0903(32)	0.0665(33)
65	0.736(29)	0.430(17)	0.1936(77)	0.1108(33)	0.0952(38)	0.0798(28)	0.0540(27)
70	0.589(24)	0.347(14)	0.1461(58)	0.0903(27)	0.0893(36)	0.0673(24)	0.0459(23)
75	0.485(19)	0.302(12)	0.1103(44)	0.0870(26)	0.0810(32)	0.0596(21)	0.0387(19)
80	0.421(17)	0.270(11)	0.0908(36)	0.0881(26)	0.0750(30)	0.0524(18)	0.0307(15)
85	0.377(15)	0.2466(99)	0.0795(32)	0.0880(26)	0.0719(29)	0.0468(16)	0.0263(13)
90	0.354(14)	0.2299(92)	0.0826(33)	0.0875(26)	0.0698(28)	0.0413(14)	0.0230(12)
95	0.344(14)	0.2196(88)	0.0919(37)	0.0858(26)	0.0648(26)	0.0381(13)	0.0228(11)
100	0.363(15)	0.2276(91)	0.1027(41)	0.0888(27)	0.0634(25)	0.0381(13)	0.0232(12)
105	0.396(16)	0.2437(97)	0.1213(49)	0.0850(26)	0.0616(25)	0.0383(13)	0.0227(11)
110	0.453(18)	0.278(11)	0.1364(55)	0.0893(27)	0.0637(25)	0.0392(14)	0.0206(10)

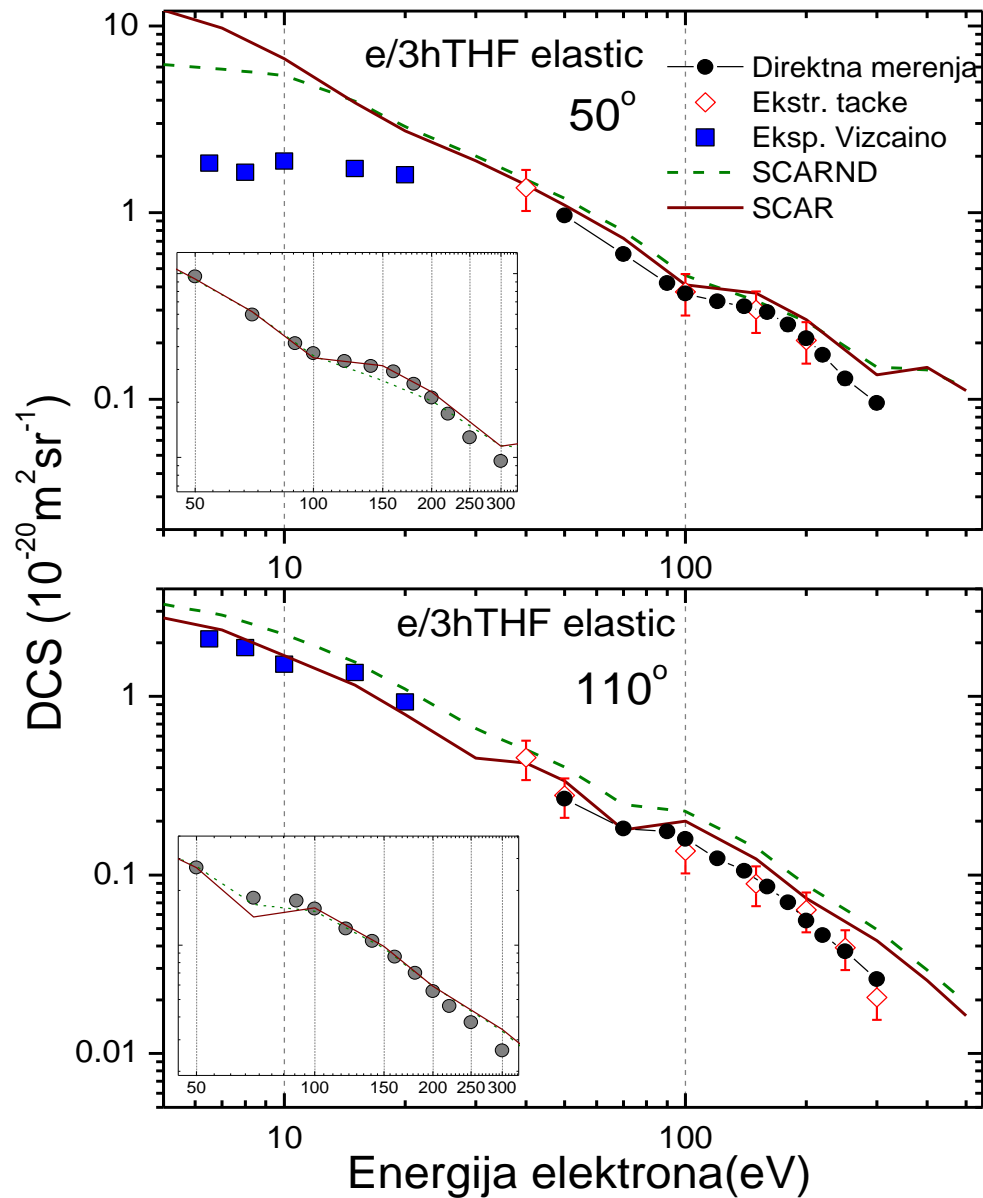
Eksperimentalni rezultati za 3HTHF su upoređeni na slici 4.4. sa predhodno računatim preseccima IAM [12] (tačkasta linija) kao i sa novijim SCAR (puna linija) i SCARND (isprekidana linija) proračunima [15]. SCARND pre svega donosi korekcije vrednosti diferencijalnih preseka na malim uglovima, zbog uračunavanja rotacionih ekscitacija. SCAR teorija se dobro slaže sa eksperimentalnim diferencijalnim preseccima, u okviru apsolutnih grešaka, na gotovo svim energijama. SCARND teorija pokazuje da za 3HTHF molekul doprinosi rotacionih ekscitacija na 300 K nisu zanemarljivi, jer su preseci po ovom metodu za oko 10% veći na svim upadnim energijama. Obe teorije, SCAR i SCARND, divergiraju na malim uglovima ispod 10° , o čemu je raspravljeno u odeljku 2.

4.1.3. Diferencijalni preseci u funkciji energije

Zavisnost apsolutnih diferencijalnih preseka za elastično elektron-3HTHF rasejanje u funkciji upadne energije elektrona, na fiksnim uglovima rasejanja 50° i 110° je prikazana na slici 4.5. Direktna relativna merenja, urađena u funkciji upadne energije elektrona (prikazana punim krugovima) su normirana na apsolutnu skalu na osnovu apsolutnih tačaka (otvoreni dijamanti) ekstrahovanih iz apsolutnih ugaono-zavisnih diferencijalnih preseka, koji su kalibrisani na osnovu metode relativnog protoka. Direktno mereni energijski zavisni preseci se jako dobro slažu sa ekstrahovanim ugaono-zavisnim apsolutnim tačkama. Na slici 4.5. su takođe prikazani i rezultati Viscaino-ove i koautora [23] koji su vršili merenja na malim energijama (ispod 20eV) i rezultati dobro slažu sa našim merenim vrednostima.

Teorijski rezultati, SCAR (puna linija) i SCARND (isprekidana linija) su prikazani u energijskom rasponu od 5 eV do 500 eV i upoređeni sa eksperimentalno dobijenim rezultatima. Teorijski rezultati su generalno u dobrom slaganju sa eksperimentom i malo viši na apsolutnoj skali, kao što je bilo u slučaju ugaono zavisnih preseka. Kao što je i očekivano, SCARND teorija koja uračunava i rotacione ekscitacije je malo viša na apsolutnoj skali, ali se ne razlikuje puno od SCAR rezultata. Na uglu rasejanja od 110° ova razlika polako raste sa opadanjem upadne energije elektrona. Na uglu rasejanja od 50° razlika je praktično beznačajna do 10 eV, kad SCARND preseci značajno opadaju, što je posledica SCARN metoda, gde su korekcije primenjene da bi redukovale preseke na malim uglovima rasejanja. Teorijski preseci na 50° se dobro slažu sa eksperimentom do 20 eV, ali su značajno viši na apsolutnoj skali u odnosu na eksperimentalne tačke Viscaino-a i koautora [23] na niskim energijama. Na uglu rasejanja 110° , sadašnji SCAR rezultati se savršeno slažu sa

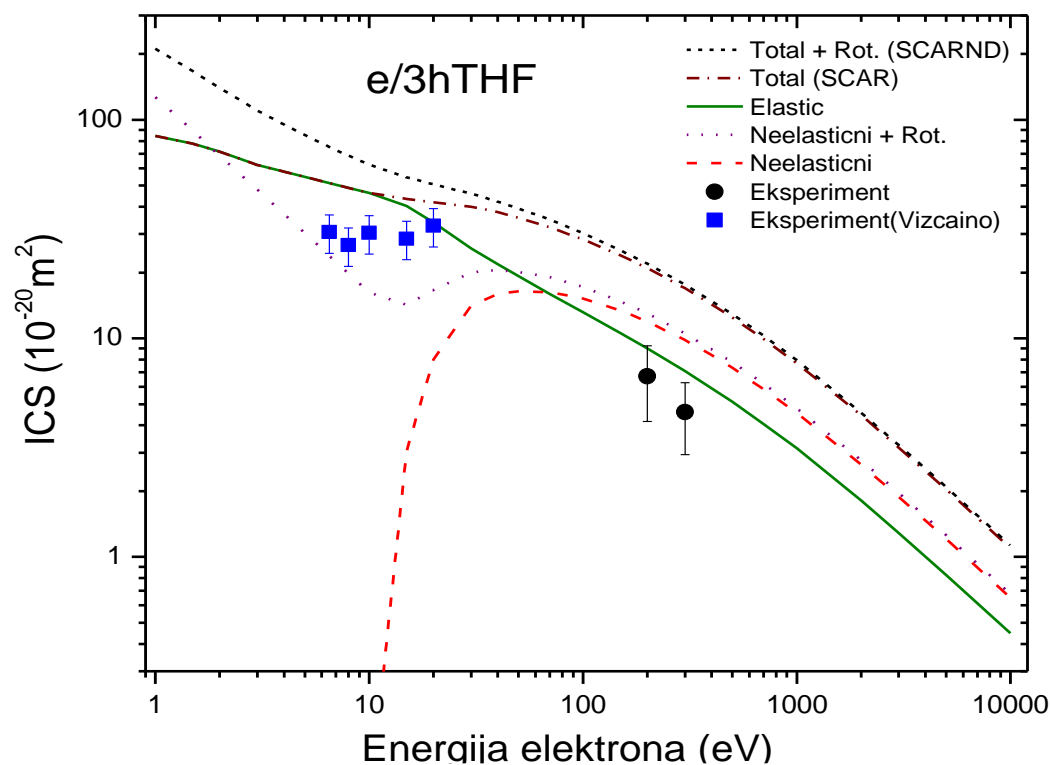
eksperimentom u regionu niskih energija. Interesantno je primetiti mali plato u diferencijalnom preseku između 100-150 eV na 50° i između 80-100 eV na 110° , koji je takođe potvrđen i teorijom.



Slika 4. 5. Energijska zavisnost apsolutnih diferencijalnih preseka za elastično rasejanje elektrona na 3HTHF na 50° i 110° . Puni krugovi predstavljaju apsolutne eksperimentalne diferencijalne preseke, puni dijamanti predstavljaju ekstrahovane apsolutne tačke dobijene za ugaono zavisne preseka, SCAR proračuni su prikazani punom linijom. Eksperimentalni preseki Viscaino-ove i koautora [23] su prikazani punim kvadratima.

4.1.4. Integralni preseki

Integralni i totalni preseki za rasejanje elektrona na 3HTHF molekulima u funkciji energije su prikazani na slici 4.6. Računati preseki u energijskom rasponu od 5 eV do 10 keV su takođe predstavljani u tabeli 4.2. Oni uključuju integralne preseke za neelastične elektronske procese (isprekidana linija), integralne preseke za neelastične elektronske i rotacione procese (tačkasta linija), elastične integralne preseke (puna linija) i totalne preseke dobijene SCARND procedurom koja takođe uključuje rotacione ekscitacije (isprekidano-tačkasta linija). Sa slike se može videti da uticaj rotacionih gubitaka, na osnovu modela slobodnog električnog dipola (videti odeljak 2.), počinje na 100 eV i raste sa opadanjem upadne energije elektrona, rezultujući porastom totalnog preseka za faktor 2 u regionu niskih energija.



Slika 4.6. Teorijski integralni elastični preseki (puna linija), integralni neelastični preseki (isprekidana linija), integralni neelastični preseki sa rotacionim ekscitacijama (tačkasta linija), totalni presek (isprekidano-tačkasta linija), totalni presek sa rotacionim ekscitacijama (kratko-isprekidana linija) za rasejanje elektrona na molekulima 3HTHF. Naši integralni eksperimentalni preseki na 200eV i 300eV su predstavljeni punim krugovima. Rezultati Viscaino-ove i koautora [23] (puni kvadrati) na malim uglovima su takođe dati na slici.

Tabela 4.2. Teorijski integralni elastični, integralni neelastični i totalni preseći. Računati totalni preseći za rasejanje elektrona na molekulima 3HTHF u jedinicama $10^{-20} \text{ m}^2 \text{ sr}^{-1}$ u funkciji upadne energije elektrona (E_0) računati SCAR metodom. Integralni neelastični i totalni preseći su prikazani sa rotacionim ekscitacijama u aproksimaciji slobodnog električnog dipola. [15]

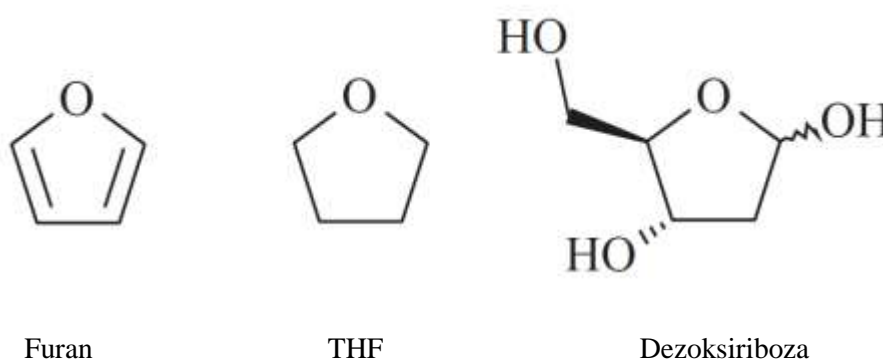
E_0 (eV)	Elastic	Inelastic	Inelastic+Rot.	Total	Total+Ro
5	54.88	0.000	30.24	54.88	85.12
7	50.40	0.000	22.34	50.40	72.80
10	46.20	0.07112	16.24	46.20	62.44
15	40.32	3.052	14.25	43.40	54.60
20	33.88	8.036	16.66	42.00	50.68
30	25.82	14.11	20.05	40.04	45.92
40	21.81	15.96	20.52	37.80	42.28
50	19.26	16.44	20.16	35.56	39.20
70	15.99	16.27	19.01	32.20	35.00
100	13.16	15.23	17.19	28.28	30.24
150	10.56	13.41	14.76	23.97	25.31
200	8.988 ^a	11.96	12.99	20.92	21.95
300	7.084 ^a	9.828	10.53	16.91	17.61
400	5.908	8.372	8.904	14.28	14.81
500	5.124	7.336	7.784	12.46	12.91
700	4.060	5.852	6.188	9.940	10.28
1000	3.136	4.564	4.788	7.700	7.924
2000	1.812	2.646	2.766	4.452	4.564
3000	1.288	1.882	1.966	3.164	3.248
5000	0.826	1.210	1.260	2.038	2.089
10000	0.448	0.6496	0.6776	1.098	1.126

Eksperimentalni preseći mereni od strane Viscaino-ove i koautora [23] su takođe predstavljani na grafiku 4.6. (puni kvadrati). Ovi preseći su ispod teorijskih proračuna u oblasti niskih energija (za faktor 2), kao posledica nižih diferencijalnih preseka kod rasejanja unapred. Presek na 20 eV, na najvišoj energiji objavljenoj od strane Viscaino-ove i koautora [23], se savršeno slaže sa našim proračunima [15]. Ranije je već diskutovano u radu za THF molekul [13], da diferencijalni preseći na uglovima rasejanja ispod 50° , zbog velikog priraštaja preseka sa opadanjem ugla rasejanja, doprinose oko 55% integralnim diferencijalnim presecima. Stoga, integralni preseći dobijeni ekstrapolacijom eksperimentalnih vrednosti, koje nisu merene do dovoljno malih uglova, jako zavise od

oblika teorijske krive na osnovu koje je ekstrapolacija vršena. U našem slučaju postoje 2 modela za ekstrapolaciju eksperimentalnih tačaka: SCARN i SCAR, koji su komentarisani u teorijskom odeljku i mogu biti korišćeni da definišu minimalnu i maksimalnu vrednost integralnih preseka, respektivno. Za upadne energije elektrona od 200 eV i 300 eV, gde su merenja vršena od 10° , neodređenost srednje vrednosti integralnog preseka dobijenog na osnovu SCAR i SCARN ekstrapolacije je do 28%. Mereni integralni preseki su na slici 4.6. prikazani punim krugovima i nešto su niži u odnosu na teorijske preseke, kao i diferencijalni preseki komentarisani u predhodnom podpoglavlju. Ipak, imajući u vidu neodređenost apsolutnih merenja i integralnih preseka, ukupno slaganje eksperimenta i teorije je prilično dobro.

4.2. Furan

Furan molekul (C_4H_4O) se može smatrati kao najjednostavnijim molekulom koji je analogan dezoksiribozi u DNK (videti sliku 1.6. i 4.7.). Furan je petočlani ugljovodonični prsten koji sadrži atom kiseonika i pripada C_{2v} grupi simetrije [65]. Jako je sličan tetrahydrofuranu (THF) koji je intezivno istraživani prethodnih godina u kontekstu radijacionog oštećenja. Za razliku od THF, furan molekul nije zasićen i postojanje π orbitala ga hemijski razlikuje od THF. Tako na primer proces disocijativnog elektronskog zahvata, koji se smatra vrlo bitnim u radijacionom oštećenju jer dovodi do kidanja veza u DNK [4,5], je vrlo različit za ova dva molekula [36]. Sa druge strane iako hemijski vrlo različiti, furan i THF imaju sličnu strukturu sa razlikom u samo 4 atoma vodonika pa samim tim bi trebali imati i slične preseke za elastično rasejanje elektrona u energijskom rasponu od interesa za sadašnji rad, gde model nezavisnih atoma postaje validan. Međutim, iako su furan i THF vrlo slični sa strukturne tačke gledišta THF ima značajno veći dipolni momenat (1,76 D) u odnosu na furan (0,71 D) [66].



4.7. Šematski prikaz furana, tetrahydrofurana (THF) i dezoksiriboze [19].

4.2.1. Apsolutni diferencijalni preseci

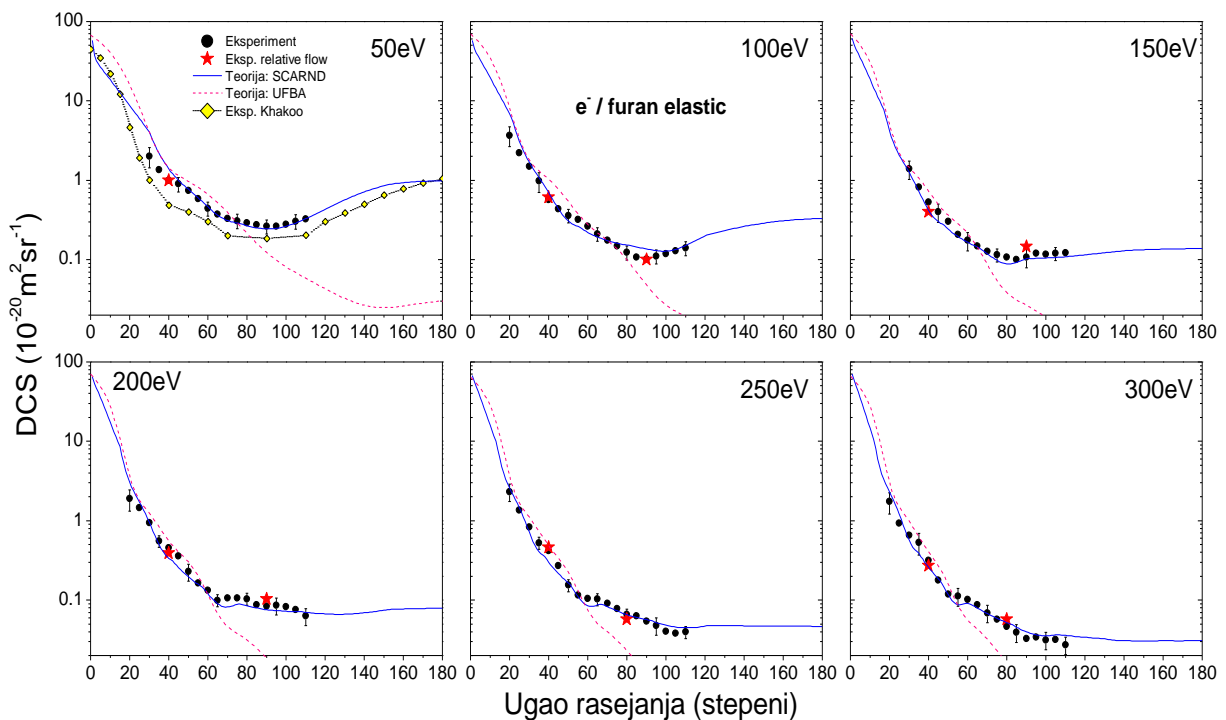
Eksperimentalno dobijeni apsolutni preseci za elastično rasejanje elektrona na furanu na upadnim energijama 50, 100, 150, 200, 250 i 300 eV su predstavljeni u tabeli 4.3. i na slici 4.8. (puni krugovi). Direktne merene tačke na određenim upadnim energijama i uglovima rasejanja (40° , 80° , ili 90°) dobijene metodom relativnih protoka koje su korišćene za normiranje relativnih preseka na apsolutnu skalu su takođe prikazane (zvezde). Dobro slaganje između ovih nezavisno merenih rezultata (relativnih i apsolutnih) potvrđuje

pouzdanost eksperimentalnih metoda. Eksperimentalni apsolutni elastični preseci su na slici 4.8. upoređeni sa teorijskim rezultatima. Puna linija reprezentuje SCARND proračune, koji računavaju rotacione ekscitacije podrazumevajući model slobodnog dipola kao i normalizacionu proceduru da bi obezbedili konzistenciju datih integralnih preseka sa optičkom teoremom. SCARND rezultati se praktično poklapaju sa SCAR proračunima za ovaj molekul na svim upadnim energijama i u čitavom ugaonom rasponu (osim oko 0°), pokazujući da je doprinos rotacionih ekscitacija elastičnim diferencijalnim presecima za furan molekul praktično zanemarljiv u energijskom rasponu od interesa u našem radu. Zato su samo SCARND proračuni prikazani na slici 4.8. SCARND proračuni diferencijalnog preseka za elastično rasejanje na molekulu furana se jako dobro slažu sa eksperimentalnim rezultatima kako po obliku tako i na apsolutnoj skali, što je bilo utvrđeno i za druge molekule [13 - 18]. Malo neslaganje izvan granica greške se primećuje samo na malim uglovima na nekoliko upadnih energija. Diskusija ponašanja diferencijalnih preseka na malim uglovima je data u predhodnom poglavlju.

Tabela 4.3 Eksperimentalno određeni diferencijalni preseci za elastično rasejanje elektrona na molekulu furana u jedinicama $10^{-20} \text{ m}^2 \text{ sr}^{-1}$, u funkciji ugla rasejanja. Apsolutna greška relativnih preseka zaokružena na poslednje dve značajne cifre, je data u zagradama. Ukupna greška apsolutnih preseka iznosi oko 25%.

Scattering angle (deg)	Electron energy (eV)					
	50	100	150	200	250	300
20	...	3.69(74)	...	1.89(39)	2.32(47)	1.74(35)
25	...	2.23(45)	...	1.45(30)	1.36(27)	0.93(19)
30	2.02(41)	1.49(30)	1.39(28)	0.94(19)	0.83(17)	0.651(14)
35	1.37(28)	0.98(20)	0.82(17)	0.554(28)	0.5267(73)	0.530(11)
40	0.990(41)	0.5715(72)	0.528(22)	0.456(94)	0.4181(59)	0.3170(69)
45	0.900(38)	0.4341(56)	0.400(82)	0.357(74)	0.2692(41)	0.1768(40)
50	0.747(31)	0.3593(48)	0.302(62)	0.227(47)	0.1545(26)	0.1187(29)
55	0.581(24)	0.3185(43)	0.208(43)	0.1642(88)	0.1150(21)	0.1115(27)
60	0.442(19)	0.2629(36)	0.175(36)	0.1324(74)	0.1045(19)	0.1016(25)
65	0.376(16)	0.2119(30)	0.148(30)	0.0992(56)	0.1023(19)	0.0874(22)
70	0.330(14)	0.1763(26)	0.1273(61)	0.1063(59)	0.0914(18)	0.0688(18)
75	0.309(13)	0.1490(23)	0.1146(56)	0.1059(59)	0.0778(16)	0.0574(16)
80	0.292(12)	0.1234(20)	0.108(22)	0.1037(58)	0.0655(14)	0.0467(14)
85	0.275(12)	0.1077(18)	0.100(21)	0.0868(49)	0.063(13)	0.0391(12)
90	0.264(11)	0.1020(17)	0.107(22)	0.0829(47)	0.054(11)	0.0326(11)
95	0.265(11)	0.1100(18)	0.120(25)	0.086(18)	0.0476(96)	0.0339(11)
100	0.278(12)	0.1191(19)	0.1167(57)	0.082(17)	0.0402(81)	0.0314(10)
105	0.304(13)	0.1284(21)	0.1203(58)	0.076(16)	0.03803(99)	0.0319(10)
110	0.324(14)	0.1403(22)	0.1225(59)	0.063(13)	0.0395(10)	0.0274(94)

Teorijski diferencijalni preseki računati uz pomoć UFBA metode su takođe prikazani na slici 4.8. Pouzdanost proračuna baziranih na prvoj Bornovoj aproksimaciji (UFBA) se očekuje da raste sa opadanjem odnosa interakcionog potencijala i upadne energije elektrona. Zaista, slaganje UFBA elastičnih preseka sa eksperimentom i SCARND teorijom je dobro u prezentovanom upadnom energijskom rasponu i na uglovima ispod 60° . UFBA preseki značajno divergiraju na velikim upadnim uglovima rasejanja gde su upadni parametri generalno manji pa rasejani elektroni osećaju jači interakcioni potencijal što nije beznačajno za procese elastičnog rasejanja u ovom energijskom rasponu. UFBA proračuni reprodukuju dobro sadašnje eksperimentalne preseke na malim uglovima i ovo slaganje raste sa porastom upadne energije od 50 eV do 300 eV kao što je i očekivano.

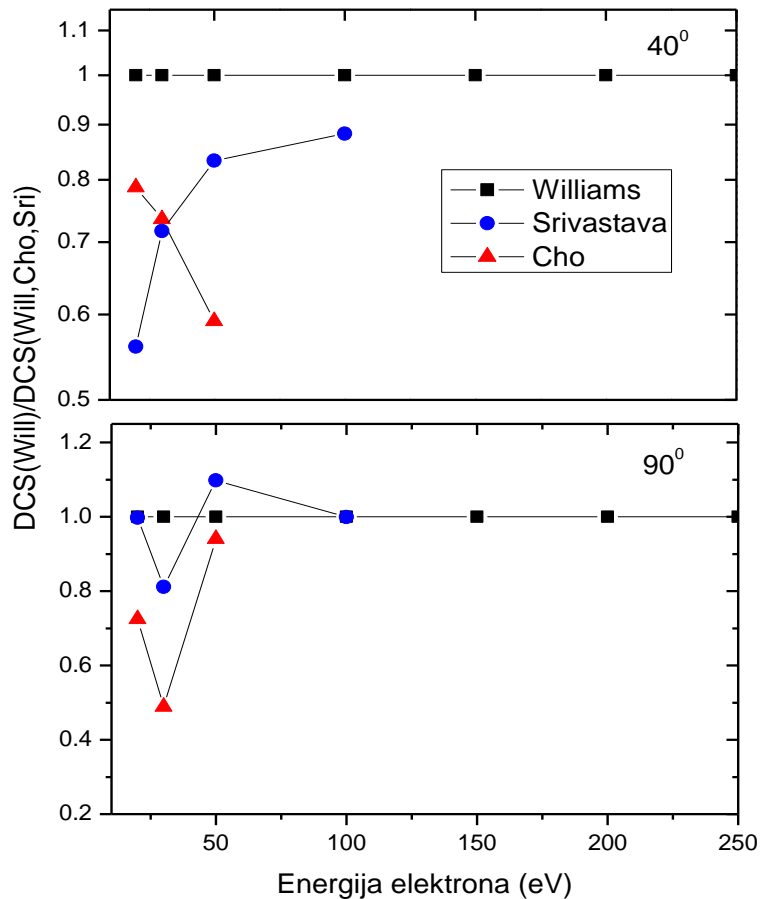


Slika 4.8. Ugaona zavisnost apsolutnih diferencijalnih preseka za elastično rasejanje elektrona na furanu na različitim energijama. Puni krugovi predstavljaju apsolutne eksperimentalne diferencijalne preseke, pune zvezde predstavljaju apsolutne tačke dobijene metodom relativnog protoka. SCARND [19] proračuni su prikazani punom linijom a rezultati UFBA metode isprekidanom linijom. Eksperimentalne tačke Khakoo-a i koautora (puni dijamanti) [22] su takođe predstavljeni i upoređeni sa našim.

Sadašnji apsolutni preseki su upoređeni na 50 eV sa eksperimentalnim rezultatima Khakoo-a i koautora [22]. Iako se preseki slažu dobro u obliku, naši rezultati su nešto viši na apsolutnoj skali. Teško je dati definitivno objašnjenje za ovu razliku. Oba eksperimentalna apsolutna preseka su dobijena korišćenjem metode relativnih protoka. Kako je već pomenuto, furan nije jako polaran molekul (mali dipolni momenat) i poseduje visok napon pare, tako da apsolutna merenja mogu biti urađena sa visokom tačnošću. Takođe, u oba slučaja su korišćeni isti gas-kinetički dijametari za furan 5,24Å [22]. Međutim, u našem slučaju je Ar bio korišćen kao referentni gas, dok su Khakoo i koautori koristili He [22]. Kao što je već pomenuto, u našim eksperimentalnim merenjima je korišćen Ar ili Kr zato što imaju slični kinetički dijametar kao i molekuli mete, što omogućuje slične eksperimentalne uslove i tačnija merenja. Međutim, pored eksperimentalnih uticaja tačnost finalnih apsolutnih preseka takođe značajno zavisi od korišćenih referentnih preseka. U sadašnjem radu, za Ar, koristili smo rezultate Williams-a i Willis-a [48], što je jedan nezavisno dobijen skup podataka koji pokriva energijski raspon od interesa (50-300 eV) u ovom radu, dozvoljavajući nam da imamo konzistentan skup referentnih preseka za sve upadne energije. Na nižim energijama, do 100 eV, postoji nekoliko objavljenih nezavisnih merenih preseka za Ar [48, 60, 67], koji nažalost nisu u dobrom slaganju. Na slici 4.9. prikazan je grafik koji pokazuje odnos apsolutnih preseka za elastično rastojanje na Ar objavljen od različitih autora u odnosu na one korišćene u sadašnjem radu od Williams-a i Willis-a [48], u funkciji upadne energije elektrona na dva ugla rasejanja, 40° i 90°.

Možemo primetiti da izuzev rezultata koje su publikovali Cho i Park [67], razlika između diferencijalnih preseka različitih autora opada sa porastom upadne energije elektrona. Takođe, treba pomenuti da prilično veliko neslaganje apsolutnih preseka za male energije na 40° može biti u vezi sa vrlo strmom ugaonom zavisnošću preseka za elastično rasejanje elektrona na Ar u ovom regionu uglova. Dakle, i za vrlo pažljiva merenja, malo ugaono pomeranje može rezultovati drastično različitim vrednostima diferencijalnih preseka. Najzad, malo neslaganje na apsolutnoj skali između naših i preseka [22] za elastično rastojanje elektrona na 50 eV (Slika 4.8.) može biti delimično posledica korišćenih referentnih preseka, posebno što je samo jedna apsolutna tačka na 40° bila korišćena za kalibraciju u našem radu. Međutim, ne očekujemo da su sadašnji preseki na 50 eV drastično pomereni, što je takođe podržano i SCARNND proračunima. Pri tome, treba napomenuti da se integralni elastični preseki računati korišćenjem SCARNND slažu sa prethodno merenim rezultatima Khakoo-a i

koautora [22]. Takođe, treba istaći da se naši eksperimentalni preseki za pirimidin [16], dobijeni istom procedurom i sa istim referentnim presecima, praktično preklapaju na 50 eV sa skoro objavljenim eksperimentalnim rezultatima Palihawadana-e i koautora [24].



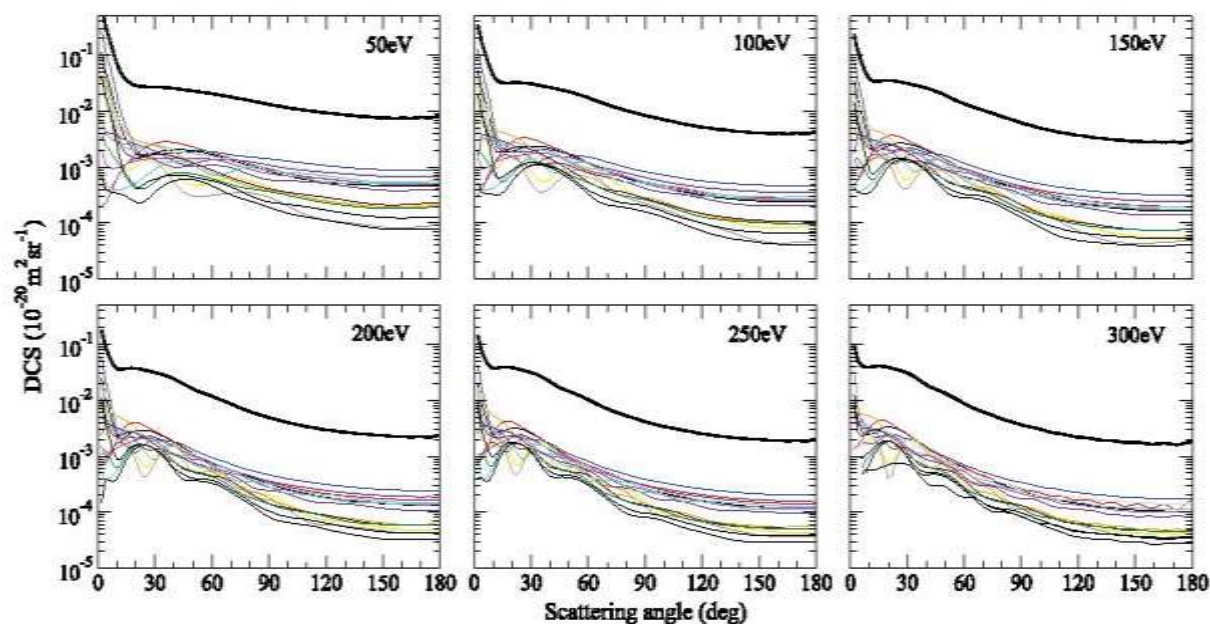
Slika 4.9. Odnos apsolutnih preseka za elastično rasejanje elektrona na Ar publikovanih od strane autora [60, 67] prema onima korišćenim za referentne preseke u našem radu [48].

4.2.2. Vibracioni preseki

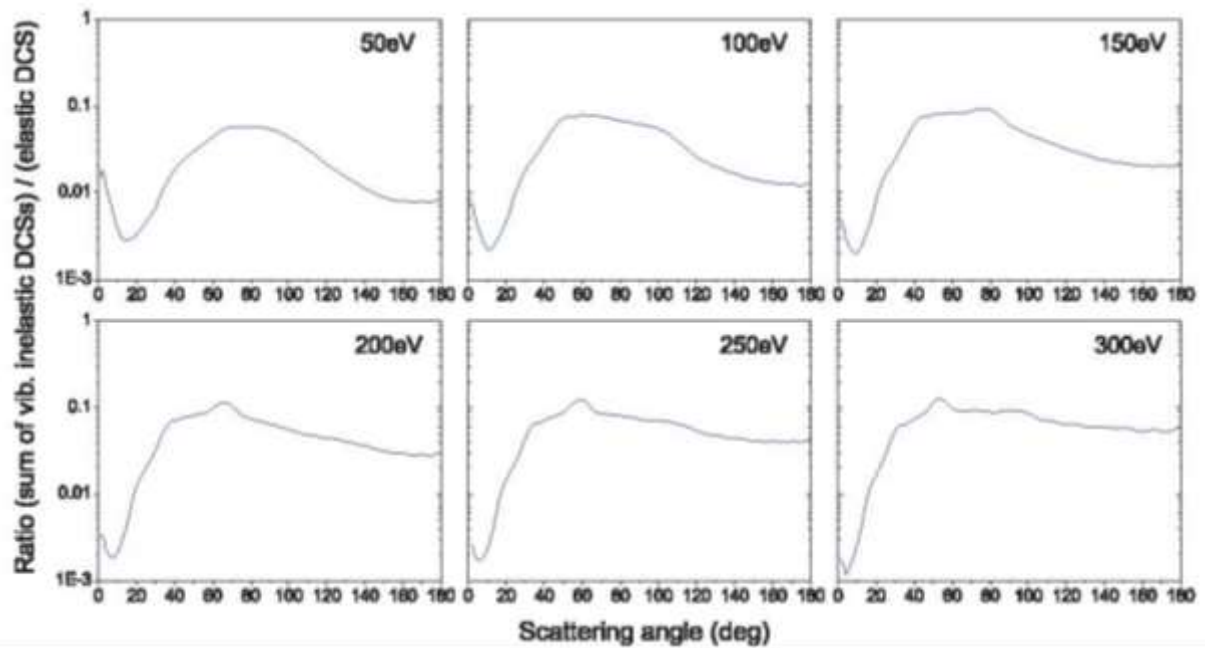
Naša merenja elastičnih diferencijalnih preseka za furan su rađena sa ukupnom energijskom rezolucijom od ~ 1 eV (širina na polovini visine elastičnog pika, "full width at half maximum" – FWHM). Tako da rotacioni i vibracioni procesi doprinose sadašnjim elastičnim diferencijalnim presecima, što u principu utiče na njihovu apsolutnu vrednost i oblik, posebno u oblasti oko minimuma gde elastični diferencijalni preseki značajno opadaju. Poređenje između SCAR i SCARND proračuna (poslednji uračunavaju rotacione ekscitacije)

pokazuje neznatnu razliku, za energijski i ugaoni opseg koji smo koristili u sadašnjem eksperimentu. Ipak ni jedan od ovih proračuna ne uračunava vibracione neelastične procese. U oblasti energija korišćenih u ovom radu obično se smatra da je uticaj vibracionih ekscitacija mali. Ipak radi provere udela vibracionih ekscitacija, posebno tamo gde su diferencijalni preseki mali, ostvarili smo saradnju sa dr R.Čurikom koji je uradio proračune apsolutnih diferencijalnih vibracionih preseka, što je omogućilo da odredimo odnos $DCS_{\text{vib}}/DCS_{\text{elast.}}$. Furan pripada C_{2v} grupi simetrije, ima 21 nedegenerativnih vibracionih moda i većina od njih su infracrveno aktivne.

Vibracioni neelastični diferencijalni preseki za rasejanje elektrona na furanu, računati UFBA metodom rotacioni sumirani 0-1 su prikazana na slici 4.10. Odnos između sume vibracionih neelastičnih i elastičnih teorijskih diferencijalnih preseka računati SCARND metodom su prikazani na slici 4.11.



Slika 4.10. Rotaciono sumirani vibracioni neelastični apsolutni preseki za furan, računati pomoću UFBA. Prikazano je svih 21 vibracionih moda [19].



Slika 4.11. Odnos sume vibracionih neelastičnih preseka računatih korišćenjem UFBA i elastičnih preseka računatih koristeći SCARNND [19].

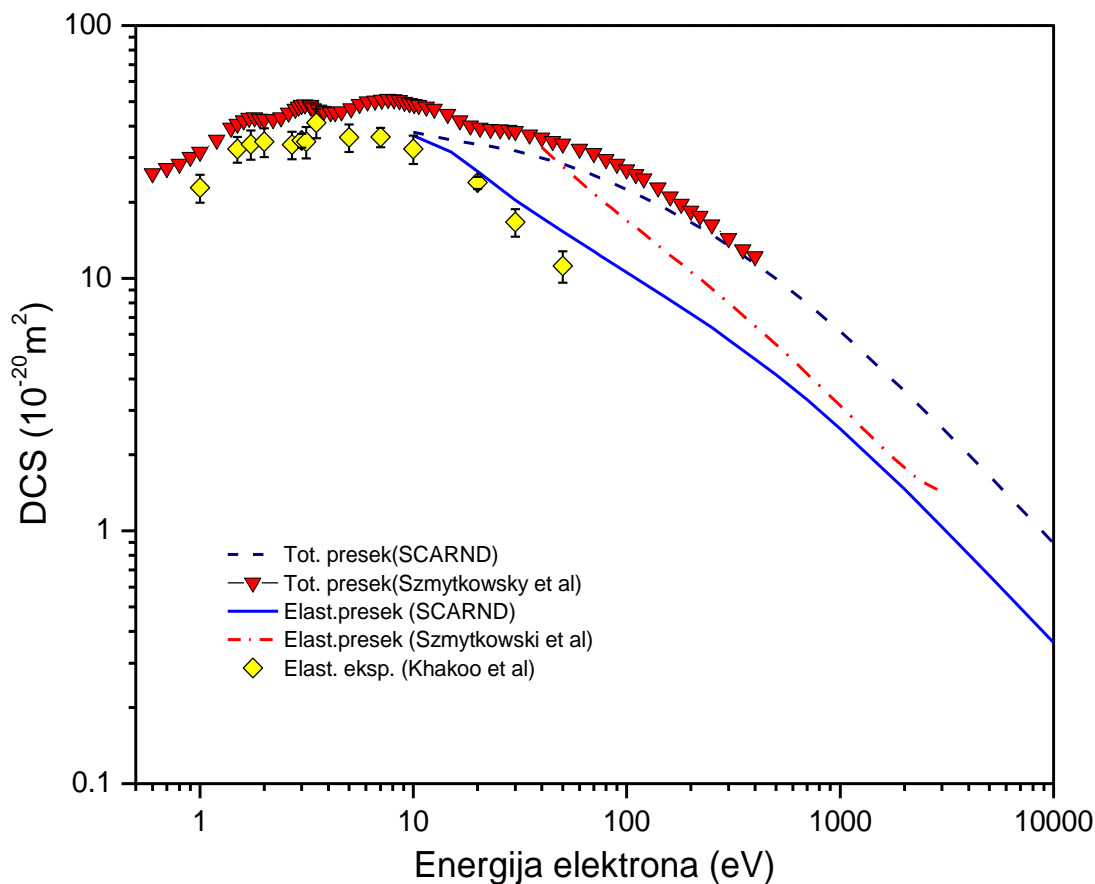
Na malim uglovima (ispod 20°) doprinos vibracionih ekscitacija elastičnim presecima je zanemarljiv, kao i što se očekuje, reda 1% ili manje. Međutim, na većim uglovima rasejanja, gde elastični diferencijalni preseki imaju male vrednosti, doprinos vibracionih neelastičnih preseka raste do oko 10%. Ukupni odnos ne zavisi jako od upadne energije elektrona u energijskom rasponu koji je od interesa. U ovom radu mora se primetiti da na većim uglovima doprinos vibracionog preseka raste sa porastom upadne energije, u skladu sa opadanjem elastičnog preseka za rasejanje unazad. Konačno, važno je istaknuti da čak i na energijama i uglovima gde je doprinos vibracionih neelastičnih procesa najznačajniji to je i dalje u okviru apsolutne greške za sadašnje eksperimentalne apsolutne elastične preseke, koje su procenjene na oko 25%, tako da niskoenergijska rezolucija ne utiče značajno na pouzdanost dobijenih rezultata. Takođe neodređenost od oko 10% za elastične diferencijalne preseke ne utiče na njihovu primenljivost u Monte Carlo simulacijama.

Na kraju, sadašnja studija otkriva da iako doprinosi vibracionih neelastičnih procesa jako opadaju sa porastom upadne energije elektrona na malim uglovima rasejanja, ovi doprinosi mogu da porastu do čak 10% na velikim uglovima gde elastični diferencijalni preseki imaju malu vrednost. Dakle, treba imati u vidu da se doprinos vibracionih

diferencijalnih preseka ne može smatrati zanemarljivim u oblastima minimuma elastičnog DCS.

4.2.3. Integralni preseci

Energijska zavisnost integralnih i totalnih preseka za rasejanje elektrona na furanu je prikazana na slici 4.12. Totalni i integralni preseci koji su računati uz pomoć SCARND metode su takođe prikazani u tabeli 4.4., u energijskom rasponu od 10-10 keV. Važno je primetiti dobro slaganje sadašnjih računatih preseka [19] sa prethodno publikovanim eksperimentalno dobijenim totalnim i integralnim elastičnim prescima, koji potvrđuju pouzdanost korišćenog teorijskog metoda.



Slika 4.12. Totalni preseci za rasejanje elektrona na furanu (isprekidana linija) [19] računati SCARND procedurom upoređeni sa prescima Szmytkowski-og i koautora [25] (trouglovi). Takođe su prikazani rezultati za integralne teorijske elastične preseke: SCARND [19] (puna linija), Szmytkowski-og i koautora (isprekidana-tačka linija) i eksperimentalni rezultati Khakoo-a i koautora (puni dijamanti) [22].

Tabela 4.4. Teorijski proračuni dobijeni SCARND metodom [19]. Integralne elastični i totalni preseći za rasejanje elektrona na molekulima furana.

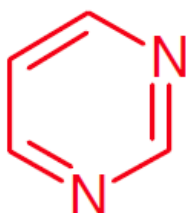
E_0 (eV)	Elastic	Total
10	36.68	37.80
15	31.64	35.28
20	26.54	33.88
30	20.38	31.92
40	17.33	29.96
50	15.32	28.28
70	12.77	25.56
75	12.29	24.98
100	10.56	22.48
150	8.484	19.01
200	7.252	16.60
250	6.384	14.87
300	5.712	13.44
400	4.788	11.40
500	4.144	9.940
700	3.304	7.952
1000	2.537	6.160
2000	1.462	3.584
3000	1.039	2.562
5000	0.6664	1.655
10 000	0.3612	0.8932

Sadašnji teorijski totalni preseći [19] se skoro savršeno slažu sa eksperimentalnim tačkama objavljenim od strane Szmytkowski-og i koautora [25] na višim energijama do 150 eV, dok su malo niži od eksperimenta na nižim energijama. SCAR proračuni koji ne računavaju rotacione ekscitacije, daju totalni presek koji je malo niži na apsolutnoj skali. Elastični integralni preseći se slažu vrlo lepo sa eksperimentalnim tačkama objavljenim od strane Khakoo-a i koautora [22] u okviru eksperimentalnih grešaka, osim za poslednju tačku na 50 eV koja je nešto niža na apsolutnoj skali. Apsolutni diferencijalni preseći Khakoo-a i koautora na 50 eV takođe su nešto niži od sadašnjih eksperimentalnih preseka što je već komentarisano u predhodnom poglavlju. Teorijski elastični integralni preseći Szmytkowski-og i koautora [25] su relativno blizu SCARND krivoj na višim energijama, iznad 500 eV, ali generalno premašuju elastične integralne preseke za furan posebno na nižim energijama.

Elastični integralni i totalni preseki za interakciju elektrona sa furanom jako opadaju iznad 10 eV. Npr. od 10 eV (integralni presek = $36,68 \times 10^{-20} \text{ m}^2$) do 10 000 eV integralni presek = $0,36 \times 10^{-20} \text{ m}^2$, elastični integralni presek opada za 2 reda veličine [19].

4.3 Pirimidin

Pirimidin (Py, $C_4H_4N_2$) je heterociklično aromatično jedinjenje koje sadrži dva atoma azota u šestočlanom prstenu (slika 1.6. i 4.13.). Tri nukleinske baze, citozin ($C_4H_5N_3O$), timin ($C_5H_6N_2O_2$) i uracil ($C_4H_4N_2O_2$) su derivati pirimidina. Zbog njegove sličnosti sa nukleotidskim prstenom Py je korišćen kao model za izučavanje rasejanja elektrona na delovima DNK.



4.13. Šematski prikaz molekula pirimidina [16].

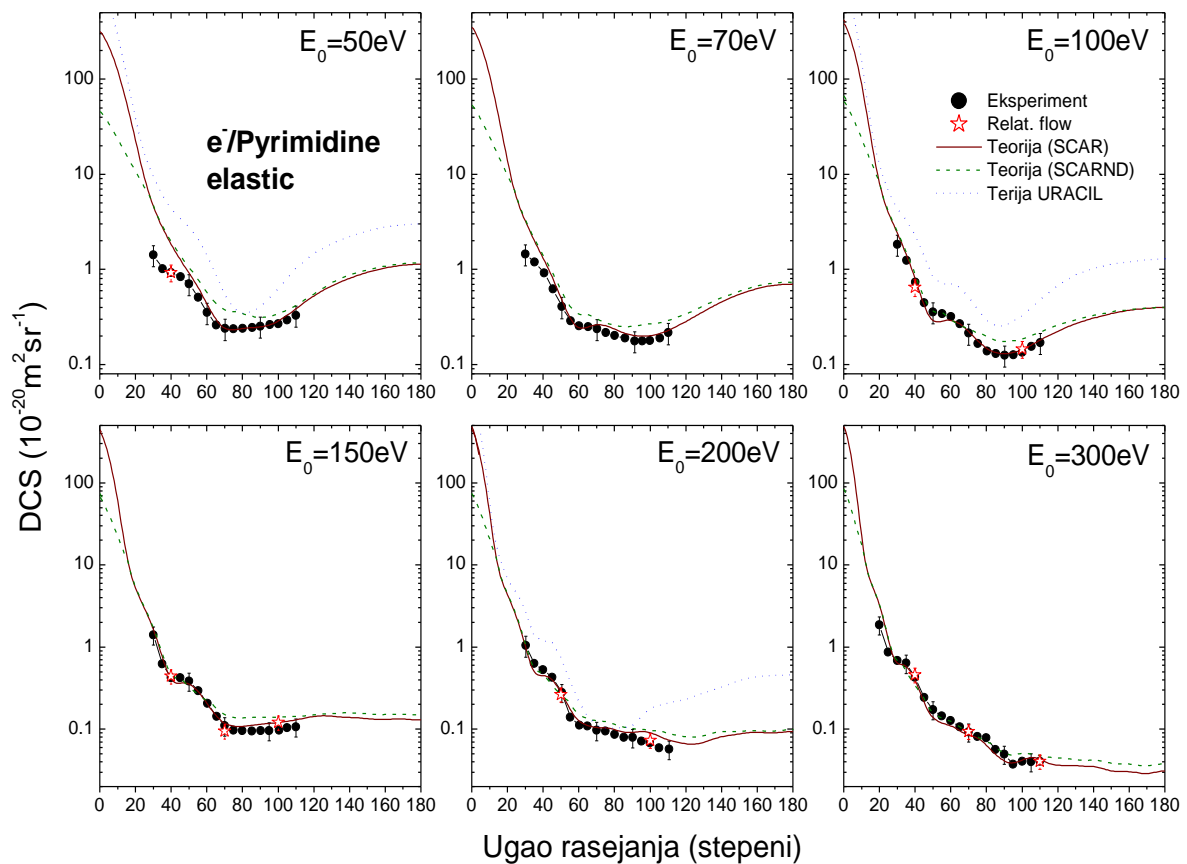
4.3.1. Apsolutni preseci

Apsolutni diferencijalni preseci za elastično rasejanje elektrona na molekulima Py su eksperimentalno dobijeni koristeći metod relativnih protoka i Ar kao referenti gas. Apsolutna merenja su urađena na upadnim energijama od 50, 100, 150, 200, 250 i 300 eV na nekoliko uglova rasejanja. Za upadne energije 70 eV i 120 eV apsolutni preseci su dobijeni na osnovu normiranih relativnih diferencijalnih preseka nezavisno merenih u funkciji upadne energije na fiksnim uglovima 50° i 110° . Tačnost finalnih apsolutnih preseka zavisi od korišćenih referentnih podataka za Ar. Referenti diferencijalni preseci za Ar i njihov međusobni odnos su diskutovani detaljno u predhodnom poglavlju. U ovom radu su kao i ranije korišćeni diferencijalni preseci Williams-a i Willis-a [48]. Treba pomenuti da ako apsolutne preseke za Py na 50 eV i 100 eV računamo koristeći referente preseke za Ar objavljene od Srivastave i koautora [60], razlikuju se samo za 0,5 % u odnosu na one dobijene na osnovu referentnih preseka Williams-a i Willis-a [48]. Apsolutni diferencijalni preseci za Py su predstavljeni u tabeli 4.5 i na grafiku 4.14. (puni krugovi).

Apsolutni preseci, dobijeni metodom relativnih protoka, koji su korišćeni za kalibraciju, su takođe predstavljeni (otvorene zvezde slika 4.14.). Relativna merenja se jako dobro slažu sa apsolutnim tačkama, potvrđujući konzistentnost postojećih merenja. Interesantno je primetiti da je ugaona zavisnost diferencijalnih preseka za Py slična presecima za molekule tetrahidrofuran (THF) [13], 3HTHF [15] i tetrahidrofurfuril alkohol (THFA) [14]. Karakteristični su mali plato između 40°- 50° i široki minimum između 80°- 90° koji je najviše izražen na energiji 100 eV i nestaje sa višim energijama. Takođe, apsolutne vrednosti za Py su jako bliske onima koji su dobijeni za molekule analogne dezoksiribozi (THF, 3HTHF, THFA). Tako da se može reći da su na energijama iznad 50 eV elastično rasejani elektroni na pirimidinskim bazama i na šećernim komponentama DNK slično redistribuirani.

Tabela 4.5. Eksperimentalno određeni diferencijalni preseci za elastično rasejanje elektrona molekulima pirimidina u jedinicama $10^{-20} \text{ m}^2 \text{ sr}^{-1}$, u funkciji ugla rasejanja. Apsolutna greška relativnih preseka zaokružena na poslednje dve značajne cifre je data u zagradama. Greška apsolutnih preseka iznosi oko 25%.

Scattering angle (deg)	Electron energy (eV)							
	50	70	100	120	150	200	250	300
20								1.86(25)
25								0.87(11)
30	1.423(93)	1.45(13)	1.839(65)	1.45(13)	1.40(22)	1.05(21)	0.457(41)	0.682(84)
35	1.013(66)	1.19(11)	1.247(44)	0.837(75)	0.625(28)	0.630(66)	0.402(17)	0.637(76)
40	0.925(61)	0.915(83)	0.737(26)	0.467(42)	0.424(19)	0.526(17)	0.322(32)	0.426(53)
45	0.838(55)	0.624(56)	0.445(16)	0.376(34)	0.421(19)	0.425(25)	0.217(22)	0.243(30)
50	0.704(46)	0.406(37)	0.358(13)	0.368(33)	0.384(18)	0.280(17)	0.132(13)	0.173(10)
55	0.510(34)	0.287(26)	0.343(12)	0.336(30)	0.294(14)	0.139(15)	0.0817(76)	0.1453(88)
60	0.351(23)	0.256(23)	0.319(12)	0.266(24)	0.2060(96)	0.111(17)	0.0727(74)	0.1278(78)
65	0.261(18)	0.250(23)	0.2694(98)	0.195(18)	0.1426(68)	0.1087(42)	0.0692(35)	0.1060(66)
70	0.239(16)	0.238(22)	0.2133(79)	0.147(13)	0.1098(53)	0.0964(38)	0.0611(31)	0.0929(59)
75	0.238(16)	0.216(20)	0.1660(62)	0.116(11)	0.0965(47)	0.0941(38)	0.0568(29)	0.0813(52)
80	0.239(16)	0.201(18)	0.1379(52)	0.1010(93)	0.0961(47)	0.0865(35)	0.0483(26)	0.0785(81)
85	0.244(16)	0.190(17)	0.1297(49)	0.1017(93)	0.0941(46)	0.0789(33)	0.0445(24)	0.0566(44)
90	0.253(17)	0.177(16)	0.1255(48)	0.0996(91)	0.0962(47)	0.0792(33)	0.0382(22)	0.0496(55)
95	0.263(18)	0.177(16)	0.1259(48)	0.1087(99)	0.0961(47)	0.0709(30)	0.0314(19)	0.0374(28)
100	0.269(18)	0.179(16)	0.1350(51)	0.119(11)	0.0968(47)	0.0683(30)	0.0272(17)	0.0405(29)
105	0.295(25)	0.190(17)	0.1547(58)	0.131(12)	0.1037(50)	0.0592(27)	0.0257(16)	0.0401(29)
110	0.329(32)	0.216(20)	0.1697(63)	0.147(13)	0.1065(51)	0.0569(26)	0.0274(17)	0.0405(29)



Slika 4.14 Ugaona zavisnost diferencijalnog preseka za elastično rasejanje elektrona na molekulima pirimidina (Py) na različitim upadnim energijama elektrona. Finalni eksperimentalni rezultati (puni krugovi) su predstavljeni zajedno sa vrednostima dobijenim metodom relativnih protoka (otvorene zvezde). Teorijski proračuni su dobijeni SCAR (puna linija) i SCARND (isprekidana linija) metodama [16]. Tačkasta linija linija predstavlja teorijske rezultate za uracil [11].

Eksperimentalni rezultati za Py su upoređeni sa teorijskim proračunima SCAR (puna linija) i SCARND (isprekidana linija) [16], kao i sa predhodno računatim rezultatima za uracil [11] dobijenim IAM tehnikom (tačkasta linija). SCAR proračuni pokazuju jako dobro slaganje sa našim merenjima, kako po obliku tako i na apsolutnoj skali (Slika 4.14). Međutim, primetna razlika između eksperimenta i teorije se vidi na nižim energijama i na malim uglovima rasejanja. Objašnjenje za ovo može biti sa jedne strane u eksperimentalnom uticaju, jer se elektronski mlaz širi sa opadanjem energije, samim tim raste uticaj pozadinskog rasejanja i neodređenost korekcije efektivne interakcione zapremine. Sa druge strane, preseki mereni za referentne gasove na ovim energijama pokazuju jako dobro slaganje

sa predhodno objavljenim vrednostima [48]. Takođe, iako su teorijski proračuni bazirani na metodu nezavisnih atoma (IAM) manje pouzdani na nižim energijama, isti metod je pokazao odlično slaganje sa eksperimentom čak i na 40 eV za 3HTHF molekul (vidi poglavlje 4.1 i referencu [15]). Ono što treba pomenuti je da Py ima veći dipolni moment nego 3HTHF, što može uticati na SCAR na nižim energijama i malim uglovima rasejanja [15]. Preseci računati SCARND teorijom (isprekidana linija), koja uračunava rotacione ekscitacije (videti poglavlje 2.) su nešto viši oko minimuma u poređenju sa SCAR rezultatima (do 13%), a na većim uglovima su jako blizu SCAR teorije. Razlike su izraženije na manjim energijama. Značajna razlika između SCAR i SCARND, ispod 20° , je pre svega posledica normalizacione procedure SCARN, koja se primenjuje u SCARND teoriji da redukuje interferirajuće doprinose vrednosti preseka na malim uglovima (videti poglavlje 2.). Nijedna od ove dve procedure, SCAR ili SCARND, ne daje apsolutno tačne diferencijalne preseke na malim uglovima, ispod 20° (kao što je već komentarisano).

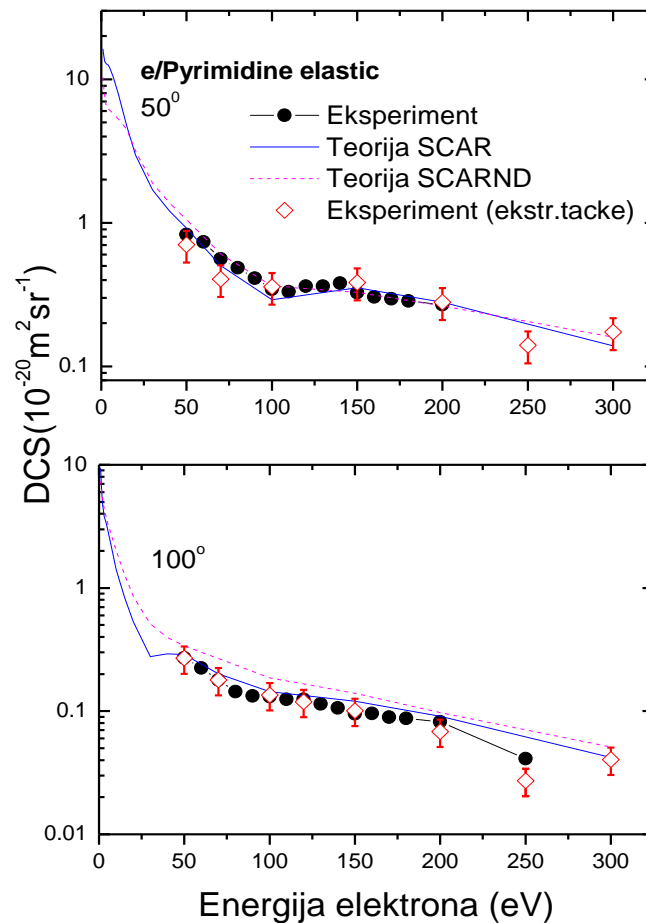
Možemo primetiti da plato oko 40° , kao i minimumi i maksimumi primećeni u vrednostima diferencijalnih preseka, potiču od interferirajućih delova u IAM proceduri, s obzirom da svi oni nestaju kad interferirajući faktori nisu uključeni. Ovi interferirajući faktori su izgleda karakteristični za molekule koji imaju strukturu heksagonalnog prstena, tako da su vrlo slični u poziciji i veličini sa onima primećenim za benzen i njegove derivate [68]. Treba napomenuti da su slične oscilacije takođe prisutne u diferencijalnim presecima za tetrahidrofuran i njegove derivate [13], koji imaju petočlani prsten, s tim što su u tim slučajevima pomenute strukture na drugim uglovima.

IAM teorijski rezultati za uracil [11] su publikovani za upadne energije od 50, 100, and 200 eV. Oni generalno pokazuju ponašanje slično našim eksperimentalnim presecima i SCAR proračunima za Py, imajući u vidu oblik i ugaonu raspodelu, ali su viši na apsolutnoj skali. Iako se očekuje da rezultati za Py budu nešto viši na apsolutnoj skali, uzimajući u obzir veličinu molekula, glavni razlog ove razlike je uglavnom u vezi sa primenjenim teorijskim metodom koji ignoriše ekranirajuće efekte (videti poglavlje 2. i reference [15,44,45]).

4.3.2. Diferencijalni preseci u funkciji energije

Zavisnost apsolutnih diferencijalnih preseka za elastično rasejanje elektrona na molekulima Py od upadne energije elektrona na fiksnim uglovima 50° i 100° je pokazana na

slici 4.15. Teorijski energijski zavisni diferencijalni preseki dobijeni SCAR procedurom (puna linija) i SCARND (isprekidana linija) [16] su upoređeni sa eksperimentalnim rezultatima. SCAR kriva se skoro preklapa sa eksperimentalnim vrednostima u celom energijskom rasponu na oba ugla, 50° i 100° . Jedina veća razlika se može videti na 250 eV, gde je eksperiment niži od teorije. U ovom slučaju ne može se potpuno isključiti sistematsko pomeranje referentnih preseka za Ar. Teorijski i eksperimentalni rezultati pokazuju plitak minimum oko 100 eV, za energijski zavisne diferencijalne preseke na uglu od 50° . SCARND metod daje nešto više rezultate na apsolutnoj skali na 100° (do 20%), ali generalno prati apsolutne vrednosti i ponašanje energijski zavisnih diferencijalnih preseka.



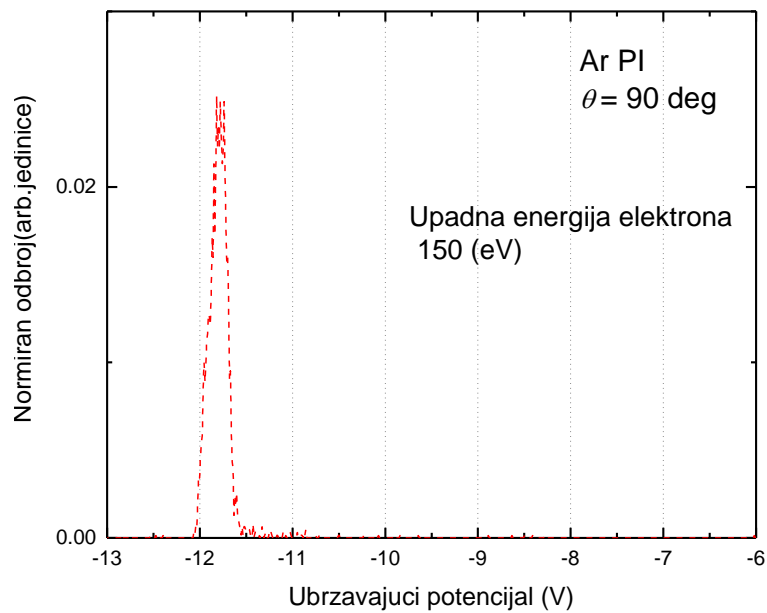
Slika 4.15. Energijska zavisnost apsolutnih diferencijalnih preseka za elastično rasejanje elektrona na Py na uglovima rasejanja od 50° i 100° . Eksperimentalni preseki (puni krugovi) su normirani na apsolutnu skalu na osnovu apsolutnih tačaka (otvoreni dijantanti) ekstrahovanih sa apsolutnih ugaono zavisnih diferencijalnih preseka. SCAR proračuni su predstavljeni punom a SCARND isprekidanom linijom.

4.3.3 Ugaona raspodela pozitivnih jona

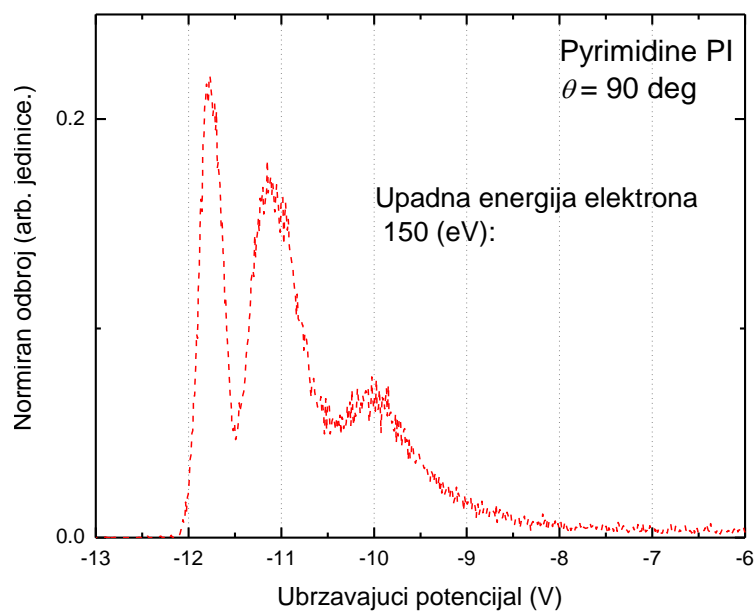
Spektri energijske raspodele pozitivnih jona nastalih elektron-molekulskim sudarom eksperimentalno se dobijaju prikupljanjem odbroja jona u funkciji napona na poslednjoj elektrodi V_{UC} . Za merenje pozitivnih jona izmene se vrše u eksperimentalnoj postavci. Menja se polaritet detektora (chaneltrona), kraj detektora je uzemljen a visok negativan napon ($\sim 2,5$ kV) se dovodi na nos chaneltrona, čime se obezbeđuje efikasna detekcija pozitivnih jona. Takođe, menja se polaritet analizatora, spoljašnji cilindar je na pozitivnom potencijalu. Napon na ulaznoj elektrodi u analizator, V_{UC} , je negativan i određuje vrednost energije jona, polazeći od toga da pozitivni joni stvoreni u interakcionoj zapremini imaju skoro nultu energiju, zbog velike razlike u masi u odnosu na elektrone koji su indukovali jonizaciju. Napon V_{UC} daje jonima energiju potrebnu da prođu kroz analizator i budu detektovani. Nakon elektronski indukovane jonizacije i fragmentacije, veću kinetičku energiju (nekoliko eV) mogu imati lakši jonski fragmenti, na račun unutrašnje energije molekula. Spektar energijske raspodele pozitivnih jona je dobijen u režimu konstantne energije prolaza (E_p), skanirajući ubrzavajući potencijal na V_{UC} elektrodi (videti sliku 3.1), pri upadnoj energiji elektrona (E_0) i uglu rasejanja (θ). Distribuciju kinetičke energije pozitivnih jona, formiranih elektron-indukovanom jonizacijom Py molekula smo određivali za različite upadne energije elektrona pri fiksnom uglu i za različite uglove detekcije pri fiksnoj upadnoj energiji elektrona. Takođe, ispitan je i uticaj šuma na ugaonu i energijsku zavisnost distribucije kinetičke energije jona. Signal i šum su mereni upuštanjem molekula Py kroz iglu i bočni otvor ("side leak"), respektivno, pod istim eksperimentalnim uslovima.

Prvo je urađeno test merenje za Ar na 90° i pri upadnoj energiji elektrona od 150 eV. Ovo merenje je pokazalo da elektroni od 150 eV stvaraju pozitivne jone Ar (Ar^+) koji su približno nulte energije. Ovo merenje omogućuje i približnu kalibraciju energijske skale: približno nulta energija odgovara ubrzavajućem potencijalu od $\sim 12,1$ V, slika 4.16. Na osnovu poluširine pika raspodele, može se proceniti i energijska rezolucija, koja je bila oko $FWHM=0,15$ eV.

Merenja na Py su urađena sa istim fokusirajućim naponima na analizatoru i istim opsegom skaniranja potencijala V_{UC} kao za Ar. Na slici 4.17. sem nultog vidimo i pikove koji odgovaraju većim energijama. To znači da elektroni od 150 eV prilikom sudara sa molekulima Py stvaraju i fragmente većih kinetičkih energija.

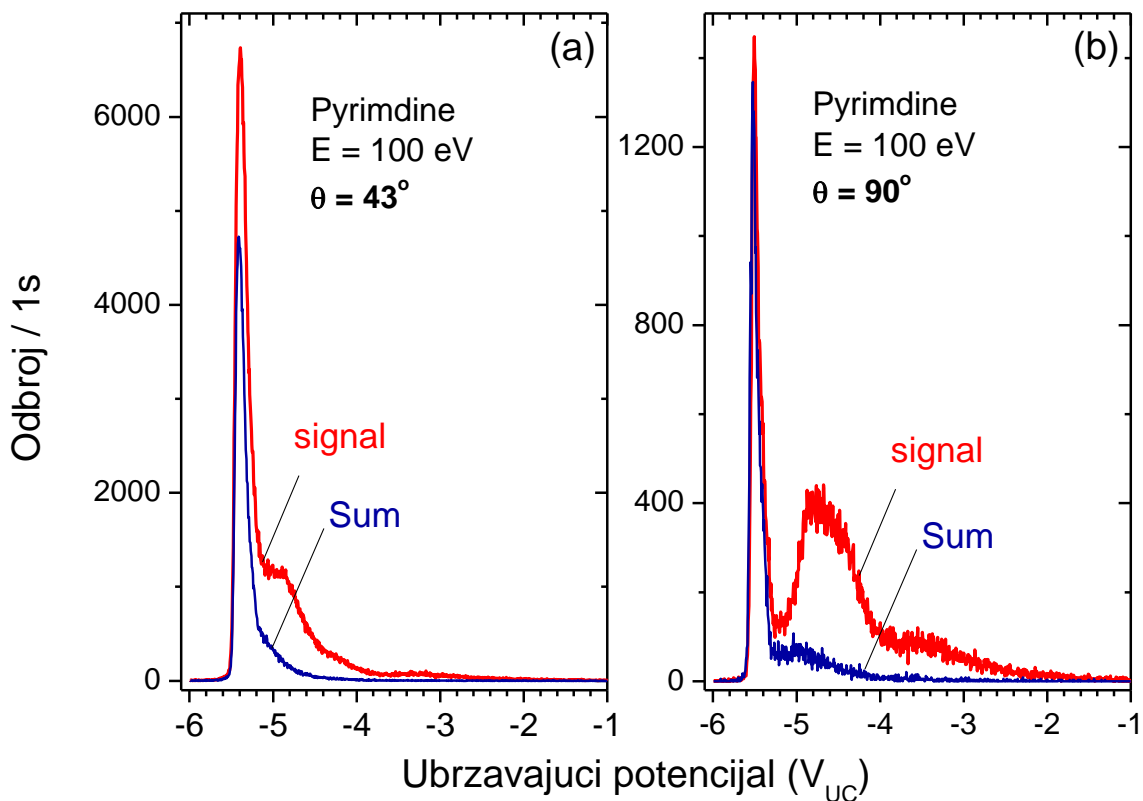


Slika 4.16. Spektar energijske raspodele pozitivnih jona Ar nastalih udarom elektrona pod uglom 90° u odnosu na pravac detekcije za upadnu energiju elektrona 150 eV u funkciji ubrzavajućeg potencijala V_{UC} . Nulti pik približno odgovara naponu: $V_{UC} \approx -12,1V$. Energijska rezolucija je $FWHM=0,15eV$, pri potencijalu između cilindara DCOA analizatora: $\Delta VCUC=9V$.



Slika 4.17. Spektar energijske raspodele pozitivnih jona Py nastalih udarom elektrona pod uglom 90° u odnosu na pravac detekcije jona, za energiju elektrona 150 eV u funkciji ubrzavajućeg potencijala V_{UC} .

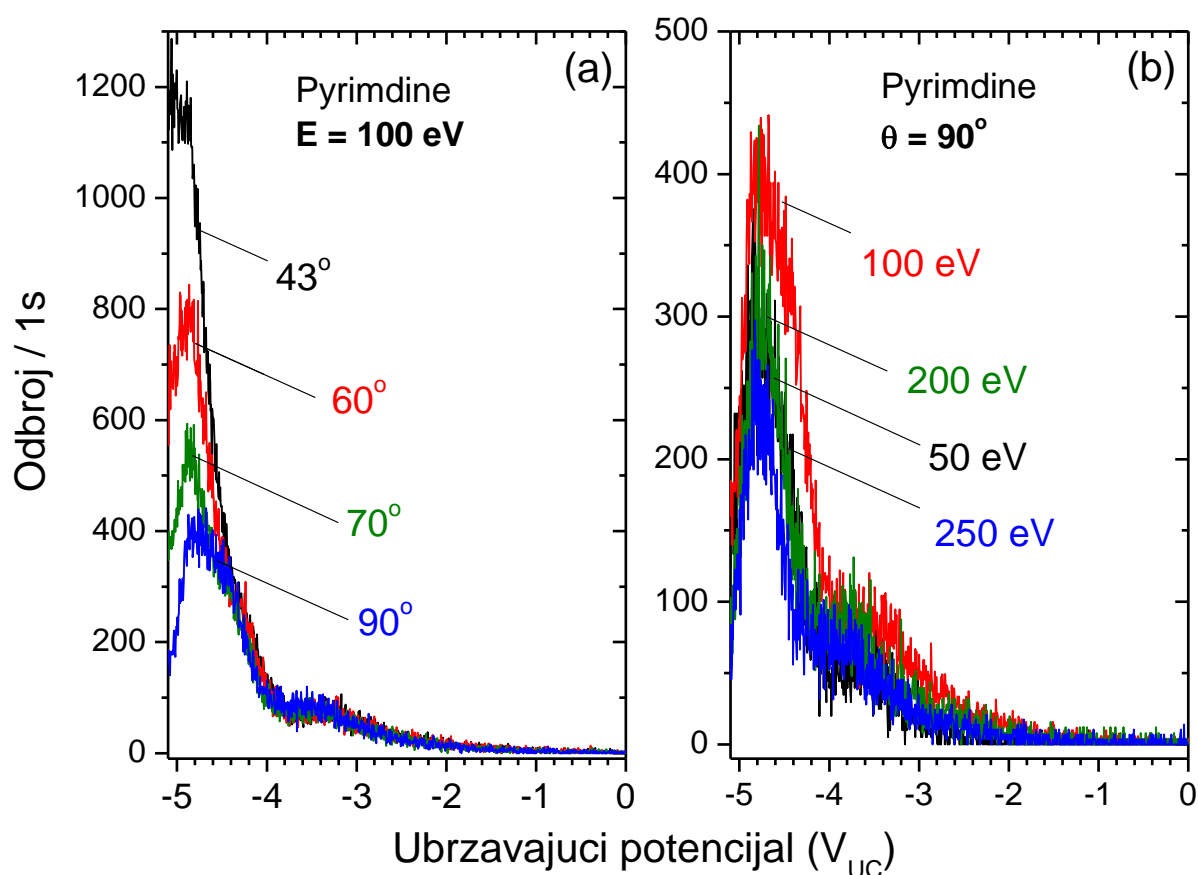
U našim merenjima distribucije kinetičke energije pozitivnih jona postoji znatan udeo pozadinskog signala. Spektar energije (signal i šum) pozitivnih jona Py u funkciji ubrzavajućeg potencijala V_{UC} , dobijen na fiksnim upadnim uglovima 43° i 90° za upadnu energiju elektrona 100eV, je prikazan na slici 4.18. Distribucija kinetičke energije pozitivnih jona je data u funkciji ubrzavajućeg potencijala V_{UC} , pošto tačna kalibracija nije urađena (veza između energije pozitivnih jona i V_{UC} je linearna). Kinetička energija jona od 0 eV odgovara ubrzavajućem potencijalu od $\sim -5,7$ eV. Na slici 4.18. vidimo i pikove koji odgovaraju fragmentima koji nastaju u procesu disocijativne jonizacije i imaju energiju od nekoliko eV. Takođe, na svakom uglu pored signala predstavljen je i šum, snimljen pod istim eksperimentalnim uslovima.



Slika 4.18. Distribucija kinetičke energije pozitivnih jona formiranih pri jonizaciji molekula Py upadnim elektronima energije 100eV, na upadnim uglovima od 43° (a) i 90° (b).

Na slici 4.18. vidimo da je intezitet termalnog pika (~ 0 eV) pozadinskog signala (šuma) jako visok. Takođe, vidimo da je signal termalnih jona nekoliko puta veći na 43° nego na 90° . Razlog tome je povećana interakciona zapremina. Naime, na manjim uglovima

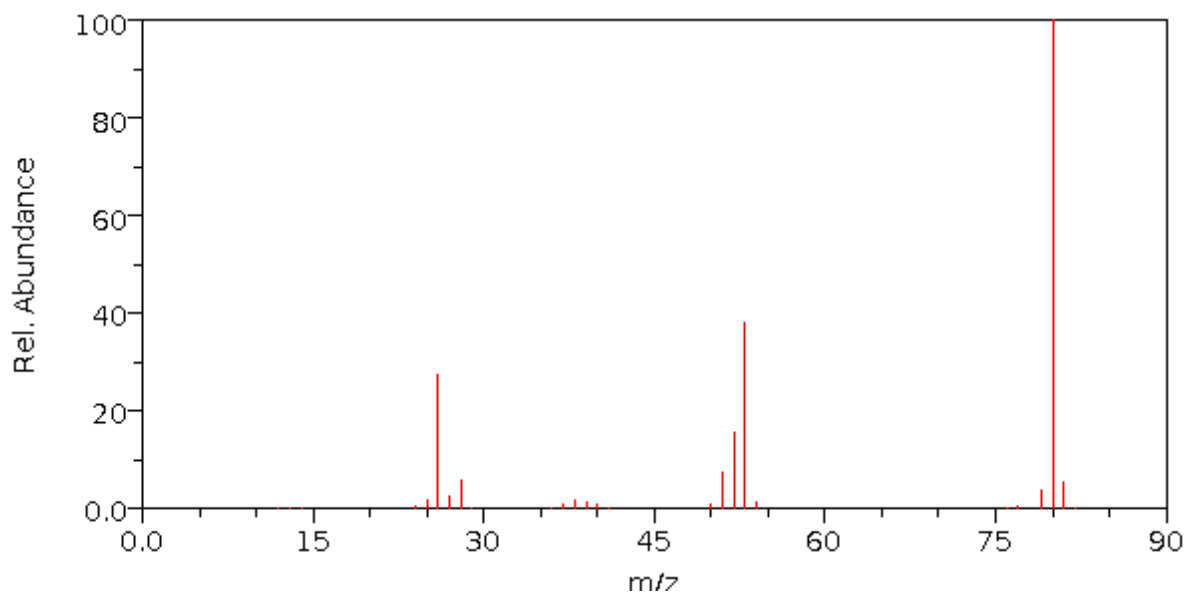
elektroni jonizuju ne samo metu već i okolne molekule, usled povećanog preklapanja upadnog elektronskog mlaza i vidnog ugla detektora. Iz tog razloga na slici 4.19. ne razmatramo termalni pik (ne možemo ga smatrati relevantnim), već samo merene kinetičke distribucije fragmenata veće energije, za različite uglove detekcije i upadne energije elektrona. Vidimo da intenzitet pika jona energije ~ 1 eV opada sa povećanjem ugla rasejanja (iz gore navedenog razloga). Na ove jone i dalje utiče pozadinski signal (šum) kao i fokusirajuće osobine analizatorskog sistema. Na slici 4.19.(a) vidimo izotropnu ugaonu raspodelu (slabu zavisnost od ugla detekcije) za jone većih kinetičkih energija ($V_{UC} \sim -3,5V$), za koje je uticaj šuma manji i čija transmisija ne zavisi drastično od napona na analizatorskom sistemu.



Slika 4.19. Kinetička energijska distribucija pozitivnih jona molekula pirimidina (Py) indukovana elektronskom jonizacijom, u funkciji upadnog ugla (a) i energije upadnih elektrona (b).

Na slici 4.19(b) je prikazana kinetička distribucija pozitivnih jona Py u funkciji upadne energije elektrona. Najveći prinos jona imamo na upadnoj energiji elektrona od 100 eV, što se slaže sa nedavno objavljenim totalnim presecima za jonizaciju molekula Py [26]. Autori [26] su objavili totalne preseke za jonizaciju molekula Py, gde se vidi da presek dostiže maksimum na oko 100 eV, a zatim opada na većim energijama, što naša merenja i potvrđuju.

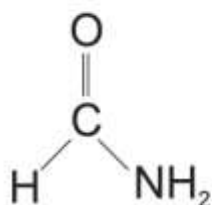
Sa trenutnom eksperimentalnom postavkom, nismo u mogućnosti izvršiti masenu analizu nastalih jona (raspodelu prema odnosu mase i naelektrisanja), već samo analizu kinetičke energije svih pozitivnih čestica formiranih u vidnom uglu detektora. Međutim, logično je očekivati da joni relativno velikih energija odgovaraju lakim fragmentima (pre svega H^+), koji s obzirom na svoju malu masu mogu postići relativno veliku kinetičku energiju nakon disocijacije molekula izazvane udarom elektrona. Karakterističan maseni spektar molekula pirimidina, dobijen udarom elektrona energije 70 eV je prikazan na slici 4.20. (iz NIST baze).



Slika 4.20. Maseni spektar pirimidina [69].

4.4. Formamid

Formamid molekul (H_2NCHO) i njegovi derivati kao što su N-metilformamid (NMF) ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}$), privlače veliku pažnju poslednjih godina kao prebiotske komponente i najjednostavniji modeli peptidne veze NH-C=O (videti sliku 1.7. i 4.21). Studije fotojonizacije formamida i NMF [37] pomoću masene spektrometrije rađene su relativno skoro [37] i pre svega su motivisane prisustvom ovih molekula u međuzvezdanoj masi [38]. Takođe, peptidna veza između aminokiselina je kovalentne prirode i formira primarnu strukturu proteina, tako da se formamid i NMF smatraju modelom za istraživanje rasejanja elektrona na proteinima.



4.21 Šematski prikaz molekula formamida [17].

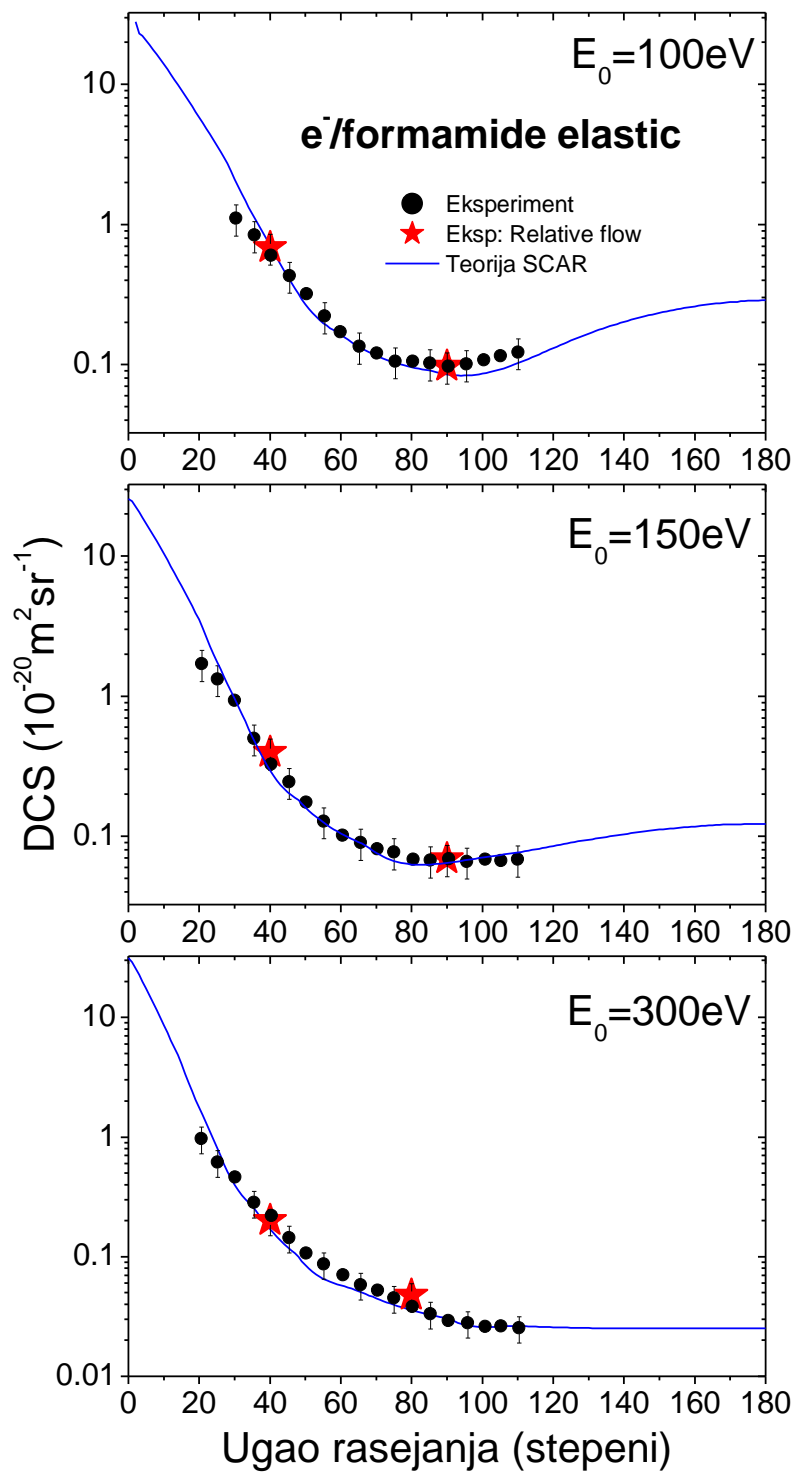
4.4.1. Apsolutni diferencijalni preseci

Apsolutni diferencijalni preseci za elastično rasejanje elektrona na molekulima formamida su prikazani na slici 4.22. Eksperimentalni rezultati (puni krugovi) se dobro slažu sa teorijskim presecima (puna linija), i po obliku i na apsolutnoj skali. Neslaganja koja izlaze iz okvira greške se mogu primetiti na manjim uglovima, s tim što je teško odrediti koji rezultati su pouzdaniji u ovom regionu. SCAR teorija je manje tačna na malim uglovima (kao što je ranije diskutovano), ali takođe i eksperimentalni rezultati su u ovom regionu manje pouzdani, zbog većeg udela primarnog mlaza i veće neodređenosti efektivne zapremine. Generalno, diferencijalni preseci u funkciji ugla za elastično rasejanje elektrona na molekulima formamida pokazuju velike vrednosti za rasejanje unapred i nepostojanje oštih

struktura. Minimum na oko 90° iščezava sa povećanjem energije, kao što je već uočeno i kod ostalih biomolekula [13–15]. Relativni preseći su normirani na apsolutnu skalu na osnovu apsolutnih tačaka (zvezde) dobijenih metodom relativnih protoka. Apsolutne tačke za 100 eV i 150 eV su merene na 40° i 80° , a na upadnoj energiji elektrona od 300 eV na 40° i 90° (Slika 4.22.). Apsolutni preseći su u dobrom slaganju sa oblikom relativnih preseka. Finalni eksperimentalni apsolutni preseći su predstavljeni u tabeli 4.6

Tabela 4.6. Eksperimentalno određeni diferencijalni preseći za elastično rasejanje elektrona molekulu formamida u jedinicama $10^{-20} \text{ m}^2 \text{ sr}^{-1}$, u funkciji ugla rasejanja (θ) i upadne energije elektrona (E_0). Apsolutna greška relativnih preseka (statistička, greška na osnovu ponavljanja merenja i neodređenost zapremine rasejanja) iznosi oko 15%. Greška apsolutnih preseka iznosi oko 25%.

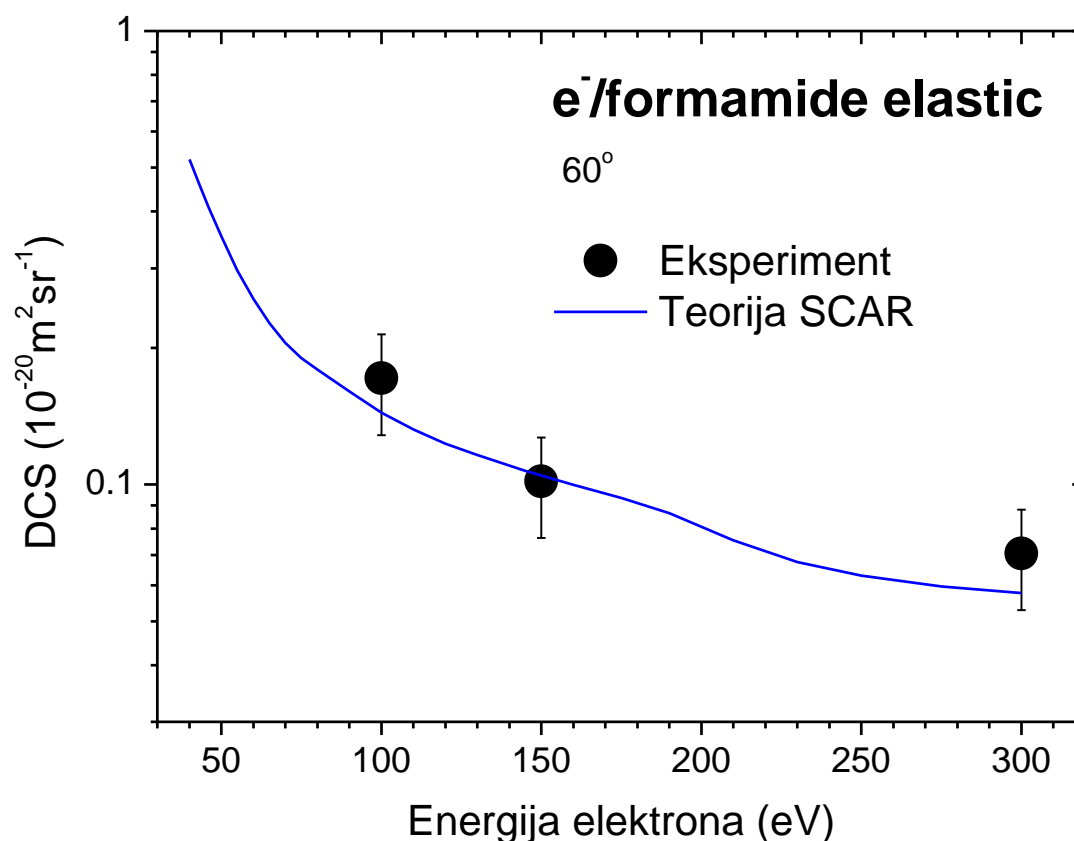
θ ($^\circ$)	E_0 (eV)		
	100	150	300
20	–	1.70	0.971
25	–	1.33	0.616
30	–	0.933	0.464
35	0.841	0.501	0.283
40	0.602	0.327	0.220
45	0.431	0.245	0.144
50	0.319	0.185	0.107
55	0.221	0.128	0.0866
60	0.182	0.102	0.0705
65	0.135	0.0898	0.0584
70	0.120	0.0809	0.0525
75	0.106	0.0769	0.0453
80	0.105	0.0684	0.0381
85	0.102	0.0672	0.0333
90	0.0968	0.0690	0.0291
95	0.101	0.0661	0.0279
100	0.108	0.0685	0.0261
105	0.115	0.0670	0.0264
110	0.123	0.0685	0.0253



Slika 4.22. Ugaona zavisnost apsolutnog diferencijalnog preseka za elastično rasejanje elektrona na molekulu formamida na 100, 150 i 300 eV. Finalni eksperimentalni preseki (puni krugovi) su predstavljani zajedno sa tačkama dobijenim metodom relativnog protoka (zvezde). Teorijski rezultati (linija) su dobijeni SCAR metodom [17].

4.4.2. Diferencijalni preseki u funkciji energije

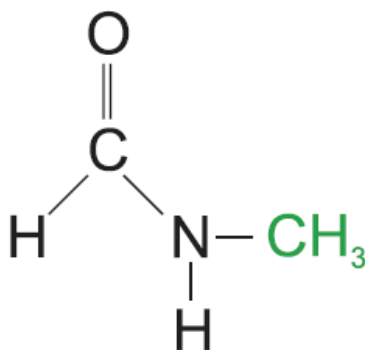
Na slici 4.23. je prikazana energijska zavisnost diferencijalnih preseka na fiksnom uglu od 60° . Opadanje vrednosti preseka sa povećanjem energije je već primećeno i kod predhodno merenih molekula [15,16]. Možemo uočiti dobro slaganje teorijske krive sa eksperimentalnim rezultatima uzetim iz tabele 4.6. Ne postoje drugi mereni preseki za formamid u ovom energijskom rasponu, sa kojim bi se mogli uporediti naši rezultati ali izračunata vrednost za integralne preseke od $24,5 [10^{-20}\text{m}^2]$ na 10 eV se jako dobro slaže sa Schwinger-ovom višekanalnom metodom [39].



Slika 4.23. Energijska zavisnost apsolutnih diferencijalnih preseka za elastično rasejanje elektrona na molekulima formamida na uglu rasejanja od 60° . Puni krugovi predstavljaju naše eksperimentalne rezultate navedene u tabeli 4.6. koji su upoređeni sa teorijskom krivom (puna linija) [17].

4.5. N-metilformamid (NMF)

NMF ima planarnu strukturu sa dva različita izomera koja zavise od pozicije CH₃ grupe (trans-NMF je prezentovan na slici 4.24.) [70]. Pored njegovog značaja u radijacionom oštećenju NMF ima i medicinski značaj u antitumor aktivnostima [40].



N-metilformamid

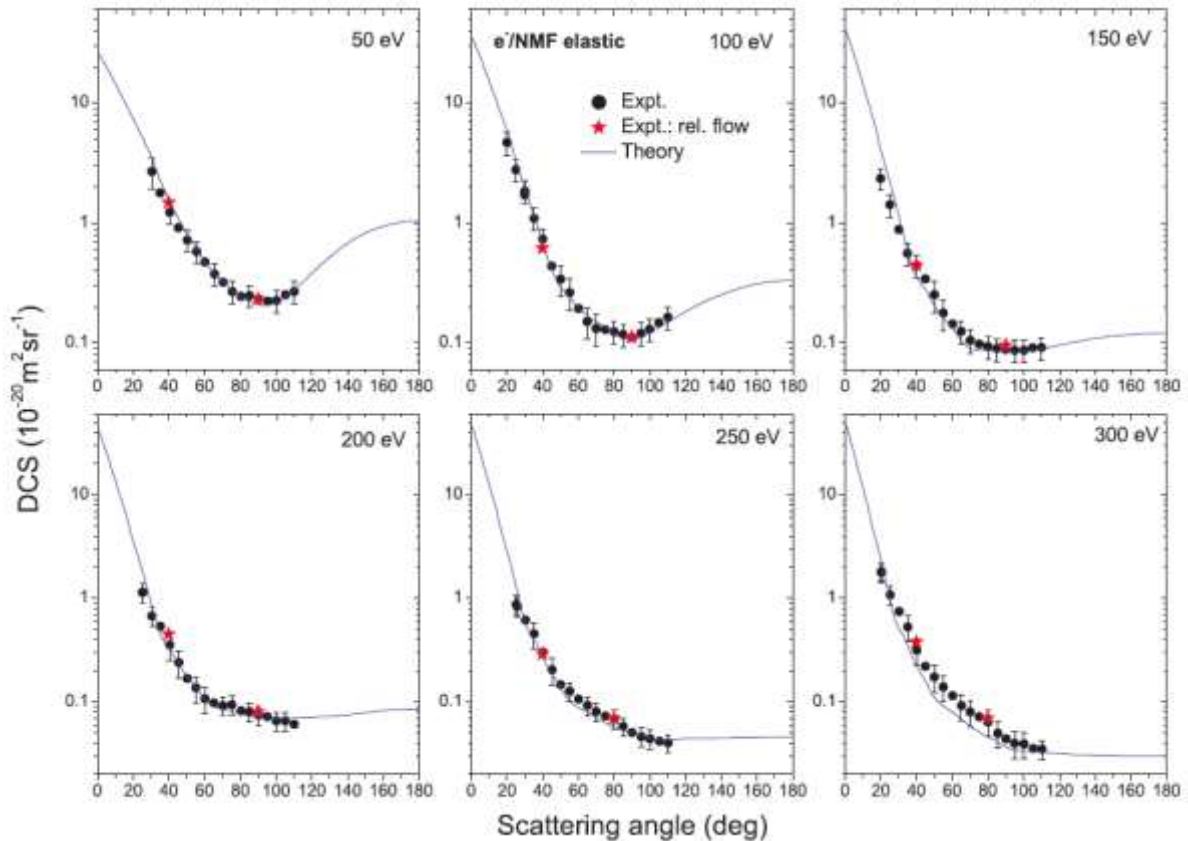
Slika 4. 24. Šematski prikaz N-metilformamid molekula [18].

4.5.1. Apsolutni diferencijalni preseci

Apsolutni eksperimentalno dobijeni diferencijalni preseci za elastično rasejanje elektrona na N-metilformamidu (NMF) su prikazani u tabeli 4.7. Apsolutna merenja su urađena na upadnim energijama 100, 150, 200, 250 i 300 eV na nekoliko uglova rasejanja (40° i 80° ili 90°). Već smo pomenuli kod predhodnih meta da pored eksperimentalnih izazova povezanih sa metodom relativnog protoka (videti odeljak 3.) tačnost finalnih apsolutnih diferencijalnih preseka takođe zavisi od referentnih preseka. Kod merenog preseka za NMF, kao i za predhodne mete, korišćeni su rezultati Williams-a i Willis-a [48].

Eksperimentalno dobijeni elastični apsolutni preseci za elektron-NMF rasejanje su prikazani na slici 4.25. (puni krugovi). Tačke koje odgovaraju apsolutnim merenjima, korišćene za kalibraciju su predstavljene punim zvezdama. Mereni preseci su upoređeni sa teorijskim proračunima dobijenim SCAR procedurom (puna linija na slici 4.25.) [18]. Kako je već potvrđeno za prethodne molekule [13–17] teorijski i eksperimentalni rezultati su u

dobrom slaganju, u obliku i na apsolutnoj skali. Kao i ranije malo neslaganje primećujemo na 50 eV i 100 eV, na malim uglovima 20°-40°, što je takođe već diskutovano. Kod NMF se takođe može primetiti da su diferencijalni preseci nešto viši na apsolutnoj skali u odnosu na 300eV, u ugaonom opsegu od 30° do 100°.



Slika 4.25. Ugaona zavisnost apsolutnih diferencijalnih preseka za elastično rasejanje elektrona na N–metilformamidu (NMF) na različitim upadnim energijama elektrona. Puni krugovi predstavljaju apsolutne eksperimentalne diferencijalne preseke, pune zvezde predstavljaju tačke dobijene metodom relativnih protoka, SCAR proračuni su prikazani punom linijom.[18].

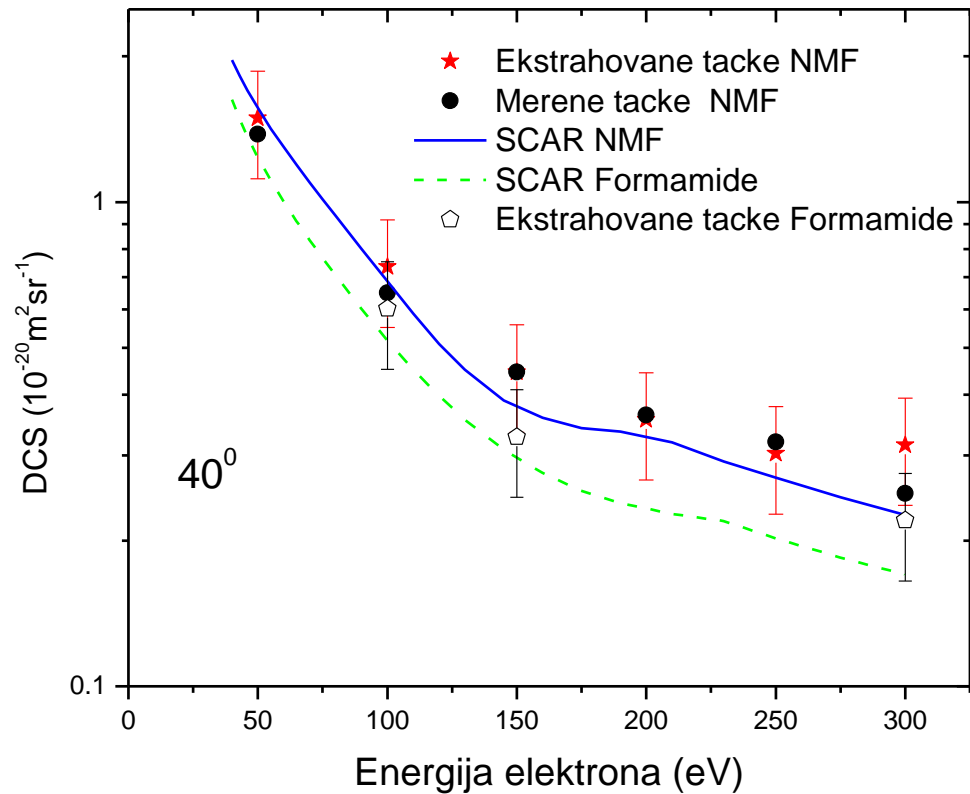
Tabela 4.7. Eksperimentalno dobijeni diferencijalni preseki za elastično rasejanje elektrona na NMF u jedinicama $10^{-20} \text{ m}^2 \text{ sr}^{-1}$ u funkciji ugla rasejanja i upadne energije elektrona. Apsolutne greške relativnih merenja do na dve značajne cifre su date u zagradama. Greške za apsolutne preseke su oko 25%.

Scattering angle (deg)	Electron energy (eV)					
	50	100	150	200	250	300
20	—	4.68(35)	2.36(17)	—	—	1.814(14)
25	—	2.80(21)	1.43(10)	1.1499(91)	0.843(33)	1.0821(98)
30	2.69(55)	1.72(13)	0.889(62)	0.6755(69)	0.62(13)	0.75(15)
35	1.79(37)	1.090(81)	0.564(40)	0.5422(61)	0.458(93)	0.53(11)
40	1.231(54)	0.735(54)	0.446(31)	0.356(71)	0.303(62)	0.315(63)
45	0.922(42)	0.441(94)	0.344(73)	0.240(48)	0.205(42)	0.221(44)
50	0.722(34)	0.341(73)	0.253(54)	0.169(34)	0.148(30)	0.175(35)
55	0.580(28)	0.264(56)	0.178(38)	0.137(28)	0.1274(53)	0.139(28)
60	0.475(24)	0.195(42)	0.145(31)	0.107(22)	0.1070(45)	0.1149(25)
65	0.378(20)	0.152(32)	0.1251(88)	0.098(20)	0.0929(39)	0.093(19)
70	0.323(17)	0.133(28)	0.1053(75)	0.0928(25)	0.0808(35)	0.080(16)
75	0.269(15)	0.130(28)	0.0982(70)	0.0939(24)	0.0730(31)	0.072(14)
80	0.246(14)	0.1244(93)	0.0941(67)	0.0822(22)	0.0689(30)	0.064(13)
85	0.249(14)	0.1180(88)	0.0896(64)	0.0808(23)	0.0581(26)	0.050(10)
90	0.233(14)	0.1119(84)	0.0887(63)	0.0743(22)	0.0506(23)	0.0444(90)
95	0.224(13)	0.1207(90)	0.0874(62)	0.0719(22)	0.0462(21)	0.0399(81)
100	0.227(13)	0.1306(98)	0.0876(62)	0.0658(21)	0.0443(20)	0.0395(80)
105	0.253(14)	0.148(11)	0.0912(65)	0.0655(21)	0.0417(19)	0.0355(72)
110	0.269(15)	0.164(12)	0.0921(65)	0.0610(20)	0.0403(19)	0.0350(13)

4.5.2. Diferencijalni preseki u funkciji energije

Zavisnost apsolutnih diferencijalnih preseka za elastično e/NMF rasejanje u funkciji energije elektrona na fiksnom uglu rasejanja od 40° je prikazana na slici 4.26. Eksperimentalno merenje (puni krugovi) je normirano na apsolutnu skalu na osnovu vrednosti apsolutnih ugaono-zavisnih preseka datih u tabeli 4.7. Direktno mereni energijski zavisni preseki na 40° se jako dobro slažu sa tačkama uzetim iz tabele ugaono-zavisnih preseka (najveće neslaganje je na 300eV oko 20%). Računati preseki (puna linija) za NMF, dobijeni SCAR procedurom, su prezentovani u energetskom rasponu od 40-300 eV [18]. SCAR metod daje nešto niže rezultate na apsolutnoj skali (osim na 50 eV) ali generalno potvrđuje apsolutne vrednosti i ponašanje energijski zavisnih diferencijalnih preseka. Rezultati za formamid molekula (poglavlje 4.4) su takođe prikazani na slici 4.26. pokazujući vrlo slično ponašanje preseka. Apsolutni preseki za formamid (otvoreni dijamaniti) su uzeti iz tabele koja daje ugaono zavisne diferencijalne preseke na 100, 150 i 300 eV (poglavlje 4.4). Eksperimentalne tačke za formamid su takođe veći na apsolutnoj skali u odnosu na teorijske

ali u okviru apsolutne greške (25%). Kao što smo očekivali imajući u vidu veličinu molekula, apsolutni preseki za NMF su veći od onih za formamid. Takođe, može biti primećeno da razlika između teorijskih krivih (SCAR) na 40° polako raste sa upadnom energijom elektrona (ukupno oko 10% od 50eV-300eV).

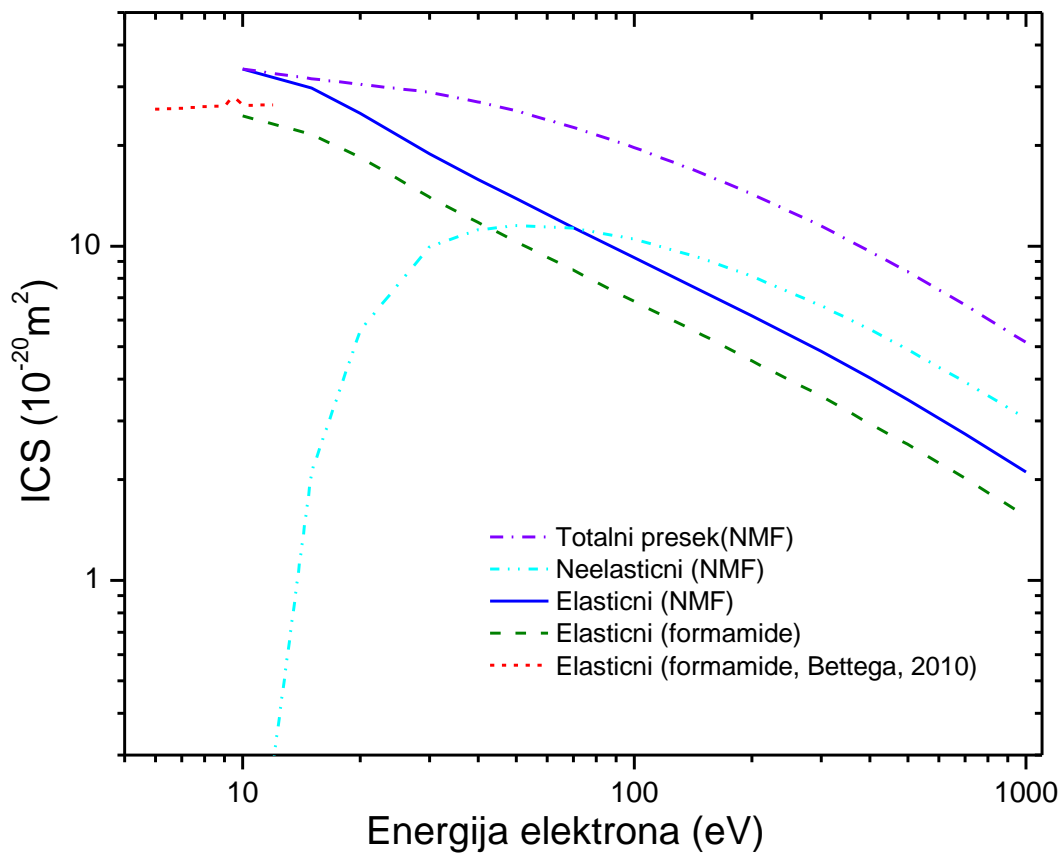


Slika 4.26. Energijska zavisnost apsolutnih diferencijalnih preseka za elastično rasejanje elektrona na N-Metilformamidu (NMF) na 40° . Puni krugovi predstavljaju apsolutne eksperimentalne diferencijalne preseke, pune zvezde predstavljaju apsolutne tacke dobijene relativ flow metodom, SCAR proračuni su prikazani punom linijom za NMF. Eksperimentalni preseki (otvoreni dijantanti) i teorijski (isprekidana linija) za formamide [17] su takođe prikazani.

4.5.3. Integralni preseki

Računati integralni preseki [18] za rasejanje elektrona na NMF i formamidu su dati na slici 4.27. i prikazani u tabeli 4.8. Integralni preseki za elastično rastojanje na NMF i formamidu imaju vrlo slično ponašanje i opadaju monotono u datom energijskom opsegu. Od 10 do 1000 eV upadne energije elektrona opadnu za red veličine. Integralni preseki za

formamid su za oko 25% niži na apsolutnoj skali u poređenju sa presecima za NMF. Koliko je nama poznato, nema objavljenih integralnih preseka za NMF. Bettega [39] je objavio integralne i moment transfer preseke za elastično rasejanje niskoenergijskih elektrona (1-12 eV) na molekulu formamida, koji su računati pomoću Schwinger višekanalnog metoda sa pseudopotencijalom u statičkom izmenskom i statičko-izmensko polarizacionim aproksimacijama. Integralni preseci računati u statičko-izmensko polarizacionoj aproksimaciji su upoređeni sa našim rezultatima na slici 4.27. (kratko isprekidana linija).



Slika 4.27. Računati totalni preseci (isprekidano-tačkasta linija), integralnog neelastičnog elektronskog preseka (isprekidano-tačka-tačka) i integralni elastični presek (puna linija) za rasejanje elektrona na molekulima NMF. Integralni elastični preseci za formamide [39] su takođe predstavljani (kratke-crte).

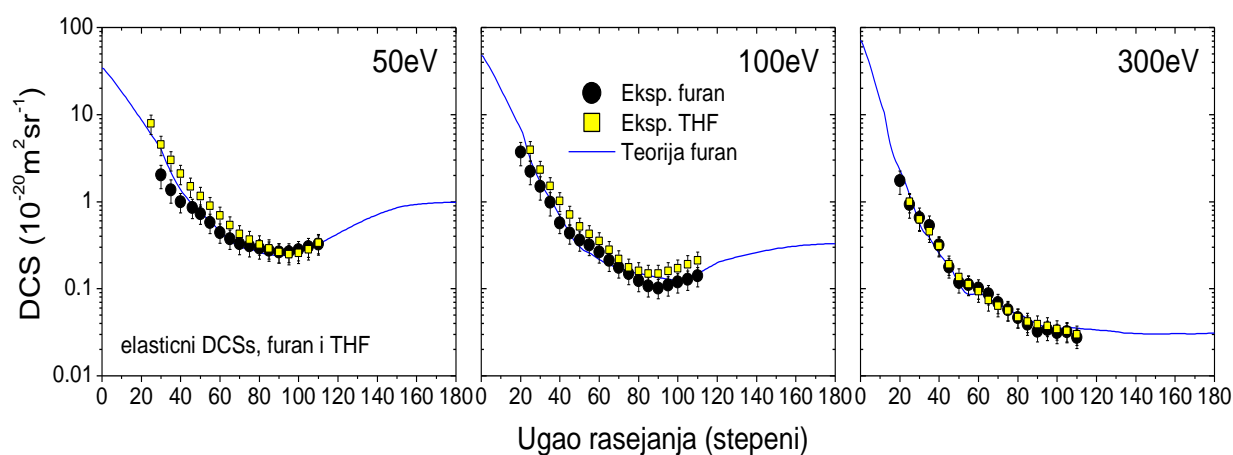
Rezultati Bettega [39] se generalno lepo slažu sa SCAR proračunima [18] u energijskom opsegu od 1-9 eV. Razliku primećujemo u oblasti između 9 i 12 eV gde raniji preseci Bettega ostaju praktično konstantni, dok noviji SCAR presek opada [18].

Tabela 4.8. Računati totalni preseći, integralnog neelastičnog elektronskog preseka i integralni elastični presek za rasejanje elektrona na molekulima NMF u funkciji upadne energije [18].

E_0 (eV)	Elastic	Inelastic	Total
10	33.88	0.0574	33.88
15	29.68	2.111	31.64
20	24.95	5.600	30.52
30	18.87	9.968	28.84
40	15.82	11.20	27.02
50	13.86	11.51	25.37
70	11.37	11.31	22.68
100	9.240	10.50	19.74
150	7.308	9.156	16.49
200	6.188	8.120	14.31
300	4.844	6.636	11.48
400	4.032	5.628	9.660
500	3.472	4.900	8.372
700	2.744	3.920	6.664
1000	2.111	3.052	5.152

4.6. Upoređivanje apsolutnih efikasnih preseka za rasejanje elektrona

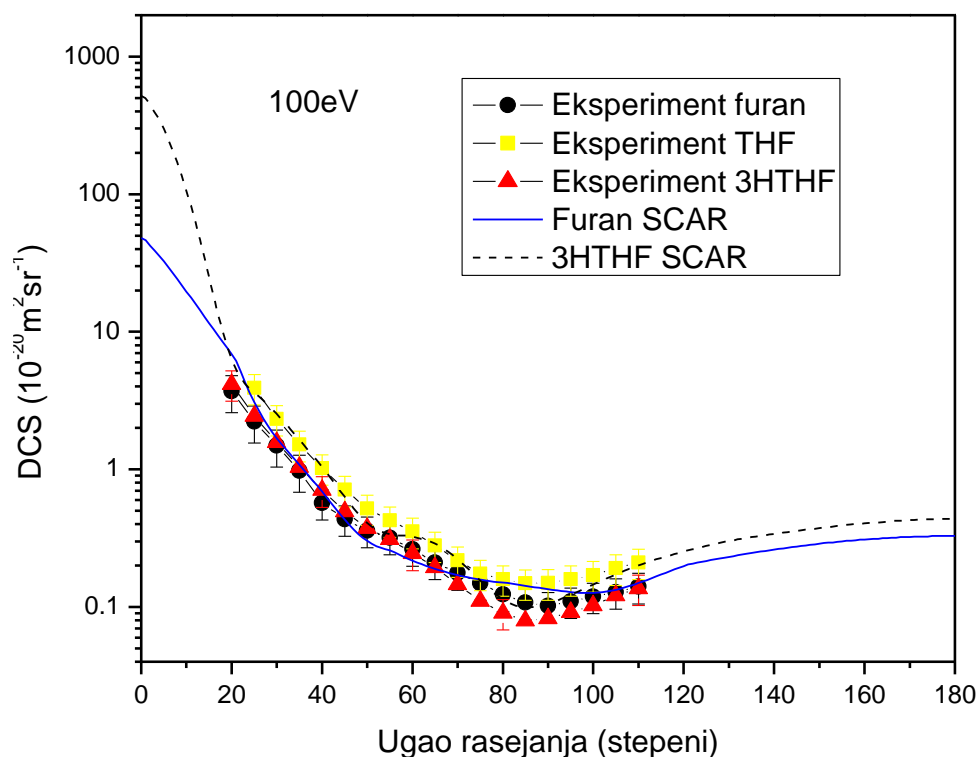
Na slici 4.28. apsolutni diferencijalni preseci za furan su upoređeni sa rezultatima za THF [13] na određenim upadnim energijama elektrona 50 eV, 100 eV i 300 eV. Furan i THF se razlikuju u četiri H atoma, tako da u okvirima modela nezavisnih atoma (IAM), na visokim upadnim energijama elektrona, elastični diferencijalni preseci za ova dva molekula bi trebali biti vrlo slični. Zaista, eksperiment i teorija potvrđuju vrlo sličan oblik diferencijalnih preseka. Za oba molekula (furan i THF) ugaona zavisnost diferencijalnih preseka pokazuje minimum na oko 90° na nižim energijama, 50 eV i 100 eV, koji nestaje na visokim energijama. Preseci su takođe vrlo bliski na apsolutnoj skali.



Slika 4.28. Poređenje diferencijalnih preseka za furan (puni krugovi) i THF (puni kvadrati). SCAR teorija za furan je data punom linijom [19].

Međutim, interesantno je primetiti da dok se dva skupa eksperimentalnih rezultata za različite molekule praktično preklapaju na većim upadnim energijama (300 eV), na nižim energijama postoji mala razlika. Na 100 eV preseci za THF su malo (u okviru eksperimentalne greške) pomereni naviše na apsolutnoj skali, a ta razlika je još izraženija na energiji od 50 eV i na malim uglovima. Trivijalno objašnjenje za ovu razliku može biti eksperimentalni uticaj, pošto su apsolutni preseci za THF dobijeni na osnovu metode relativnog protoka na nižim energijama [13], a zatim ekstrapolacijom koristeći eksperimentalno određenu energijsku zavisnost. Sa druge strane, ovaj efekat takođe može biti delom posledica veoma različitog dipolnog momenta furana i THF molekula (0,71 D i 1,75 D, respektivno). Dakle, iako su elastični diferencijalni preseci praktično identični na visokim

energijama, veliki permanentni dipolni moment THF molekula može uticati na proces rasejanja elektrona na nižim upadnim energijama i malim uglovima rasejanja [44,45]. Značajno veći dipolni moment trebao bi rezultovati značajno intenzivnijim rotacionim neelastičnim procesima, koji ne mogu biti razlučeni eksperimentom, tako da ovi neelastični doprinosi mogu pomeriti diferencijalne preseke za THF naviše na apsolutnoj skali.



Slika 4.29. Poređenje diferencijalnih preseka za furan (puni krugovi), THF (puni kvadrati) i 3HTHF (puni trouglovi) na upadnoj energiji elektrona od 100 eV. SCAR teorija za furan [19] je data punom, a za 3HTHF isprekidanom linijom [15].

Na slici 4.29. prikazano je poređenje eksperimentalnih i teorijskih apsolutnih diferencijalnih preseka na 100 eV za elastično rasejanje elektrona na molekulima furana ($\text{C}_4\text{H}_4\text{O}$), THF ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$) i 3HTHF ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$), koji su analogni dezoksiribozi u DNK. Kao što vidimo sa slike, apsolutni preseki za furan, THF i 3HTHF su jako blizu na apsolutnoj skali na 100 eV. Ono što je interesantno je da je apsolutna kalibracija za sva 3 molekula bila drugačija. Preseci za furan su normirani na apsolutnu skalu na osnovu merenja metodom relativnih protoka, koristeći Ar kao referentni gas [19]; preseki za THF su normirani na osnovu apsolutnih merenja izvedenih na nižim energijama upadnih elektrona koristeći N_2 kao

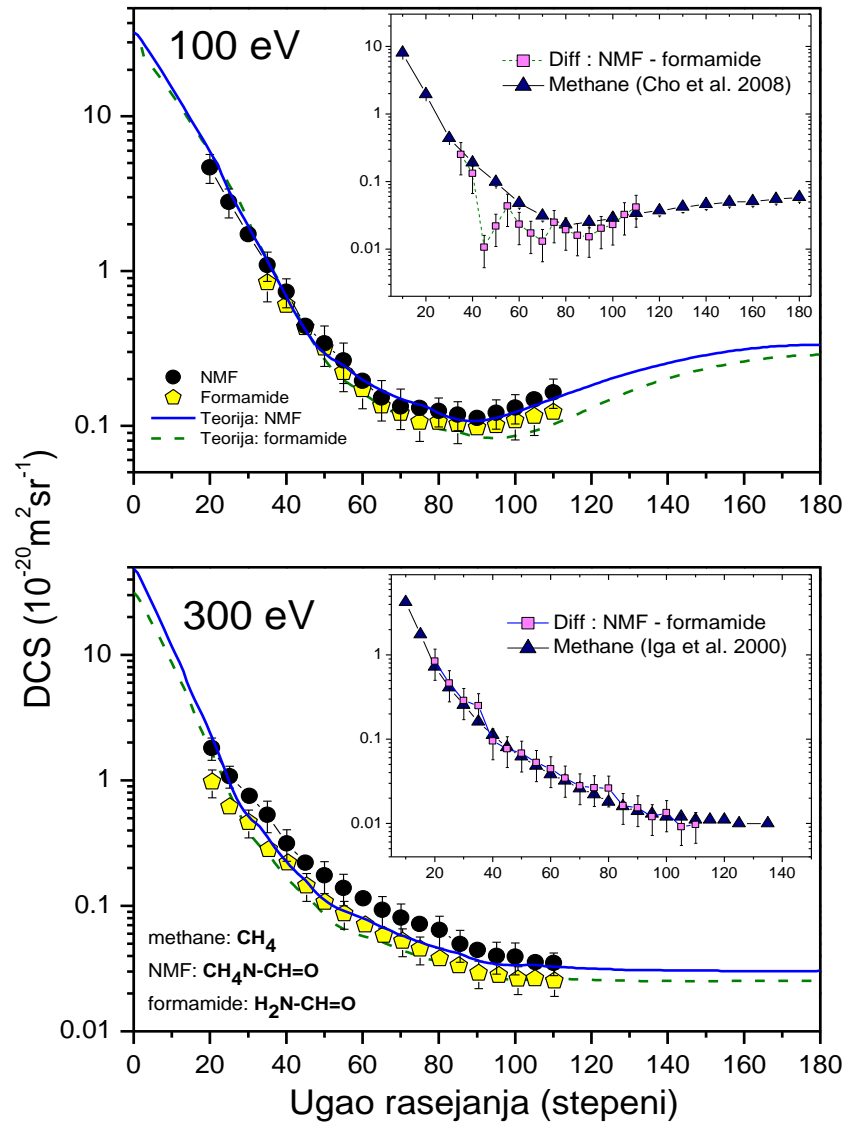
referentni gas i na osnovu merenja DCSs u funkciji energije [13]; najzad, apsolutni preseci za 3HTHF su dobijeni takođe na osnovu metode relativnog protoka, i koristeći Kr kao referentni gas [15]. Ono što bi se očekivalo je da su apsolutni preseci za 3HTHF molekul najveći, imajući u vidu veličinu molekula. Međutim razlika je relativno mala i teško se može dobiti u merenjima ovakve tačnosti. Ugaone zavisnosti merenih apsolutnih diferencijalnih preseka su potvrđene teorijskim proračunima, SCAR teorijom. Preseci za sva 3 molekula su vrlo slični u obliku i na apsolutnoj skali na datoj energiji upadnih elektrona od 100 eV. Najzad važan zaključak ovog poređenja je da eksperimentalni i teorijski rezultati sugerišu da se elastični diferencijalni preseci ne menjaju značajno idući od furana (C_4H_4O) preko THF (C_4H_8O) do 3HTHF ($C_4H_8O_2$).

Na slici 4.30. eksperiment i teorija potvrđuju vrlo slične oblike preseka i za NMF i formamid (poglavlja 4.4 i 4.5). Ugaona zavisnost preseka za elektron-NMF rasejanje kao i onih za formamid pokazuju minimum na 90° na nižim energijama (50 eV i 100 eV), koji nestaje kako upadna energija elektrona raste. Interesantno je da je takvo ponašanje primećeno i kod drugih izučavanih biomolekula koji su analogni dezoksiribozi (videti sliku 4.29.) i pirimidinskim bazama (videti odeljak 4.3.) što ukazuje na sličnu distribuciju elastično rasejanih elektrona na delovima DNK i peptidnim gradivnim jedinicama.

Pored vrlo slične ugaone zavisnosti preseka za NMF i formamid, mala ali očekivana razlika je primećena na apsolutnoj skali, s obzirom na samu veličinu molekula (NMF C_2H_5NO , formamid CH_3NO). Pošto je razlika u molekulima jednaka CH_2 , razlika u odgovarajućim apsolutnim presecima bi trebala biti slična presecima za molekul metan (CH_4) na datoj energiji, ako je metod gradivnih jedinica validan u ovom energijskom rasponu. Zaista, razlika u eksperimentalnim diferencijalnim presecima (DCS (NMF)-DCS (formamid)) prikazana je u funkciji ugla rasejanja se jako dobro slaže u obliku i na apsolutnoj skali nedavno objavljenim presecima za metan [36].

Iako postoje devijacije na energiji od 100 eV i uglovima 45° i 50° , 2 skupa podataka su vrlo bliska imajući u vidu eksperimentalne greške i malu razliku između apsolutnih preseka za formamid i NMF. Na upadnoj energiji elektrona od 300 eV, rezultati se savršeno slažu. Ovo pokazuje da je naš eksperimentalni metod pogodan za merenje apsolutnih preseka visokom osetljivošću, s tim što neodređenost apsolutnih tačaka i dalje zavisi od referentnih preseka. Takođe, studija prezentovana u isečku na slici 4.30. sugeriše da princip gradivnih

blokova može biti primenjen u ovom energijskom opsegu za pouzdanu procenu preseka za rasejanje elektrona na makromolekulima, polazeći od efikasnih preseka njihovih gradivnih jedinica koji se mogu meriti sa velikom tačnošću.



Slika 4.30. Ugaona zavisnost apsolutnih diferencijalnih preseka za elastično rasejanje elektrona na molekulima NMF i formamida na energijama od 100 eV i 300 eV. Puni krugovi predstavljaju apsolutne eksperimentalne diferencijalne preseke za NMF, puni dijamanti predstavljaju apsolutne preseke za formamid [9]. SCAR proračuni za NMF [18] su prikazani punom linijom a za formamide isprekidanom [17]. Ubačeni isečak predstavlja poređenje razlike apsolutnih preseka za NMF i formamide sa skorašnjim presecima za CH_4 (trouglovi) objavljenih: od Cho-a i koautora [72] za 100eV i Iga-e i koautora [73] za 300 eV.

5. Zaključak

U ovoj disertaciji prezentovani su rezultati eksperimentalnog istraživanja interakcije elektrona energija 40 eV – 300 eV na molekulima analognim delovima DNK i proteina. Opisana je eksperimentalna procedura za merenje relativnih i apsolutnih efikasnih preseka (metod relativnih protoka) za rasejanje elektrona na biomolekulima, kao i merenje raspodele kinetičke energije pozitivnih jona (na molekulu Py). U disertaciji su takođe opisani relevantni teorijski proračuni (IAM, SCAR, SCARN, SCARNND, UFBA) sa kojima su eksperimentalni rezultati bili upoređeni. Dobijeno je veoma dobro slaganje eksperimentalnih i teorijskih efikasnih preseka, a mala neslaganja su viđena samo na malim uglovima i nižim upadnim energijama elektrona. Dobro slaganje eksperimenta i teorije osim što povećava tačnost jednih i drugih podataka, sugerise da SCAR proračuni mogu da budu korišćeni za pouzdan način nalaženja diferencijalnih preseka za rasejanje elektrona na relativno velikim molekulima analognim delovima biopolimera u datim energijskim i ugaonim rasponima.

Apsolutni diferencijalni preseki za elastično rasejanje elektrona na molekulima analognim delovima DNK i peptidne veze su dati tabelarno i predstavljeni grafički u funkciji ugla rasejanja i upadne energije elektrona. Za mete su korišćeni: furan, 3HTHF, pirimidin koji su analogni dezoksiribozi i pirimidinskim bazama u DNK, respektivno kao i formamid i NMF koji su analogni peptidnoj vezi u aminokiselinama. Generalno, apsolutni efikasni preseki za sve pomenute molekule su slični po obliku. Međusobno su upoređeni rezultati za furan, THF i 3HTHF, na 100eV, koji su vrlo bliski na apsolutnoj skali, pokazujući sličnu redistribuciju rasejanih elektrona nakon rasejanja na sve 3 mete, te da se elastični preseki ne menjaju značajno ako furanu dodamo 4H atoma (THF) ili dalje zamenimo 1H atom kod THF sa OH grupom (3HTHF). Dalje, uporedili smo efikasne diferencijalne preseke za formamid i NMF, kao i ugaonu zavisnost razlike ovih efikasnih preseka sa publikovanim diferencijalnim presecima za CH₄ i našli dobro slaganje na apsolutnoj skali. Ova studija je pokazala da princip gradivnih blokova može biti primenjen, u ovom energijskom opsegu (40-300 eV) za pouzdanu procenu efikasnih preseka za rasejanje elektrona na makromolekulima, polazeći od efikasnih preseka njihovih gradivnih jedinica, koji mogu biti određeni sa velikom tačnošću.

Dobijanje diferencijalnih efikasnih preseka za rasejanje elektrona na biomolekulima je važno za testiranje teorijskih modela koji se primenjuju za proračun sudarnih procesa. Takođe pouzdano izmereni diferencijalni preseki predstavljaju važne ulazne parametre za

Monte Carlo simulacije depozicije energije u živoj materiji usled dejstva jonizujućeg zračenja. Treba istaći da je pouzdan proračun radijacionog oštećenja proizvedenog visokoenergijskim česticama bitan deo istraživanja povezanih sa kancer terapijom [74].

Svi molekuli obrađeni u ovoj tezi su takođe važni zbog fundamentalnog shvatanja interakcije elektrona sa relativno velikim molekulima i predstavljeni rezultati doprinose fundamentalnom shvatanju osobina biohemijskih jedinjenja i procesa atomskih sudara.

6. Literatura

- [1] M. Mognato, M. Grifalconi, S. Canova, C. Girardi i L. Celotti, Selected topics in DNA repair, InTech (2011), ISBN: 978-953- 307-606-5
- [2] J. R. Sabin, Advances in Quantum Chemistry, **52**, 1 (2007).
- [3] www.bionet-škola.com
- [4] B. Boudaiffa, P. Cloutier, D. Hunting, M. A. Huels, and Sanche, Science **287**, 1658 (2000).
- [5] B. D. Michael and O. Neil, Science **287**, 1603 (2000).
- [6] E. Scifoni, E. Surdutovich and V. Solov'yov, Phys. Rev. E **81**, 021903 (2010).
- [7] R. Barrios, P. Skurski, and J. Simons, J. Phys. Chem. B **106**, 7991 (2002).
- [8] J. Berdys, I. Anusiewicz, P. Skurski and J. Simons, J. Am. Chem. Soc. **126**, 6441 (2004).
- [9] J. Berdys, I. Anusiewicz, P. Skurski and J. Simons, J. Phys. Chem. A, **108**, 2999 (2004).
- [10] K. Aflatooni, G. A. Gallup and P. D. Burrow, J. Phys. Chem. A, **102**, 6205 (1998).
- [11] P. Mozejko and L. Sanche, Radiat. Environ. Biophys. **42**, 201 (2003).
- [12] P. Mozejko and L. Sanche, Radiat. Phys. Chem. **73**, 77 (2005).
- [13] A. R. Milosavljević, A. Giuliani, D. Šević, M. J. Hubin-Franskin and B. P. Marinković, Eur. Phys. J. D. **35**, 411 (2005).
- [14] A. R. Milosavljević, F. Blanco, D. Šević, G. García, and B. P. Marinković, Eur. Phys. J. D. **40**, 107 (2006).
- [15] A. R. Milosavljević, F. Blanco, J. B. Maljković, D. Šević, G. García, i B. P. Marinković, New J. Phys. **10**, 103005 (2008).
- [16] J. B. Maljković, A. R. Milosavljević, F. Blanco, D. Šević, G. García, and B. P. Marinković, Phys. Rev. A **79**, 052706 (2009).
- [17] J. B. Maljković, F. Blanco, G. García, B. P. Marinković, and A. R. Milosavljević, Nucl. Instrum. Meth. B. **279**, 124 (2012).
- [18] J. B. Maljković, F. Blanco, G. García, B. P. Marinković, and A. R. Milosavljević, Phys. Rev. A **85**, 042723 (2012).

- [19] J. B. Maljković, F. Blanco, R. Čurik, G. García, B. P. Marinković, and A. R. Milosavljević, *J. Phys. Chem.* **137** 064312 (2012).
- [20] C. Winstead and V. McKoy, *J. Chem. Phys.* **125**, 074302 (2006).
- [21] M. Allan, *J. Phys. B.* **40**, 3531 (2007).
- [22] M. A. Khakoo, J. Muse, K. Ralphps, R. F. Da Costa, M. H. F. Bettega, and M. A. P. Lima, *Phys. Rev. A.* **81**, 062716 (2010).
- [23] V. Viscaino, J. Roberts, J. P. Sullivan, M. J. Brunger, S. J. Buckman C. Winstead and V. McKoy, *New. J. Phys.* **10**, 053002 (2008).
- [24] P. Palihavadana, J. P. Sullivan, M. J. Brunger, Winstead, V. McKoy, G. García, F. Blanco and S. J. Buckman, *Phys. Rev. A.* **84**, 062702 (2011).
- [25] C. Smytkowski, P. Możejko, E. Ptasinska-Denga, and A. Sabisz, *Phys. Rev. A.* **82**, 032701 (2010).
- [26] I. Linert, M. Dampc, B. Mielewska and M. Zubek, *Eur. Phys. J. D.* **66**, 20 (2012).
- [27] M. H. F. Bettega and M. A. P. Lima, *J. Chem. Phys.* **126**, 194317 (2007).
- [28] F. Ferreira da Silva , D. Almeida , G. Martins , A. R. Milosavljević , B. P. Marinković , S. V. Hoffmann, N. J. Mason , Y. Nunes , G. Garcia and P. Limão-Vieira, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12**, 6717 (2010).
- [29] P. L. Levesque, M. Michaud and L. Sanche, *J. Chem. Phys.* **122**, 094701 (2005).
- [30] C. Winstead and V. McKoj, *J. Chem. Phys.* **127**, 085105 (2007).
- [31] M. Dampc, I. Linert, A. R. Milosavljević, and M. Zubek, *Chem. Phys. Lett.* **443**, 17 (2007).
- [32] M. Dampc, A. R. Milosavljević, I. Linert, B. P. Marinković and M. Zubek, *Phys. Rev. A* **75**, 042710 (2007).
- [33] M. G. P. Homem, R. T. Sugohara, I. P. Sanches, M. T. Lee, and I. Iga, *Phys. Rev. A.* **80**, 032705 (2009).
- [34] L. R. Hargreaves, R. Albaridy, G. Serna, M. C. A. Lopes, and M. A. Khakoo, *Phys. Rev. A.* **84**, 062705 (2011).
- [35] A. Guiliani and M. J. Hubin-Franskim **205**, 163 (2001).
- [36] P. Sulzer, S. Ptasinska, F. Zapp, B. Mielewska, A. R. Milosavljević, P. Scheirer, T. D. Märk, I. Bald, S. Gohlke, M. A. Huels, and E. Illenberger, *J. Chem. Phys.* **125**, 44304 (2006).
- [37] S. Leach, H. W. Jochims, and H. Baumgärtel, *J. Phys. Chem. A*, **114**, 4847 (2010).

- [38] J. M. Hollis, F. J. Lovas, A. Remijan, P. R. Jewell, V. Ilushin, and I. Kleiner, *The Astrophysical journal*, **L25**, 643 (2006).
- [39] M. Bettega, *Phys.Rev.A*. **81**, 062717 (2010).
- [40] M. Iwakawat, P. J. Tofilon, N. Hunter, L. C. Stephens and L. Milas, *Clinical and experimental metastasis*, **5**, 289 (1987).
- [41] A. V. Solov'yov, E. Surdutovich, E. Scifoni, I. Mishustin, and W. Greiner, *Phys. Rev. E* **79**, 011909 (2009).
- [42] A. Muñoz, C. Oller, F. Blanco, J. M. Perez and G. García, *Advances in Quantum Chemistry*, **52**, 22 (2007)
- [43] G. Staszewska, D. W. Schwenke, Thirumalai, and D. G. Truhlar, *Phys. Rev A*, **28**, 2470 (1983).
- [44] F. Blanco and G. García, *Phys. Lett. A* **317**, 458 (2003).
- [45] F. Blanco and G. García, *Phys. Lett. A* **330**, 230 (2004).
- [46] A. Muñoz, C. Oller, F. Blanco, J. D. Gorkinfiel, P. Limão-Vieira, and G. Garcia, *Phys. Rev. A* **76**, 052707 (2007).
- [47] R. Čurík and J. Čársky, *J. Phys. B*. **36**, 2165 (2003).
- [48] J. F. Williams and B. A. Willis, *J. Phys. B*. **8**, 1670 (1975).
- [49] A. R. Milosavljević, S. Telega, D. Šević, J. E. Sienkiewicz and B. P. Marinković, *Radiat. Phys. Chem.* **70(6)**, 669 (2004).
- [50] R Panajotović, D. M. Filipović, B. Marinković, V. Pejčev, M. Kurepa and L. Vuškovic, *J.Phys.B*. **30**, 5877 (1997).
- [51] A.R. Milosavljević, Magistarski rad, Univerzitet u Beogradu, (2004).
- [52] A.R. Milosavljević, Doktorski rad, Univerzitet u Beogradu, (2006).
- [53] A. R. Milosavljević, S. Mandžukov, D. Šević, I. Čadež, and B. P. Marinković, *J. Phys. B* **39**, 609 (2006).
- [54] D. Čubrić, Doktorski rad, Univerzitet u Beogradu, (1989).
- [55] J. C. Nickel, C. Mott, I. Kanik, and D. C. McCollum, *J. Phys. B* **21**, 1867 (1988).
- [56] J. C. Nickel, P. V. Zetner, G. Shen, and S. Trajmar, *J. Phys. E* **22**, 730 (1989).
- [57] M. A. Khakoo and S. Trajmar, *Phys.Rev. A*. **34**, 138 (1986).
- [58] R. T. Brinkman, and S. Trajmar, *J. Phys. E: Sci. Instrum.* **14**, 245 (1981).
- [59] S. N. Nahar and J. M. Wadehra, *Phys. Rev. A* **35**, 2051 (1987); **43** 1275 (1991).

- [60] S. K. Srivastava, H. Tanaka, A. Chutjian, and S. Trajmar, *Phys. Rev. A* **23**, 2156 (1981).
- [61] A. Danjo, *J. Phys. B.* **21**, 3759 (1988).
- [62] M. G. P. Homem I. Iga, R. T. Sugohara I. P. Sanches, and M. T. Lee, *Rev. Sci. Instrum.* **82**, 013109 (2011).
- [63] M. A. Khakoo, K. Keuane, C. Campbell, N. Guzman, and K. Hazlett, *J. Phys. B.* **40**, 3601 (2007).
- [64] H. Silva, J. Muse, M. C. A. Lopes, and M. A. Khakoo, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 033201 (2008).
- [65] D. J. Willock, *Molecular Symmetry*, Wiley, Chinchester, 58 (2003).
- [66] T. Eicher and S. Hauptmann, *The Chemistry of Heterocycles*, Wiley-VCH Weinheim, 52 (2009)
- [67] H. Cho and Y.S. Park, *Jour. Of the Korean Phys. Soc.*, **55**, 459 (2009).
- [68] H. Kato, M. C. Garcia, T. Asahina, M. Hoshino, C. Makochekanwa, H. Tanaka, F. Blanco and G. García, *Phys. Rev A* **79**, 062703 (2009).
- [69] NIST chemWebBook (<http://webbook.nist.gov>).
- [70] Y. Kawashima, T. Usami, N. Ohashi, R. D. Suenram, J. T. Hougen and E. Hirota, *Acc Chem Res.* **39**, 216 (2006).
- [71] G. G. Almeida and J. M.M. Cordeiro, *J. Braz. Chem. Soc.* **22** 2178 (2011).
- [72] H. Cho, Y.S. Park, E. A. Castro, G. L. C. deSouza, I. Iga, L.E. Machado, L. M. Brescansin and M. T. Lee, *J. Phys. B.* **41**, 045203 (2008).
- [73] I. Iga, M.-T. Lee, M. G. P. Homem, L. E. Machado, and L. M. Brescansin, *Phys. Rev. A*, **61**, 022708 (2000)
- [74] COST Action MP1002, Nanoscale insights into Ion Beam Cancer Therapy (Nano-IBCT); [<http://fias.uni-frankfurt.de/nanoibct/overview/>].

7. Prilog – Spisak radova kandidata

1. Radovi u međunarodnim časopisima

P1. J. B. Maljković, F. Blanco, R. Čurik, G. García, B. P. Marinković, and A. R. Milosavljević,

“Absolute cross sections for electron scattering from furan”,

J. Chem. Phys. **137** 064312 (2012) [10 pages].

[DOI: 10.1063/1.4742759](https://doi.org/10.1063/1.4742759)

P2. J. B. Maljković, F. Blanco, G. García, B. P. Marinković, and A. R. Milosavljević,

“Absolute cross sections for elastic electron scattering from methylformamide”,

Phys. Rev. A **85**, 042723 (2012) [8 pages].

[DOI: 10.1103/PhysRevA.85.042723](https://doi.org/10.1103/PhysRevA.85.042723)

P3. J. B. Maljković, F. Blanco, G. García, B. P. Marinković, and A. R. Milosavljević,

“Elastic electron scattering from formamide molecule”,

Nucl. Instrum. Meth. B. **279** 124-127 (2012).

Special issue: Proceedings of the *Fifth International Conference on Elementary Processes in Atomic Systems*, Belgrade, Serbia, 21-25 June 2011, Edited by Bratislav Marinković and Károly Tőkési.

[doi:10.1016/j.nimb.2011.10.029](https://doi.org/10.1016/j.nimb.2011.10.029)

P4. J. B. Maljković, A. R. Milosavljević, F. Blanco, D. Šević, G. García, and B. P. Marinković,

“Absolute differential cross sections for elastic scattering of electrons from pyrimidine”,

Phys. Rev. A **79**, 052706 (2009) [7 pages].

[DOI: 10.1103/PhysRevA.79.052706](https://doi.org/10.1103/PhysRevA.79.052706)

P5. A. R. Milosavljević, F. Blanco, J. B. Maljković, D. Šević, G. García, and B. P. Marinković,

“Absolute cross sections for elastic electron scattering from 3-hydroxytetrahydrofuran”,

New Jour. Phys. **10** 103005 (2008) [19 pages].

[doi: 10.1088/1367-2630/10/10/103005](https://doi.org/10.1088/1367-2630/10/10/103005)

P6. B. P. Marinković, A. R. Milosavljević, J. B. Maljković, D. Šević, B. A. Petruševski, D. Pavlović, D. M. Filipović, M. Terzić and V. Pejčev,

“Optical and Electron Spectrometry of Molecules of Biological Interest”,

Acta Physica Polonica A **112**(5) 1143-1148 (2007).

Proceedings of the International School and Conference on Optics and Optical Materials, ISCOM07, September 3-7, 2007, Belgrade, Serbia. ISSN: 0001-673X

2. Međunarodne konferencije

[CI1.](#) J. B. Maljković, F. Blanco, G. García, B. P. Marinković and A. R. Milosavljević,

“Relative differential cross sections for elastic electron scattering by furan”,

Proc. XXI European Conf. on the Atomic and Molecular Physics of Ionized Gases (XXI ESCAMPIG), 10 – 14 July 2010, Viana do Castelo, Portugal, European Conference Abstracts Vol. Editors:, ISBN:, Poster contribution P2.1.4.

CI2. A. R. Milosavljević, F. Blanco, J. B. Maljković, G. García, B. P. Marinković,

“Absolute cross sections for electron interaction with molecules representing sub-units of biopolymers”,

The 1st Nano-IBCT Conference on Radiation Damage of Biomolecular Systems: Nano-scale insights into Ion Beam Cancer Therapy, 2 - 6 Oct. 2011, Caen, France, Poster presentation

CI3. J. B. Maljković, F. Blanco, G. García, B. P. Marinković, A. R. Milosavljević,

“Elastic electron scattering from formamide molecule”,

Proc. 5th Conference on Elementary Processes in Atomic Systems (CEPAS2011) and the 2nd National Conference on Electronic, Atomic, Molecular and Photonic Physics (CEAMPP2011), 21st – 25th June 2011, Belgrade, Serbia, Contributed Papers & Abstracts of Invited Lectures, Editors: Aleksandar R. Milosavljević, Saša Dujko and Bratislav P. Marinković, Abstract of Poster Contributions p.69.

ISBN: 978-86-82441-32-8

Acknowledgements: MES Serbia (# 171020), Spanish MCIP (#FIS2009-10245), COST ECCL and COST nano-IBCT.

CI4. Aleksandar R. Milosavljević, Jelena B. Maljković, Dragutin Šević, Iztok Čadež and Bratislav P. Marinković,

“Measurement of kinetic energy distribution of positive ions from electron induced dissociation of pyrimidine molecule”,

Proc. 25th Summer School and International Symposium on Physics of Ionized Gases SPIG’2010, 30th Aug – 4th Sept. 2010, Donji Milanovac, Serbia, Book of Contributed Papers and Abstracts of Invited Lectures, Topical Invited Lectures and Progress Reports, editors: L. Č. Popović and M. M. Kuraica, ISBN 978-86-80019-37-6,

Publ. Astron. Obs. Belgrade No. 89, July 2010, ISSN: 0373-3742 pp. 37 – 40.

CI5. Jelena B. Maljković, Aleksandar R. Milosavljević, Zoran Pešić, F. Blanco, G. García, Dragutin Šević and Bratislav P. Marinković,

“Absolute differential cross section for elastic electron scattering from halothane at 100eV

Proc. 25th Summer School and International Symposium on Physics of Ionized Gases SPIG’2010, 30th Aug – 4th Sept. 2010, Donji Milanovac, Serbia, Book of Contributed Papers and Abstracts of Invited Lectures, Topical Invited Lectures and Progress Reports, editors: L. Č. Popović and M. M. Kuraica, ISBN 978-86-80019-37-6,

Publ. Astron. Obs. Belgrade No. 89, July 2010, ISSN: 0373-3742 pp. 33 – 36.

[CI6](#). A. R. Milosavljević, J. B. Maljković, D. Šević and B. P. Marinković,

“Electron interaction with biologically relevant molecules in gaseous phase”,

Research Conference, ESF-FWF Conference in Partnership with LFUI, “*Chemical Control with Electrons and Photons*”, Chairs: P. Swiderek and N. J. Mason, 22-27 November, 2008, Obergurgl, Austria, Poster Abstracts 30.

[CI7](#). A. R. Milosavljević, P. Limão-Vieira, F. Ferreira da Silva, D. Almeida, R. Antunes, Y. Nunes, J. B. Maljković, D. Šević, N. J. Mason, and B. P. Marinković,

“Electronic excitation of pyrimidine studied by VUV photoabsorption and electron energy loss

spectroscopy methods”,

Proc. CMP 2008, Control of Molecular Processes Induced by Electrons and Photons: Experiments and Interpretations – A Congress in Honour of Prof. Hotop, Lincei Academy, Palazzo Corsini, Rome, 2 – 4 October 2008, Ed. F. A. Gianturco, Contributed Posters, p.33.

[CI8](#). J. Maljković, A. R. Milosavljević, D. Šević and B. P. Marinković,

“Relative angle-differential cross sections for elastic electron scattering from pyrimidine”,

Proc. 24th Summer School and International Symposium on Physics of Ionized Gases – SPIG’2008, Contributed Papers and Abstracts of Invited Lectures, Topical Invited Lectures and Progress Reports, 25 – 29 August 2008, Novi Sad, Serbia, Eds. G. Malović, L. Č. Popović and M. S. Dimitrijević (Belgrade, Astronomical Observatory) Publ. Astron. Obs. Belgrade, No. 84, July 2008, Contributed Paper, pp. 45 – 48.

[CI9](#). B. P. Marinković, A. R. Milosavljević, J. Maljković, D. Šević, B. Petrušev, D. Pavlović, D. M. Filipović, M. Terzić and V. Pejčev,

“Optical and electron spectrometry of molecules of biological interest”,

Proc. International School and Conference on Optics and Optical Materials (ISCOM), Belgrade, September 3-7, 2007. Contributed paper, Poster session - Tuesday - Bio-optics TU_41, p.75.

3. Nacionalne konferencije

CN1. J. B. Maljković, A. R. Milosavljević, F. Blanco, D. Šević, G. García and B. P. Marinković,

“Relative Angle-Differential Cross Sections for Elastic Scattering of Electrons from 3-hydroxy-tetrahydrofuran Molecule”,

in Proc. 1st National Conference on Electronic, Atomic, Molecular and Photonic Physics, 15-18 May 2008, Zaječar, Serbia, Book of Contributed Papers and Abstracts of Invited Lectures and Progress Reports, Eds. A. R. Milosavljević, D. Šević and B. P. Marinković, (Institute of Physics, Belgrade 2008) ISBN: 978-86-82441-22-9, Contributed Paper, pp.37-

8. Biografija

Jelena (Božidara) Maljković je rođena u Travniku (Bosna i Hercegovina) 24. aprila 1977. godine. Fizički fakultet – smer Teorijska i eksperimentalna fizika je završila 2006. godine na Univerzitetu u Beogradu sa srednjom ocenom 8,82. Master studije je upisala 2006. godine na Fizičkom fakultetu Univerziteta u Beogradu i završila 2007. godine sa prosečnom ocenom 10,00. Doktorske studije je upisala 2007. godine na Fizičkom fakultetu Univerziteta u Beogradu – smer Eksperimentalna fizika atoma i molekula i završila sa srednjom ocenom 10,00.

Jelena Maljković je dobitnik Norveške stipendije 2001. godine. U radnom odnosu na Institutu za fiziku Univerziteta u Beogradu je od juna 2008. godine u zvanju istraživač saradnik. Učestvovala je takođe na nekoliko bilateralnih naučnih projekata (Srbija-Slovenija 2008-2009; Srbija-Slovačka 2010-2011; Srbija-Francuska 2012-2013). U okviru ovih projekata, Jelena Maljković je značajno proširila svoje znanje i iskustvo tokom naučnih poseta Institutu „Jožef Stefan“ u Ljubljani, „Comenius“ Univerzitetu u Bratislavi i SOLEIL sinhrotronu pored Pariza.